

Design, Synthese und Charakterisierung
von nicht-porphyrinbasierten LD-CISSL-Komplexen für
die Spinschaltung in Lösung

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

vorgelegt von

Kim Daniela Fischer

Kiel 2023

Erster Gutachter: Prof. Dr. Felix Tuczek

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der mündlichen Prüfung: 12.07.2023

Zum Druck genehmigt: 12.07.2023

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Felix Tuczek
in der Zeit von November 2015 bis Dezember 2022
im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 677
„Funktion durch Schalten“
am Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
angefertigt.

Für meine Familie

„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.“

Justus von Liebig

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tuczek für die Möglichkeit bedanken, in diesem spannenden und fordernden Forschungsbereich arbeiten zu können. Vielen Dank für Ihr Vertrauen, Ihre Betreuung sowie die fachlichen Diskussionen; ich habe sehr viel in den letzten Jahren lernen können und nehme vieles für meinen zukünftigen Weg mit.

Mein nächster Dank gilt Prof. Dr. Christian Näther für das Lösen der Kristallstrukturen sowie für Ihre hilfreichen Tipps und für die fachliche Beratung bei diesen.

Dr. Jan Krahmer danke ich herzlich für die Aufnahmen der zahlreichen NMR-Spektren. Vor allem werde ich Dir aber ewig dankbar für die unfassbar vielen EVANS-NMR-Messungen, Deine Mühen und Deinen Input bei diesen sein! Auch danke ich Dir für die Unterstützung und die vielen Gespräche abseits der Forschung!

Ebenfalls danke ich Helga Ofterdinger für die Aufnahme vieler NMR-Spektren. Stephanie Pehlke und Jacqueline Pick möchte ich für die vielen IR-, Raman- und UV/Vis-Messungen sowie die unzähligen Elementar- und Halogenidanalysen und vor allem die durchgehend tolle Atmosphäre in der Spektro danken. Inke Jeß danke ich für das Messen der Einkristallstrukturanalysen und der spektroskopischen Abteilung der Organischen Chemie für die Aufnahme zahlreicher NMR- sowie Massenspektren.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Praktikant/-innen sowie Bachelorstudent/-innen Jonas Ströh, Küpra Yildiz, Bastian Fischer, Jenny Möller, Manh Linh Nguyen und Madita Wehling für die großartige Unterstützung, die tollen Ergebnisse sowie die schöne gemeinsame Zeit!

Den fleißigen Korrekturlesern dieser Arbeit sei an dieser Stelle ebenfalls für Ihre Mühen und Zeit und die sehr unterhaltsame Korrekturart gedankt. Danke Torben Adam, Man Linh Nguyen, Clara Trommer, Küpra Yildiz und Mama!

Dem gesamten Arbeitskreis Tuczek möchte ich für die ganzen Jahre danken! Ich bin immer so glücklich darüber gewesen, dass wir einen Arbeitskreis mit so viel Zusammenhalt und gegenseitiger Unterstützung haben. Danke Euch allen für die vielen fachlichen und nicht-fachlichen Diskussionen, Arbeitskreisausflüge, Werwolf-Nächte, ganz wunderbare Kaffee- und Mittagspausen sowie private Unternehmungen! Ein großer Dank geht an dieser Stelle an Kuwe Clausen, Dr. Tobias Engesser, Jan Grunwald, Günni Koch, Dr. Sascha Ossinger, Dr. Rebecca Schneider und Clara Trommer, die immer ein offenes Ohr für mich hatten und auch fachlich viel beraten haben. Insbesondere danke ich aber dem Labor 117 für die unbeschreiblich tolle Arbeitsatmosphäre: Danke Dr. Hannah Brandenburg und Dr. Michaela Klaß für die Anfangszeit! Danke, danke, danke Tammy Bialas-Rapp und Leonie Fitschen für

die Zusammenarbeit, die gegenseitige Unterstützung, den ganzen Spaß und vor allem für Eure Freundschaften! Und Tammy, wir wissen beide, was die Sonnenkinder jetzt machen! Danke aber auch an das jetzige Labor 117 mit Torben Adam, Manh Linh Nguyen und Küpra Yildiz für Eure Unterstützung (vor allem mit 100 kg Schoki) und Euren unvergleichlichen Humor!

Ganz besonders danke ich meinen Freunden Becky, Franzi, Leonie, Lisa, Melanie, Pia, Rebecca und Tammy für all die Unterstützung und auch ganz viel wunderbare Ablenkungen! Ihr zeigt mir immer wieder, wie wertvoll Freundschaften sind!

Mein größter Dank gilt meiner Familie, für die ich kaum in Worte fassen kann, was sie mir bedeutet. Danke, dass ihr mich immer bei allem unterstützt und begleitet! Danke Marius, dass Du immer so sehr an mich glaubst und für mich da bist: Du bist der Beste und ich freue mich auf die nächsten 300 Jahre zusammen!

Kurzzusammenfassung

Lichtgetriebene Spinschaltmechanismen bieten ein breites Anwendungsspektrum, da der Spinzustandswechsel eines Systems mit möglichen optischen, magnetischen sowie elektronischen Änderungen einhergeht und die Verwendung von Licht eine hohe Orts- und Zeitauflösung aufweist. So kann bei dem LD-CISSL-Effekt (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching) zwischen zwei Spinzuständen geschaltet werden, indem ein photoschaltbarer Ligand lichtinduziert koordiniert bzw. dekoordiniert und dadurch die Komplexgeometrie reversibel verändert werden kann. Das bisher einzige bekannte, vollständig schaltbare LD-CISSL-System stellt der sogenannte *Record Player* von HERGES *et al.* dar, bei dem zwischen einem diamagnetischen, quadratisch-planaren und paramagnetischen, quadratisch-pyramidalen Nickel-Porphyrin-Komplex geschaltet werden kann.

In der vorliegenden Dissertation sollten neue, nicht-porphyrinbasierte LD-CISSL-Systeme synthetisiert, charakterisiert und hinsichtlich der lichtgetriebenen Spinschaltung in Lösung untersucht werden. Neben Nickel(II) sollte auch Eisen(II) als Metallion verwendet und so das erste Eisen(II)-LD-CISSL-System generiert werden. Auf Grundlage vorangegangener Arbeiten sollte im Fall des Eisen(II)-LD-CISSL-Systems ein tridentater Ligand, substituiert mit einem Azopyridin als photoschaltbare Einheit, eingesetzt und die Komplexgeometrie durch einen bidentaten Coliganden vervollständigt werden. Für die Evaluierung des Coliganden sollten zusätzlich DFT-Rechnungen durchgeführt werden. Um vorab die Bindungsaffinität zu axialen Liganden und die Fähigkeit zur Spinschaltung zu untersuchen, sollten analoge Eisen(II)-Trident-Systeme ohne photoschaltbare Einheit hergestellt werden. Für ein solches CISSL-System (Coordination-Induced Spin State Switching) wurde der literaturbekannte Ligand Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin als tridentater Ligand verwendet und mit 2,2'-Bipyridin (bipy), Acetylacetonat (acac), 2,2'-Bisimidazol (bim), 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (xbim) und Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (bmik) fünf verschiedene bidentate Coliganden evaluiert. Während die anderen vier Systeme entweder synthetisch nicht zugänglich waren (bipy und acac) oder keinen CISSL-Effekt aufwiesen (bim und xbim), konnte der Eisen(II)-bmik-Komplex erfolgreich hergestellt und mittels UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie ein CISSL-Effekt nachgewiesen werden. Für das entsprechende Eisen(II)-bmik-LD-CISSL-System wurde zunächst $[N,N\text{-Bis}(2\text{-pyridylmethyl})]\text{-}3\text{-}(3\text{-pyridylazo})\text{benzylamin}$ (Azpy-Trident) als neuer photoschaltbarer Ligand synthetisiert und die Photoschaltbarkeit erfolgreich UV/Vis- und NMR-spektroskopisch untersucht. Der Eisen(II)-bmik-LD-CISSL-Komplex konnte schließlich generiert und ein LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden. Mithilfe der UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie konnte dabei gezeigt werden, dass es sich nicht um einen intramolekularen, sondern einen intermolekularen LD-CISSL-Effekt handelt. Mit dem Trident-bmik- und dem Azpy-Trident-bmik-Komplex konnten erfolgreich zwei neue Eisen(II)-Komplexe für die chemische und lichtgetriebene, koordinationsinduzierte Spinschaltung in Lösung entwickelt werden.

Im Fall des Nickel(II)-LD-CISSL-Systems sollte der Nickel-Salpn-Komplex mit schaltbarer Azogruppe, der von HANNAH BRANDENBURG entwickelt wurde, in Zusammenarbeit mit TAMMY BIALAS-RAPP und LEONIE FITSCHEN reproduziert und hinsichtlich des LD-CISSL-Effekts untersucht werden. Die 13-stufige Syntheseroute konnte zwar in mehreren Schritten erfolgreich optimiert werden, es zeigte sich allerdings, dass eine Umlagerungsreaktion stattfindet und dadurch anstelle des Salpn- ein Salen-Grundgerüst erhalten wird. Da dies erst am Ende der vorliegenden Arbeit anhand einer Kristallstruktur festgestellt wurde, ist der Nickel-Komplex bereits bezüglich der Spinschaltung in Lösung untersucht worden. Da kein LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden konnte, sind mithilfe von DFT-Rechnungen und auf Grundlage der CISSL-Systeme von HANNAH BRANDENBURG die drei substituierten Komplexe Nickel-SalpnCF₃, Nickel-SalpnBuCF₃ und Nickel-SalpnDitBu entwickelt worden. Auch diese Komplexe wiesen keinen LD-CISSL-Effekt auf und es ist vermutet worden, dass auch hier eine falsche Verknüpfung des Ligandengrundgerüsts vorliegt. Anhand weiterer DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass das sich synthetisch bildende Ligandengrundgerüst energetisch ungünstig für eine intramolekulare Bindung der photoschaltbaren Einheit ist und somit kein LD-CISSL-Effekt bei den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Nickel-Systemen möglich ist. Bei allen vier Komplexen konnte allerdings mittels UV/Vis- sowie EVANS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen eine koordinationsinduzierte Spinschaltung (CISSL-Effekt) nachgewiesen werden.

Abstract

Light induced spin switching mechanisms offer a wide range of applications, since the spin state change of a system is accompanied by possible optical, magnetic as well as electronic changes, and the use of light has a high spatial and temporal resolution. For example, the LD-CISSL effect (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching) allows switching between two spin states by light-induced coordination or decoordination of a photoswitchable ligand, thereby reversibly changing the complex geometry. The only fully switchable LD-CISSL system known to date is the so-called *record player* by HERGES *et al.* in which it is possible to switch between a diamagnetic, square-planar and a paramagnetic, square-pyramidal nickel-porphyrin complex.

In the present dissertation, new non-porphyrin-based LD-CISSL systems were to be synthesized, characterized and investigated with respect to the light-driven spin switching in solution. In addition to nickel(II), iron(II) was also to be used as a metal ion, thus generating the first iron(II) LD-CISSL system. Based on previous work, in the case of the iron(II) system, a tridentate ligand substituted with an azopyridine as a photoswitchable unit should be used and the complex geometry should be completed by a bidentate coligand. For the selection of the coligand, additional DFT calculations should be performed. In order to investigate in advance the binding affinity to axial ligands and the spin switching ability, analogous iron(II) trident systems without photoswitchable unit should be prepared. For such a CISSL system (Coordination-Induced Spin State Switching), the literature known ligand bis(2-pyridylmethyl)benzylamine was used as a tridentate ligand. With 2,2'-bipyridine (bipy,) acetylacetone (acac), 2,2'-bisimidazole (bim), 1,1'-(a,a'-o-xylyl)-2,2'-bisimidazole (xbim), and bis(1-methyl-2-imidazolyl)ketone (bmik), five different bidentate coligands were evaluated. While the other four systems were either synthetically inaccessible (bipy and acac) or exhibited no CISSL effect (bim and xbim), the iron(II)-bmik complex was successfully prepared and a CISSL effect was detected by UV/Vis and EVANS NMR spectroscopy. For the corresponding iron(II)-bmik LD-CISSL system, [N,N'-bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamine (azpy-trident) was first synthesized as a new photoswitchable ligand and the photoswitchability was successfully investigated by UV/Vis and NMR spectroscopy. The iron(II)-azpy-trident-bmik complex was finally generated and a LD-CISSL effect was demonstrated. With the help of UV/Vis as well as EVANS NMR spectroscopy, it was evidenced that this is not an intramolecular but an intermolecular LD-CISSL effect. With the trident-bmik and the azpy-trident-bmik complexes, two new iron(II) complexes for chemical and light-driven coordination-induced spin switching in solution could be successfully developed.

In the case of the nickel(II) LD-CISSL system, the Nickel-Salpn complex with the switchable azo group developed by HANNAH BRANDENBURG was to be reproduced in collaboration with TAMMY BIALAS-RAPP and LEONIE FITSCHEN and investigated for the LD-CISSL effect. Although the 13-step synthetic route was successfully optimized in several steps, it was found that a rearrangement reaction occurs and thus a salen backbone is obtained instead of the salpn backbone. Since this was not determined until the end of the present work based on a crystal structure, the nickel complex was already examined for the spin switching in solution. Because no LD-CISSL effect could be detected, the three substituted complexes Nickel-SalpnCF₃, Nickel-Salpn*t*BuCF₃ and Nickel-Salpn*D*iB_u were developed using DFT calculations and following the CISSL systems of HANNAH BRANDENBURG. These complexes also showed no LD-CISSL effect, and it was suspected that the incorrect binding of the ligand backbone was also present. Based on further DFT calculations, it was proven that the synthetically forming ligand backbone is energetically unfavorable for the intramolecular binding of the photoswitchable unit, and thus no LD-CISSL effect is possible for the nickel systems obtained in the present work. However, a CISSL-effect was detected for all four complexes by UV/Vis and EVANS NMR spectroscopic studies.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Wissenschaftlicher Hintergrund.....	3
2.1 Spinschaltung	3
2.1.1 Allgemeines	3
2.1.2 Thermischer Spin-Crossover.....	4
2.2 Photochrome Verbindungen.....	8
2.2.1 Photoisomerisierung mittels Ringöffnung und Ringschluss	9
2.2.2 <i>cis-/trans</i> -Isomerisierung	10
2.3 Mechanismen zur lichtinduzierten Spinschaltung	15
2.3.1 Light-Induced Excited Spin State Trapping.....	16
2.3.2 Ligand-Driven Light-Induced Spin Change.....	17
2.3.3 Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching	21
3 Motivation und Zielsetzung	25
3.1 Eisen(II)-CISSS-System mit tridentatem Grundgerüst.....	26
3.2 Eisen(II)-LD-CISSL-System mit tridentatem Grundgerüst.....	27
3.3 Nickel(II)-LD-CISSL-System mit tetridentatem Grundgerüst.....	28
4 Entwicklung eines Eisen(II)-CISSS-Systems mit tridentatem Grundgerüst	31
4.1 Fe(II)-CISSS-System mit 2,2'-Bipyridin als bidentater Coligand	34
4.1.1 Quantenchemische Berechnungen	35
4.1.2 Synthese des Trident-Liganden	38
4.1.3 Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit bipy als bidentater Coligand.....	38
4.1.4 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung	47
4.1.5 Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit bipy als bidentater Coligand	52
4.2 Fe(II)-CISSS-System mit Acetylacetonat als bidentater Coligand	53
4.2.1 Quantenchemische Berechnungen	54
4.2.2 Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit acac als bidentater Coligand	56

4.2.3	Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit acac als bidentater Coligand	59
4.3	Fe(II)-CISSS-Systeme mit 2,2'-Bisimidazol als bidentater Coligand.....	59
4.3.1	Quantenchemische Berechnungen	60
4.3.2	Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit bim als bidentater Coligand.....	63
4.3.3	Untersuchung der Spinschaltung in Lösung	69
4.3.4	Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit bim als bidentater Coligand	75
4.4	Fe(II)-CISSS-Systeme mit 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol als bidentater Coligand ...	76
4.4.1	Quantenchemische Berechnungen	77
4.4.2	Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit xbim als bidentater Coligand	79
4.4.3	Untersuchung der Spinschaltung in Lösung	83
4.4.4	Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit xbim als bidentater Coligand.....	86
4.5	Fe(II)-CISSS-Systeme mit Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton als bidentater Coligand.....	87
4.5.1	Quantenchemische Berechnungen	88
4.5.2	Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit bmik als bidentater Coligand	90
4.5.3	Synthese des Zn(II)-Komplexes mit bmik als bidentater Coligand	93
4.5.4	Untersuchung der Spinschaltung in Lösung	97
4.5.5	Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit bmik als bidentater Coligand.....	103
5	Entwicklung eines Eisen(II)-LD-CISSL-Systems mit tridentatem Grundgerüst.....	105
5.1	Quantenchemische Berechnungen	107
5.2	Entwicklung eines photoschaltbaren Liganden.....	113
5.2.1	Synthese des Trident-Azpy-Liganden	113
5.2.2	Untersuchung der Schaltbarkeit des Trident-Azpy-Liganden.....	119
5.3	Fe(II)-LD-CISSL-System mit 2,2'-Bipyridin als bidentater Coligand	124
5.4	Fe(II)-LD-CISSL-System mit Acetylacetonat als bidentater Coligand.....	128
5.4.1	Synthese des Fe(II)-LD-CISSL-Systems mit acac als bidentater Coligand	129
5.4.2	Untersuchung der Spinschaltung in Lösung	130
5.4.3	Zusammenfassung Fe(II)-LD-CISSL-System mit acac als bidentater Coligand .	135
5.5	Fe(II)-LD-CISSL-System mit Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton als bidentater Coligand	137

5.5.1	Chemically and Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (CISSS) of a nonheme-iron complex.....	138
5.5.2	Nachweis eines intermolekularen LD-CISSL-Effekts.....	152
5.5.3	Zusammenfassung Fe(II)-LD-CISSL-System mit bmik als bidentater Coligand	166
6	Entwicklung eines Nickel(II)-LD-CISSL-Systems mit tetridentatem Grundgerüst.....	169
6.1	Zusammenfassung der vorangegangen Forschungsarbeit.....	171
6.2	Synthese des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes	175
6.3	Untersuchung der Spinschaltung in Lösung des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes ...	189
6.3.1	UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts	189
6.3.2	EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts	192
6.4	Entwicklung neuer Nickel-Skorpion-Komplexe	195
6.4.1	Quantenchemische Berechnungen	197
6.4.2	Synthesen neuer Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexe	203
6.4.3	Untersuchung der Spinschaltung in Lösung	217
6.5	Kristallstruktur des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes	226
7	Zusammenfassung und Ausblick	233
7.1	Entwicklung neuer Eisen(II)-Komplexe für die Spinschaltung in Lösung	233
7.2	Entwicklung neuer Nickel(II)-Komplexe für die Spinschaltung in Lösung	238
8	Experimenteller Teil	241
8.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	241
8.2	Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien	241
8.3	Geräte und Methoden	242
8.3.1	NMR-Spektroskopie	242
8.3.2	UV/Vis-Spektroskopie.....	242
8.3.3	Schwingungsspektroskopie	242
8.3.4	Massenspektrometrie	243
8.3.5	Elementaranalysen.....	243
8.3.6	Chromatographie	243
8.3.7	Einkristallstrukturanalyse	244

8.3.8 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen.....	244
8.4 Ligandensynthesen.....	245
8.4.1 Synthese von Bis(2-pyridylmethyl)amin (18) ^[169]	245
8.4.2 Synthese von Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (3) ^[169]	246
8.4.3 Synthese von 3-Nitrosobenzoesäure (30) ^[192]	247
8.4.4 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoësäure (32) ^[193]	248
8.4.5 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoësäuremethylester (33) ^[194]	249
8.4.6 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (34) ^[206]	250
8.4.7 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid (35) ^[193]	252
8.4.8 Synthese von [N,N-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (4).....	253
8.4.9 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (43) ^[149]	254
8.4.10 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (44)	255
8.4.11 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthioacetat (52) ^[210]	258
8.4.12 Synthese von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino]-2-propanol (46) ^[149,214,215]	259
8.4.13 Synthese von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-p-toluol-sulfonat (47) ^[149,215]	260
8.4.14 Synthese von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (48)	261
8.4.15 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (49) ^[149]	263
8.4.16 Synthese von N,N'-[Bis(salicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (5) ^[149]	264
8.4.17 Synthese von 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd (71) ^[149,219]	266
8.4.18 Synthese von N,N'-[Bis(5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (70) ^[203]	267
8.4.19 Synthese von 2- <i>tert</i> -Butyl-4-trifluoromethylphenol (74) ^[149,220]	269
8.4.20 Synthese von 3- <i>tert</i> -Butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (73) ^[149,219]	270
8.4.21 Synthese von N,N'-[Bis(3- <i>tert</i> -butyl-5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (72) ^[204]	271
8.4.22 Synthese von 3,5-Di- <i>tert</i> -butylsalicylaldehyd (76) ^[204,221]	273

8.4.23 Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (75) ^[204]	274
8.5 Komplexsynthesen	277
8.5.1 Synthese von [Fe(trident)Cl ₂] (20)	277
8.5.2 Synthese von [Fe(trident)(bipy)Cl ₂] (6).....	278
8.5.3 Synthese von [Fe(trident)(bim)][PF ₆] ₂ (10) ^[183,184]	279
8.5.4 Synthese von [Fe(trident)(bim)][BPh ₄] ₂ (10) ^[183,184]	280
8.5.5 Synthese von [Fe(trident)(bmik)][ClO ₄] ₂ (14) ^[186]	281
8.5.6 Synthese von [Zn(trident)(bmik)][BF ₄] ₂ (22).....	282
8.5.7 Synthese von [Fe(azpy-trident)(bipy)][BPh ₄] ₂ (23)	283
8.5.8 Synthese von [Fe(azpy-trident)(acac)]ClO ₄ (24)	284
8.5.9 Synthese von [Fe(azpy-trident)(bmik)][ClO ₄] ₂ (27).....	285
8.5.10 Synthese von [Zn(azpy-trident)(bmik)][ClO ₄] ₂ (36)	286
8.5.11 Synthese von Nickel(II)cyclam (37) ^[197]	288
8.5.12 Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(salicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminnickel(II) (2) ^[149]	289
8.5.13 Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminnickel(II) (54) ^[203]	291
8.5.14 Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(3-tert-Butyl-5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminnickel(II) (55) ^[205]	292
8.5.15 Synthese von <i>N,N'</i> -[Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminnickel(II) (56) ^[205]	294
9 Literatur	297
Anhang.....	307
A Liste der nummerierten Moleküle	307
B DFT-Studien	321
B.1 DFT-Studien zu Eisen(II)-CISSS-Systemen.....	321
B.1.1 Enthalpieberechnungen	321
B.1.2 Berechnungen der Bindungsenthalpien.....	332

B.2 DFT-Studien zu Eisen(II)-LD-CISSL-Systemen.....	339
B.2.1 Enthalpieberechnungen	339
B.2.2 Berechnungen der Bindungenthalpien	343
B.3 DFT-Studien zu Nickel(II)-LD-CISSL-Systemen	345
C Supporting Information	353
D Spektroskopischer Anhang.....	367
D.1 NMR-spektroskopische Daten der Nickel-Salpn-Skorpion-Systeme	367
D.2 UV/Vis-spektroskopische Daten der Nickel-Salpn-Skorpion-Systeme	376
E Kristallographische Daten	383
F Publikationen	390
G Tagungsbeiträge	391
Eidesstattliche Erklärung.....	394

1 Einleitung

„Die komplexen Verbindungen der Metalle der ersten Übergangsreihe des periodischen Systems bieten betreffs der Beziehungen zwischen dem magnetischen Verhalten und der inneren Elektronen-Struktur noch immer sehr interessante Probleme.“^[1]

L. Cambi und L. Szegö, 1931

Als vor nunmehr fast 100 Jahren CAMBI *et al.* ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten an Fe(III)-Komplexen beobachteten, ebneten sie mit dem oben zitierten Satz den Weg eines Forschungsthemas, das noch heute Chemiker, Physiker und Materialwissenschaftler weltweit beschäftigt.^[1–3] Es sollten noch Jahrzehnte vergehen, bis in den 60er Jahren BAKER und BOBONICH bzw. KÖNIG und MADEJA dieses Verhalten auch an Fe(II)-Systemen entdeckten und fortan verstanden wurde, dass es sich um den Spin-Crossover handelt.^[4–7]

Spin-Crossover-, oder allgemein Spinschalt-Systeme, weisen zwei verschiedene stabile elektronische Zustände auf und durch den Einsatz externer Stimuli, wie z. B. Temperatur, Druck oder Licht kann ein Übergang zwischen diesen beiden Zuständen stattfinden.^[8] Da ein solcher Spinübergang neben elektronischen auch mit optischen oder magnetischen Änderungen einhergeht, sind solche Systeme besonders attraktiv für potentielle Anwendungen und insbesondere im Hinblick auf die immer weiter fortschreitende Miniaturisierung technischer Geräte von Vorteil.^[8–11]

So bietet die Farbänderung generell die Möglichkeit, molekulare Displays herzustellen oder solche Systeme für Temperatur- bzw. Drucksensoren zu verwenden, wenn eine optische Änderung bei einer bestimmten Temperatur oder einem bestimmten Druck einsetzt. Besonders interessant ist auch die magnetische Änderung mit Hinblick auf Datenspeichersysteme. Die Bistabilität einer Spin-Crossover-Verbindung kommt hier einem binären System gleich und gerade der Einsatz von Molekülen als Baueinheit bietet den Vorteil, dass Speicherkapazitäten immens vergrößert werden könnten und die Informationsübertragung deutlich schneller vonstattengeinge.^[10–13]

Während sich die Forschung zur Spinschaltung meistens auf den Festkörper beschränkt, rückt auch die Spinschaltung in Lösung mehr und mehr in den Fokus vieler Arbeiten.^[14] Spannende Anwendungsgebiete sind hier der Einsatz im Bereich der magnetischen Levitation^[15,16] oder als schaltbare Spinlabel für die NMR-Spektroskopie.^[17] Nicht zuletzt bieten schaltbare Komplexe in Lösung auch die Möglichkeit, als funktionales Kontrastmittel für die Magnetresonanz-

tomographie (MRT) eingesetzt zu werden.^[14,18–21] Als funktionale Kontrastmittel werden jene Kontrastmittel bezeichnet, die beispielsweise pH-, thermo-, oder bio-responsiv sind und somit den Kontrast als Reaktion auf die Umgebung variieren, wodurch sich pathologische Veränderungen noch frühzeitiger diagnostizieren lassen.^[22,23] Komplexe, die sich lichtinduziert schalten lassen, könnten als schaltbare Kontrastmittel bei minimalinvasiven, katheterbasierten Operationen eingesetzt werden, sodass der Kontrast je nach Bedarf an- und ausgeschaltet werden könnte.^[21,22]

Neben der Erforschung möglicher Anwendungen liegt der Reiz in dieser Thematik aber auch darin, Spinschaltmechanismen noch besser zu verstehen und bisher offene Fragen beantworten zu können, insbesondere in dem noch weniger erforschten Gebiet der Spinschaltung in Lösung. Denn obwohl das obige Zitat schon fast 100 Jahre alt ist, gibt es weiterhin sehr interessante Problem- und Fragestellungen in dem Forschungsbereich der Spinschaltung.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

2.1 Spinschaltung

2.1.1 Allgemeines

Wie bereits einleitend erwähnt, wird unter der Spinschaltung ein Übergang zwischen zwei verschiedenen stabilen Zuständen eines Komplexes verstanden. Dabei findet ein Spinzustandswechsel zwischen dem Low-Spin-Zustand, dem Zustand mit der maximalen Anzahl gepaarter Elektronen und dem High-Spin-Zustand, dem Zustand mit der maximalen Anzahl ungepaarter Elektronen, statt.^[8]

Ein sehr bekanntes und natürlich vorkommendes Beispiel für ein solches Spinschaltsystem stellt Hämoglobin dar, das bei Wirbeltieren für den Transport von Sauerstoff zuständig ist.^[9,24] Entscheidend ist dabei die prosthetische Gruppe Häm, ein Eisenporphyrin-Komplex, der über ein Histidin an das Protein Globin gebunden ist. Wie in Abbildung 2.1 links dargestellt, weist der Komplex als Desoxyhämoglobin zunächst eine quadratisch-pyramidalen Geometrie auf. Hier liegt Eisen als Eisen(II)-Ion im High-Spin-Zustand vor und befindet sich aufgrund der Größe etwas außerhalb des Porphyrins. Über die fünfte Koordinationsstelle ist das Histidin des Globins gebunden, während die sechste Koordinationsstelle unbesetzt ist. Durch Koordination von Sauerstoff an die freie, sechste Koordinationsstelle geht der Komplex in ein oktaedrisches System über (Oxyhämoglobin, Abbildung 2.1, rechts).^[24]

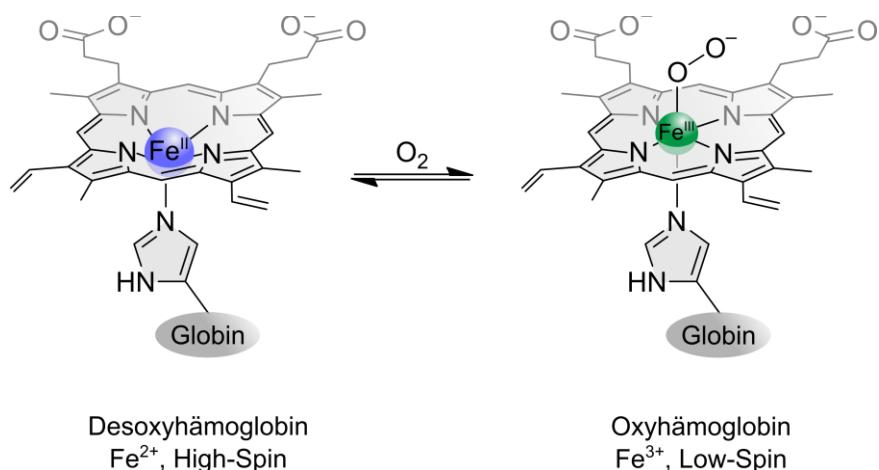


Abbildung 2.1: Dargestellt ist die reversible Bindung von Sauerstoff an Hämoglobin. Als Desoxyhämoglobin liegt ein quadratisch-pyramidaler Fe(II)-High-Spin-Komplex vor (links). Durch die Bindung von Sauerstoff entsteht Oxyhämoglobin, ein oktaedrischer Fe(III)-Low-Spin-Komplex (rechts).^[24,25]

Es zeigte sich, dass sowohl eine Oxidation als auch ein Spinübergang stattgefunden hat. Dabei bindet Sauerstoff als Superoxidanion an das Metallzentrum und Eisen liegt als Eisen(III)-Ion im

Low-Spin-Zustand vor. Aufgrund der Oxidation, des Spinwechsels und des daraus resultierenden kleineren Ionenradius liegt das Eisenion im Oxyhämoglobin nun in der Porphyrinebene. Nicht zuletzt ist dieses Zusammenspiel aus Oxidation und Spinwechsel entscheidend für die schnelle sowie reversible Bindung des Sauerstoffs und daher auch lebenswichtig für Wirbeltiere.^[25]

Damit stellt Hämoglobin ein Beispiel für eine Spinschaltung dar, bei der sich neben der Komplexgeometrie auch der Oxidationszustand des Metallions ändert. Ursprünglich ist die Spinschaltung aber zunächst nur bei Komplexen bekannt gewesen, bei denen sich nur der Spinzustand änderte, nicht aber die Koordinations- bzw. Oxidationszahl. Im Folgenden soll dieses klassisch als Spin-Crossover bezeichnete Phänomen ausführlich dargestellt und erklärt werden und anschließend weitere, erst später entdeckte Spinschaltmechanismen vorgestellt werden. Da für diese Arbeit insbesondere ein lichtgetriebener Spinschaltmechanismus von Bedeutung ist und Azopyridin-Liganden eine wichtige Rolle spielen, soll zusätzlich noch auf photochrome Verbindungen eingegangen werden.

2.1.2 Thermischer Spin-Crossover

Beim thermischen Spin-Crossover findet der Spinübergang bei einer Temperaturänderung statt und ist für oktaedrische Komplexe der ersten Übergangsmetallreihe mit einer Elektronenkonfiguration von $3d^4\text{--}3d^7$ bekannt.^[8,9,26]

Bereits in den 1930er Jahren entdeckten CAMBI *et al.* ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten an verschiedenen Eisen(III)-tris(dithiocarbamat)-Komplexen. Dabei konnten unter anderem Komplexe erhalten werden, deren magnetische Suszeptibilität temperaturabhängig ist, was damals fälschlicherweise mit verschiedenen Komplexisomeren erklärt wurde.^[1–3,26,27] Ungefähr 30 Jahre später konnten BAKER und BOBONICH an verschiedenen Eisen(II)-Phenanthrolin-Komplexen ($[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{X}_2)]$ mit $\text{X} = \text{NCS}$ bzw. NCSe) temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitäten bestimmen, erklärten dies aber noch mit antiferromagnetischen Wechselwirkungen.^[4] Erst KÖNIG und MADEJA konnten 1966 zeigen, dass es sich dabei um einen temperaturabhängigen Spinwechsel handelt und diesen auch beim analogen Eisen(II)-Bipyridin-Komplex ($[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$) nachweisen.^[5–7] Ebenfalls konnten zu dieser Zeit EWALD *et al.* sowohl einen temperatur- als auch einen druckabhängigen Spin-Crossover an dem oben genannten Eisen(III)-tris(dithiocarbamat)-System von CAMBI *et al.* demonstrieren.^[28] Die Entwicklung der Ligandenfeldtheorie, die Entdeckung des Spin-Crossovers und auch des MÖßBAUER-Effekts führten seither zu einem enormen Fortschritt in der Spin-Crossover-Forschung, sodass bis heute mehrere hunderte Spin-Crossover-Systeme entwickelt wurden.^[8,9,26,29] Dabei beruhen die

meisten Systeme auf Fe(II) als Metallion und sechs Stickstoff-Donor-Liganden, aber auch Komplexe mit Fe(III), Co(II), Ni(II), Co(III), Mn(II), Mn(III) und Cr(II) sind bekannt.^[8,9,26,30,31]

Im Folgenden soll die ligandenfeldtheoretische Betrachtung des Spin-Crossovers anhand von Fe(II) erklärt werden. Im isolierten Fe(II)-Ion liegen die fünf d-Orbitale entartet vor (Abbildung 2.2, links) und werden aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen energetisch angehoben, sobald sich Liganden kugelsymmetrisch an diese nähern (Abbildung 2.2, Mitte). Wie in Abbildung 2.2 rechts zu erkennen, spalten die d-Orbitale in einem oktaedrischen Ligandenfeld in zwei Sets auf mit der Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} . Die Liganden befinden sich dabei auf den Achsen, wodurch die d_{xy} -, d_{xz} -, d_{yz} -Orbitale, die im kartesischen Koordinatensystem zwischen den Achsen liegen, energetisch abgesenkt und als t_{2g} -Set bezeichnet werden. Das d_{z^2} - sowie das $d_{y^2-z^2}$ -Orbital, die jeweils auf den Achsen liegen und den Liganden somit am nächsten kommen, werden hingegen energetisch angehoben und als e_g -Set zusammengefasst.^[32–34]

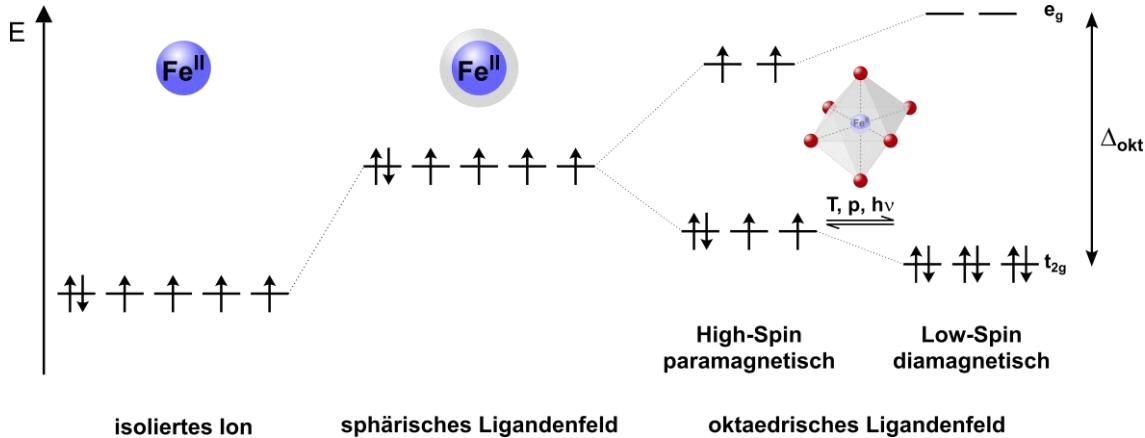
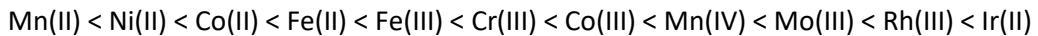


Abbildung 2.2: Energetische Aufspaltung der d-Orbitale am Beispiel von Fe(II) im isolierten Ion (links), im sphärischen Ligandenfeld (Mitte) und im oktaedrischen Ligandenfeld (rechts). In Abhängigkeit von der Ligandenfeldaufspaltung Δ ergeben sich zwei Besetzungsmöglichkeiten der Orbitale: Besetzung mit maximaler Anzahl an ungepaarten Elektronen (High-Spin-Zustand) und Besetzung mit maximaler Anzahl an gepaarten Elektronen (Low-Spin-Zustand). Bei Spin-Crossover-Komplexen ist ein Übergang zwischen diesen beiden Zuständen möglich.^[8,9,26,32–34]

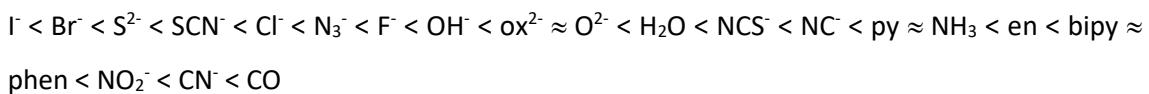
Die Besetzung der Orbitale hängt von der Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} ab, wodurch sich prinzipiell zwei Möglichkeiten der Besetzung ergeben (vgl. Abbildung 2.2, rechts). Bei einer geringen Aufspaltung werden die t_{2g} - und e_g -Orbitale mit den sechs d-Elektronen des Fe(II)-Ions so aufgefüllt, dass ein maximaler Gesamtspin von $S = 2$ erhalten wird, was als High-Spin-Zustand (HS) bezeichnet wird. Der sogenannte Low-Spin-Zustand (LS) liegt vor, wenn die Ligandenfeldaufspaltung größer als die Spinaufspaltung ist und dadurch nur die t_{2g} -Orbitale besetzt werden. Im LS-Zustand liegt dementsprechend ein Gesamtspin von $S = 0$ und somit ein diamagnetischer Fe(II)-Komplex vor, während Fe(II)-HS-Komplexe paramagnetisch sind.^[8,9,32–34]

Die Größe der Aufspaltung Δ_{okt} hängt sowohl von der Art und Oxidationsstufe des Metallions als

auch von der Art der Liganden ab. Anhand der spektrochemischen Reihe der Metalle lässt sich deren Einfluss auf die Aufspaltung abschätzen:^[32,34]



Die Ligandenfeldaufspaltung nimmt von links nach rechts zu und ist allgemein von der Größe bzw. Ladung des Metallions abhängig. Je näher die Liganden dem Metallion kommen können, desto größer ist die elektrostatische Abstoßung und desto größer letztendlich die Aufspaltung.^[32,34] So lassen sich auch die Liganden in einer spektrochemischen Reihe wiedergeben:^[32,34]



Auch hier nimmt die Ligandenfeldaufspaltung von links nach rechts zu und wird durch die Art der Bindung beeinflusst. So stehen auf der rechten Seite der spektrochemischen Reihe Liganden, die starke π -Akzeptoren sind. π -Akzeptor-Liganden nehmen Elektronendichte aus den d-Orbitalen des Metallzentrums in unbesetzte antibindende π^* -Orbitale auf, wodurch starke π -Rückbindungen ausgebildet werden können. Die Liganden links in der spektrochemischen Reihe hingegen sind π -Donoren bzw. schwache σ -Donoren. Diese übertragen Elektronendichte aus π -bzw. σ -Orbitalen auf das Metallzentrum, können aber keine Elektronendichte in antibindende π^* -Orbitale aufnehmen und dadurch keine π -Rückbindungen ausbilden.^[32,34]

Bei geeigneter Größe der Ligandenfeldaufspaltung kann mithilfe äußerer Stimuli ein Übergang zwischen dem Low-Spin- und dem High-Spin-Zustand induziert werden. Im Fall des thermischen Spin-Crossovers wird dazu eine Temperaturänderung genutzt; als weitere Stimuli kommen allgemein auch beispielsweise Druck oder Licht in Frage (Abbildung 2.2, rechts).^[8,9] Neben den beschriebenen elektronischen und magnetischen Änderungen geht der Spinübergang auch mit geometrischen Veränderungen im Komplex einher. So weisen beide Spinzustände verschiedene Metall-Ligand-Bindungsabstände r auf, wie in Abbildung 2.3 links anhand von Potentialtöpfen gezeigt.^[8,9,33] Es ist zu erkennen, dass die Potentialtöpfe sowohl vertikal als auch horizontal zueinander verschoben sind. Da im High-Spin-Zustand die antibindenden e_g -Orbitale besetzt sind, wird eine größere Metall-Ligand-Bindungslänge erhalten, weshalb der ${}^5\text{T}_{2g}$ -Potentialtopf (HS-Zustand) bei höheren r -Werten liegt als der ${}^1\text{A}_{1g}$ -Potentialtopf (LS-Zustand). Die vertikale Verschiebung, also die Verschiebung der Nullpunktsenergien $\Delta E_{\text{HS-LS}}^0$, wird hingegen stark von der Art der Liganden bzw. des Metalls beeinflusst. Liegt die Differenz der Nullpunktsenergien beider Zustände im Bereich der thermischen Energie $k_B T$, kann ein SCO stattfinden. Dabei ist der

$^1A_{1g}$ -Zustand bei tiefen Temperaturen und der $^5T_{2g}$ -Zustand bei höheren Temperaturen der thermodynamische Grundzustand. Begründen lässt sich dies damit, dass der HS-Zustand mit einer höheren Schwingungszustandsdichte und einer 15-fachen Entartung sowohl eine höhere vibronische als auch elektronische Entropie aufweist.^[8,9,33]

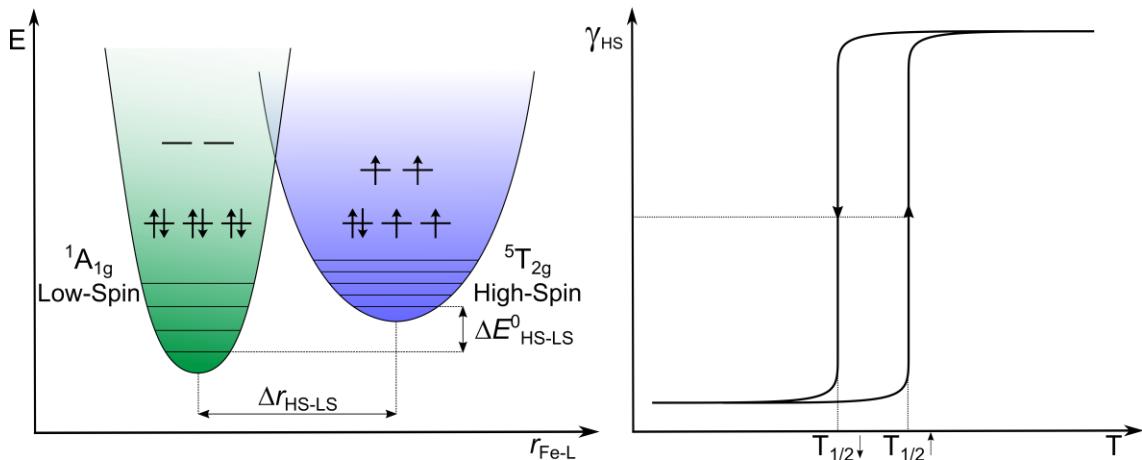


Abbildung 2.3: Links sind die Potentialöpfe für den Low-Spin- (grün) und den High-Spin-Zustand (blau) eines Fe(II)-Systems in Abhängigkeit vom Metall-Ligand-Bindungsabstand dargestellt. Rechts ist eine Spinübergangskurve in Abhängigkeit der Temperatur mit Hysterese gezeigt. Es sind zwei Übergangstemperaturen vorhanden: eine für den Spinübergang beim Abkühlen, eine für den Spinübergang beim Erwärmen.^[8,9,27,33]

Wird der HS-Anteil gegen die Temperatur aufgetragen, wie in Abbildung 2.3 rechts dargestellt, können in Abhängigkeit vom Medium und intermolekularen Wechselwirkungen verschiedene Übergangskurven erhalten werden.^[8] So verläuft ein thermischer Spinübergang in Lösung beispielsweise graduell über einen großen Temperaturbereich, da intermolekulare Wechselwirkungen in Lösung vernachlässigbar klein sind. Der Spinübergang ist hier ein molekularer Prozess und vor allem entropiegetrieben.^[9] Im Festkörper kann ein Spinübergang ebenfalls graduell verlaufen, wenn kooperative Effekte nicht oder nur sehr schwach vorhanden sind.^[8,9] Sind hingegen kooperative Effekte stärker ausgeprägt, verläuft ein Spinübergang abrupt, d.h. über einen kleinen Temperaturbereich von nur wenigen Kelvin. Vermutet wird, dass kooperative Effekte in erster Linie auf die veränderte Metall-Ligand-Bindungslänge zurückzuführen sind. Diese beträgt bei Fe(II) beim LS-HS-Übergang immerhin ca. 0.2 Å, also in etwa 10 %. Diese Volumenzunahme könnte sich auf benachbarte Komplexe im Gitter auswirken, sodass dort ebenfalls Spinübergänge induziert werden könnten. Zusätzlich werden solche kooperativen Effekte durch intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder π-π-Stacking begünstigt.^[9,27,35] Sind die kooperativen Wechselwirkungen sehr stark ausgeprägt oder findet sogar eine Phasenänderung im Kristallgitter statt, können Spinübergänge mit einer Hysterese erhalten werden (Abbildung 2.3, rechts). Hier werden zwei verschiedene Übergangstemperaturen erhalten, eine für den HS-LS-Übergang beim Abkühlen

und eine für den LS-HS-Übergang beim Erwärmen; das System weist somit eine Bistabilität auf.^[27] Wie einleitend erläutert, ist gerade diese Bistabilität wichtig für potentielle Anwendungen, wie beispielsweise als Datenspeichersysteme oder Displays.^[10–13] Dabei sind vor allem breite Hysteresen im Bereich von Raumtemperatur erstrebenswert, wobei es bis heute nur wenige Beispiele für solche Systeme gibt. Aufgrund stark erhöhter kooperativer Effekte durch kovalente Bindungen zwischen den Komplexen finden sich hier vor allem polynukleare SCO-Systeme mit 1D, 2D oder 3D-Strukturen oder auch SCO-Nanopartikel.^[11,13,36–39] Als weitere mögliche Übergangskurven sind auch unvollständige Übergänge bekannt, d.h., ein Rest-Anteil verbleibt nach dem Abkühlen im HS-Zustand oder umgekehrt nach dem Erwärmen im LS-Zustand.^[8] Schließlich gibt es noch stufenweise Übergänge, hervorgerufen durch Veränderungen der Raumgruppe und antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den HS- und LS-Komplexen. Diese können ebenfalls graduell oder abrupt verlaufen.^[8,27]

2.2 Photochrome Verbindungen

Unter Photochromie wird die lichtinduzierte reversible Umwandlung zwischen zwei Isomeren eines Moleküls verstanden, wobei diese unterschiedliche Absorptionsspektren besitzen. Eines der Isomere ist dabei das thermodynamisch stabilere und wird durch Licht einer bestimmten Wellenlänge in das andere metastabile Isomer überführt. Dieses kann entweder thermisch relaxieren (T-Typ-Photochromie) oder durch Belichtung mit Licht einer anderen Wellenlänge (P-Typ-Photochromie) wieder ins thermodynamisch stabile Isomer überführt werden.^[40,41]

Bereits 1867 berichtete FRITSCHE über die Entfärbung der eigentlich orangefarbenen Lösung von Tetracen bei Tageslicht und der anschließenden Wiederkehr der orangenen Farbe im Dunkeln. Zunächst erzeugten photochrome Verbindungen kein größeres Interesse, bis in den 1960er Jahren parallel zur Entwicklung von spektroskopischen Methoden auch die organischen Synthesen photochromer Verbindungen mehr und mehr in den Fokus vieler Forschungsarbeiten rückten. Vor allem aber stieg das Interesse seit den 1980er Jahren stark an, nachdem erste Anwendungen wie photochrome Sonnenbrillen auf den Markt kamen.^[40,41]

Heutzutage gibt es verschiedene Gruppen von photochromen Verbindungen und mögliche Einsatzgebiete finden sich beispielsweise bei Spinschaltsystemen, funktionalen Nanopartikeln sowie bei molekularen Maschinen, Motoren oder Rotoren.^[41] So wurde unter anderem BEN FERINGA 2016 mit dem Nobelpreis für die Entwicklung eines photoschaltbaren, molekularen Motors ausgezeichnet.^[42–44] Nicht zuletzt bietet gerade die Verwendung von Licht als Stimulus bei funktionalen Molekülen den Vorteil, dass es schnell sowie rückstandslos ist und eine hohe

Orts- und Zeitauflösung aufweist.^[41] Im Folgenden sollen einige photochrome Gruppen vorgestellt werden, wobei insbesondere auf Azoverbindungen detaillierter eingegangen wird, da diese photochrome Verbindungsart in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde.

2.2.1 Photoisomerisierung mittels Ringöffnung und Ringschluss

Eine Gruppe von photochromen Verbindungen stellen Ringöffnungs-/Ringschluss-Systeme dar, wie sie in Abbildung 2.4 gezeigt sind. Bei diesen Systemen finden konzertierte oder nichtkonzertierte Elektrocyclisierungen bzw. Cycloadditionsreaktionen statt.^[40] Spiropyrone (Abbildung 2.4, oben) beispielsweise isomerisieren zwischen der geschlossenen Spiro-Form und der offenen Merocyanin-Form, wobei auch eine offene Zwitterionform möglich ist. Die Rückisomerisierung erfolgt entweder mittels Belichtung oder thermisch. In der offenen Form ist das Spiropyran planarer und weist ein ausgedehnteres π -System auf, wodurch diese Form farbiger ist und sich entsprechend auch die Absorptionsspektren deutlich von der geschlossenen Form unterscheiden.^[45] Auch weisen Spiropyane in der offenen Form ein größeres Dipolmoment auf, was schon dafür genutzt wurde, katalytische Reaktionen auf Oberflächen photochemisch zu steuern.^[41,46] Darüber hinaus finden sie Verwendung in Flüssigkristallen,^[41,47–49] schaltbaren Polymeren, Biopolymeren sowie Nanopartikeln.^[45] Strukturell sehr ähnlich sind Spirooxazine und weisen daher übereinstimmende Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten auf.^[50,51]

Ein weiteres Beispiel für Ringöffnungs-/Ringschluss-Systeme stellen Diarylethene dar, bei denen die Isomerisierung nur mit geringen geometrischen, dafür aber mit großen elektronischen Änderungen einhergeht (Abbildung 2.4, Mitte).^[41] Meistens werden Heteroaryle wie das in Abbildung 2.4 Mitte gezeigte Thiophen verwendet, aber auch Furane, Indole und weitere sind möglich. Der Einsatz von Heteroarylen führt zu einer Abnahme der Aromatizität und auch zu einer Abnahme der aromatischen Stabilisierungsenergie beim Übergang von der geschlossenen zur offenen Form, verglichen mit Diarylethenen ohne Heteroarylen. Dies führt zu einer Erhöhung der thermischen Stabilität, sodass die offene Form nur durch Belichtung mit Licht einer anderen Wellenlänge zurückerhalten werden kann.^[52] Zusätzlich verläuft die Isomerisierung bei Diarylethenen schnell, ermüdungsresistent, mit hohen Ausbeuten und ist ebenfalls im Festkörper möglich.^[52,53] Aufgrund dieser Eigenschaften eignen sich diese photochromen Verbindungen für Anwendungen im optoelektronischen Bereich, der Datenspeicherung, in molekularen Schaltern oder Sensoren^[52,53] und nicht zuletzt in der Spinschaltungsforschung.^[54,55]

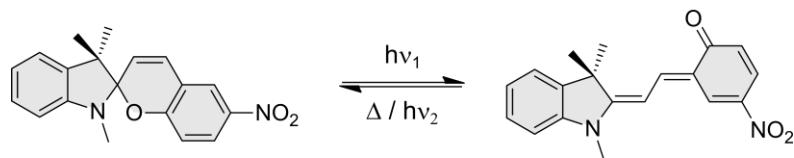
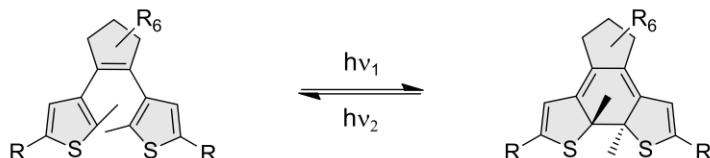
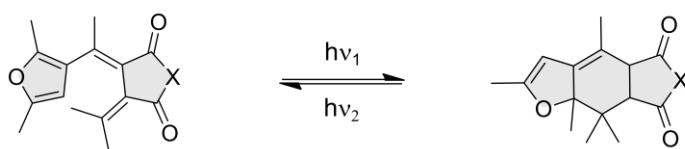
Spiropyran**Diarylethene****Fulgide und Fulgimide**Fulgide: $X = \text{O}$ Fulgimide: $X = \text{NR}$

Abbildung 2.4: Dargestellt sind verschiedene photochrome Systeme, die über einen Ringschluss bzw. eine Ringöffnung isomerisieren. Oben sind Spiropyane, in der Mitte Diarylethene und unten Fulgide bzw. Fulgimide gezeigt. Bei Spiropyran ist ebenfalls eine thermische Rückisomerisierung möglich.^[40]

Fulgide und Fulgimide (Abbildung 2.4, unten) zählen ebenfalls zu den photochromen Verbindungen, die cyclisch isomerisieren, und sind schon seit dem frühen 20. Jahrhundert bekannt. Dabei kann nur die offene *E*-Form, nicht aber das *Z*-Isomer cyclisieren. Auch hier ist die geschlossene Form thermisch stabil, sodass die offene Form nur durch Belichtung zurückerhalten werden kann.^[56,57] Da die offene Form meist komplett farblos oder nur schwach farbig ist und die geschlossene Form farbig ist, sind Fulgide und Fulgimide generell interessant als optische Schalter. Allgemein weisen sie aber eine schnellere Ermüdung im Vergleich zu anderen photochromen Verbindungen auf.^[41,56,57]

2.2.2 *cis-/trans*-Isomerisierung

Eine weitere Gruppe der photochromen Verbindungen stellen Moleküle dar, die mittels *cis-/trans*-Isomerisierung ineinander überführt werden. Ein Beispiel aus der Natur ist das in Abbildung 2.5 gezeigte 11-*cis*-Retinal, das prothetisch an Opsin gebunden ist und so das Rhodopsin bildet (Abbildung 2.5, links).^[24,40]

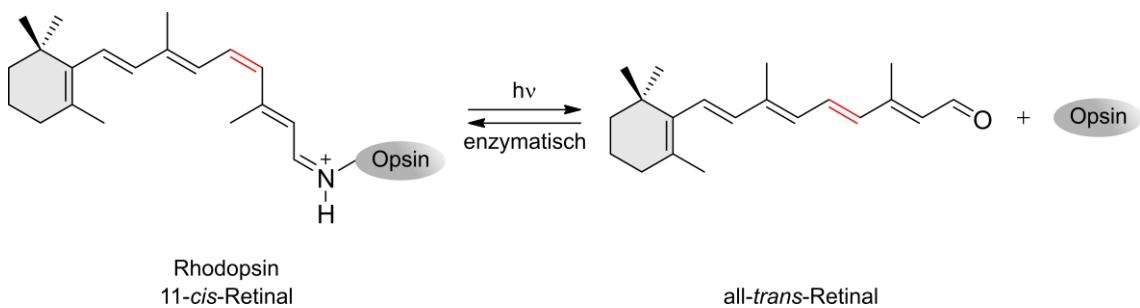


Abbildung 2.5: In der Netzhaut bildet 11-cis-Retinal gebunden an Opsin das Protein Rhodopsin, das für die Lichtwahrnehmung zuständig ist. Durch Photonenaufnahme isomerisiert es in die all-trans-Konfiguration und eine Signalübertragung ans Gehirn wird ausgelöst. Rhodopsin wird anschließend wieder enzymatisch zurückgebildet.^[24,40]

Dieses Protein kommt in der Netzhaut von Wirbeltieren vor und ist für die Lichtwahrnehmung zuständig. Durch die Aufnahme von Photonen geht das 11-cis-Retinal in die all-trans-Form (Abbildung 2.5, rechts) über, wodurch eine Reaktionskaskade ausgelöst wird, die in eine Signalübertragung von der Netzhaut ins Gehirn resultiert. Anschließend wird enzymatisch wieder das 11-cis-Retinal erhalten und an Opsin gebunden, sodass das Rhodopsin zurückerhalten wird.^[24,40]

Wichtige Vertreter photochromer Verbindungen mit cis-/trans-Isomerisierung stellen die in Abbildung 2.6 gezeigten Stilbene ($X = C$)^[58,59] und Azobenzole ($X = N$)^[40,60] dar. Das trans-Isomer liegt jeweils als thermodynamisch stabileres Isomer vor und kann durch Belichtung in das cis-Isomer überführt werden. Die Rückisomerisierung zum trans-Isomer erfolgt entweder thermisch oder durch Belichtung mit Licht einer anderen Wellenlänge.^[40,58–60]

Stilbene: $X = C$
Azobenzole: $X = N$

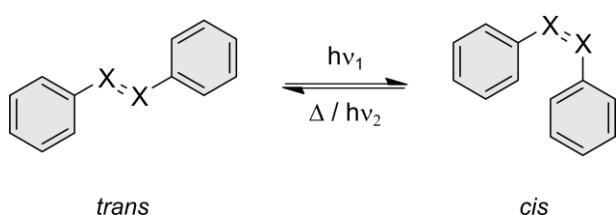


Abbildung 2.6: Gezeigt ist die Photoisomerisierung von Stilbenen^[58,59] ($X = C$) sowie von Azobenzolen ($X = N$).^[40,60] Das jeweils thermodynamisch stabile trans-Isomer geht durch Belichtung in das cis-Isomer über. Durch Bestrahlung mit Licht einer anderen Wellenlänge bzw. mittels thermischer Relaxation wird wieder das trans-Isomer erhalten.^[40,58–60]

Stilbene sind generell sehr gut als Modellsysteme geeignet, um biophysikalische Prozesse, wie die Lichtwahrnehmung oder Fluoreszenz zu erforschen. Zusätzlich sind sie aber auch vielversprechende photochrome Verbindungen für die Materialforschung und könnten Anwendung zum Beispiel im optoelektronischen Bereich finden.^{[61][62]} Einschränkend bei der Verwendung von Stilbenen kann allerdings die Ringschlussreaktion sein, die bei der

Isomerisierung als Nebenreaktion auftritt und allgemein die oben genannten Diarylethene auszeichnet. Hierbei findet, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, zunächst eine Cyclisierung statt, sodass das Dihydrophenanthren erhalten wird. Dieses ist generell instabil, sodass es auch wieder zur Ringöffnung kommen kann und entsprechend das *cis*-Isomer zurückgebildet wird. Unter geeigneten Bedingungen kann aber auch eine Oxidation bzw. Eliminierung stattfinden und als Produkt das Phenanthren erhalten werden.^[58,59,63]

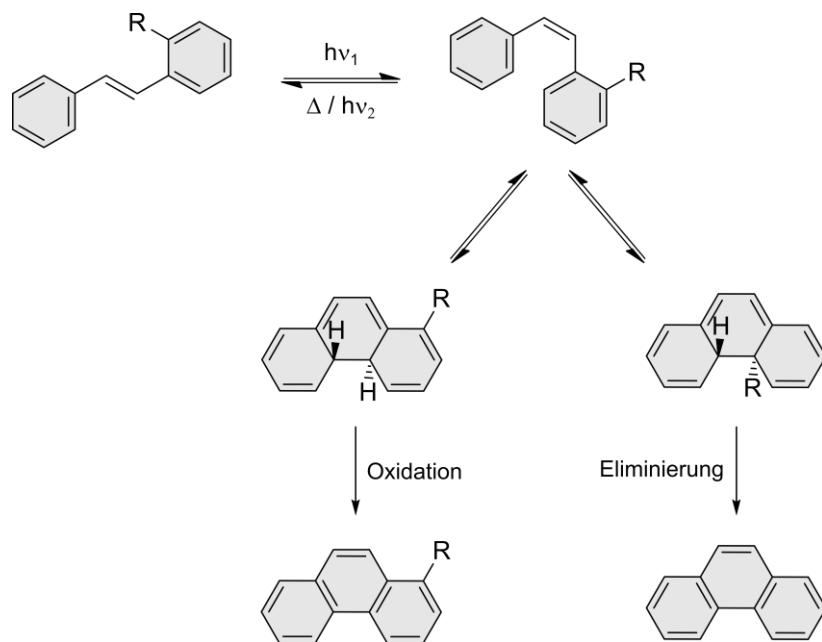


Abbildung 2.7: Bei Stilbenen kann es als Nebenreaktion bei der Isomerisierung zur Cyclisierung und anschließender Oxidation bzw. Eliminierung kommen, sodass Phenanthren erhalten werden kann.^[58,59,63]

Die wahrscheinlich am häufigsten verwendeten Vertreter der photochromen Verbindungen mit *cis-/trans*-Isomerisierung sind Azobenzole (vgl. Abbildung 2.6) oder allgemein Azoverbindungen, nicht zuletzt dadurch, dass die bekannte Ringschlussnebenreaktion der Stilbene bei Azoverbindungen nicht auftritt. Bereits vor fast 200 Jahren konnte Azobenzol von MITSCHERLICH^[64] erhalten und in den anschließenden Jahrzehnten weitere Synthesen für Azobenzole entwickelt werden.^[65,66] Zu dieser Zeit waren Azobenzole vor allem für die Verwendung als Farbpigmente von Bedeutung, bis es 1937 HARTLEY^[67] gelang, das *cis*-Isomer zu isolieren und zu verstehen, dass es sich um eine Photoisomerisierung handelt.^[65,66] Neben der Photochromie, der schnellen und effektiven Schaltbarkeit sowie der Stabilität bieten Azoverbindungen auch den Vorteil, dass sie unter vielen verschiedenen Bedingungen synthetisiert sowie substituiert werden können und auch der Einsatz von Heteroaryl-Azoverbindungen möglich ist.^[65,66,68,69] All diese Eigenschaften führten fortan zu einem bis heute stetig steigenden Interesse an diesen photochromen Verbindungen, da sich vielfältige neue Anwendungsmöglichkeiten anbieten. So sind Azoverbindungen beispielsweise im

biomedizinischen Bereich für Bioimaging^[19,21,22,70,71] oder die Photopharmakologie^[65,70,72–74] interessant. Weitere wichtige Forschungsgebiete stellen molekulare Maschinen^[42,65,69,75–77] dar oder der Einsatz von Azoverbindungen im optoelektronischen Bereich, zum Beispiel auf Oberflächen,^[41,78–80] in Polymeren^[41,65,81] sowie als Flüssigkristalle.^[65,81–83]

Mechanistisch betrachtet sind für den *trans* → *cis*-Übergang die in Abbildung 2.8 gezeigten vier verschiedenen Isomerisierungspfade^[60] Rotation, Inversion, konzertierte Inversion sowie die inversionsassistierte Rotation möglich. Diese wurden sowohl experimentell^[84,85] als auch theoretisch mittels quantenchemischer Berechnungen^[85–88] ausführlich untersucht.

So wird beispielsweise bei der Rotation die N=N-π-Bindung aufgebrochen, gefolgt von einer Rotation um die entstandene N-N-Einfachbindung. Dabei bleibt ein N=N-C-Winkel fixiert, während der C-N-N-C-Diederwinkel verändert wird.^[60,84] Bei der Inversion hingegen bleibt die N=N-π-Bindung sowie ein C-N=N-Winkel erhalten, der andere N=N-C-Winkel wird durch Herunterklappen des Ringes vergrößert.^[60]

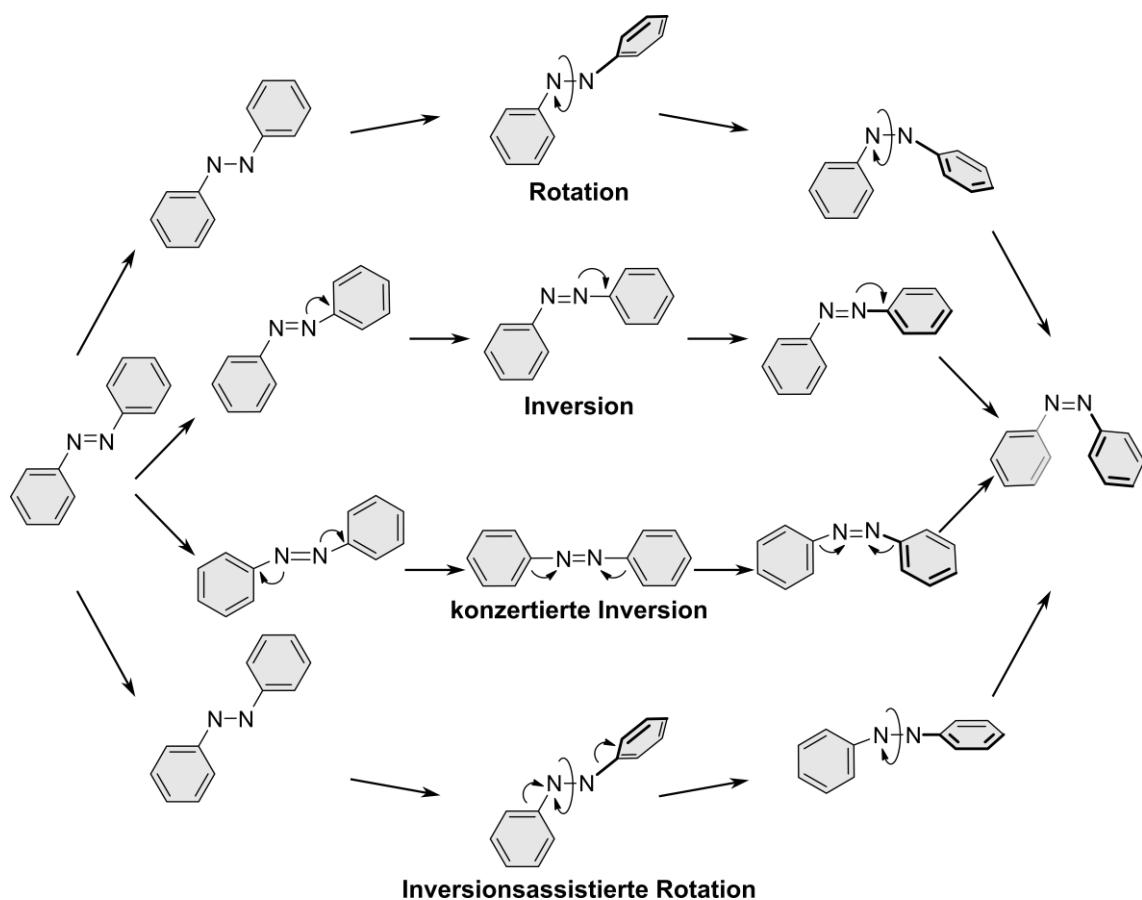


Abbildung 2.8: Gezeigt sind die vier verschiedenen möglichen Isomerisationsmechanismen von Azobenzolen. Von oben nach unten sind die Rotation, Inversion, konzertierte Inversion sowie Inversionsassistierte Rotation dargestellt.^[60]

Die konzertierte Inversion zeichnet sich dadurch aus, dass beide N=N-C-Winkel auf 180° erhöht werden und somit ein linearer Übergangszustand erhalten wird. Das *cis*-Isomer wird durch anschließendes weiteres Kippen beider Ringe erhalten.^[60,85] Schließlich gibt es noch den inversionsassistierten Rotationsmechanismus. Hierbei findet zunächst wie bei der Rotation ein N=N- π -Bindungsbruch sowie eine anschließende Rotation um die entstandene N-N-Einfachbindung statt. Zeitgleich zur Rotation klappt wie bei der Inversion der andere Ring herunter, sodass schließlich das *cis*-Isomer erhalten wird.^[60]

Während das *trans*-Isomer planar ist und kein Dipolmoment aufweist, nimmt das *cis*-Isomer eine dreidimensionale Struktur an, in der die Ringe zueinander verdreht sind. Dabei ändert sich der Abstand der jeweiligen *para*-ständigen C-Atome (vgl. Abbildung 2.9) von ca. 9.9 Å (*trans*-Isomer) zu ungefähr 5.5 Å (*cis*-Isomer). Beim *cis*-Isomer liegt zudem ein höherer Schmelzpunkt, eine bessere Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln und ein größeres Dipolmoment vor.^[65,87]

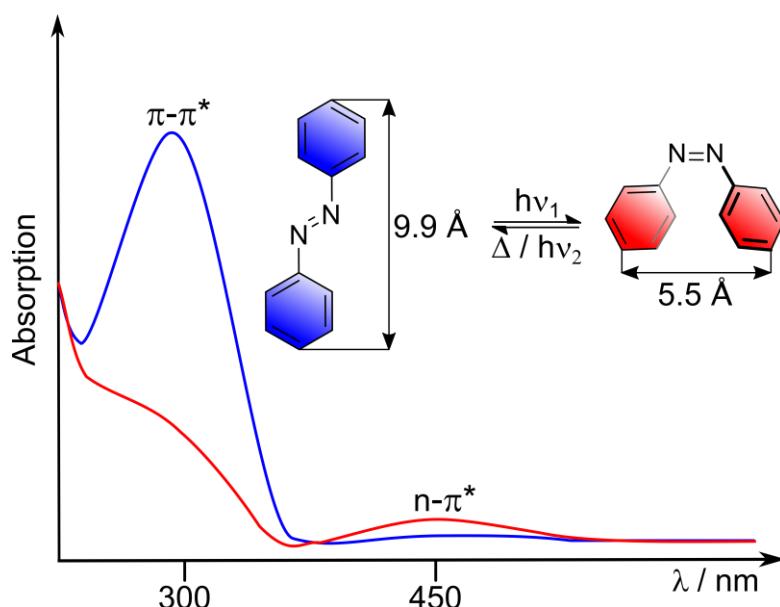


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung typischer Absorptionsspektren von *trans*-Azobenzolen (blaues Spektrum) und *cis*-Azobenzolen (rotes Spektrum) mit den charakteristischen $\pi-\pi^*$ - und $n-\pi^*$ -Banden.^[65,66] Zusätzlich ist die strukturelle Veränderung beim Übergang vom *trans*- (blaue Struktur) zum *cis*-Isomer (rote Struktur) dargestellt.^[65]

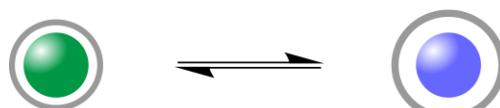
Einhergehend mit den genannten Änderungen unterscheiden sich die Absorptionsspektren der beiden Isomere deutlich voneinander, wie in Abbildung 2.9 veranschaulicht. Bei *trans*-Azobenzolen ist der symmetrieerlaubte $\pi-\pi^*$ -Übergang vom Grundzustand S_0 in den angeregten S_2 -Zustand intensiv im Bereich von 300 nm zu erkennen, während der symmetrieverbotene $n-\pi^*$ -Übergang vom Grundzustand S_0 in den angeregten S_1 -Zustand nur eine schwache Bande bei ungefähr 450 nm ergibt (Abbildung 2.9, blaues Spektrum). Durch Einstrahlung in die $\pi-\pi^*$ -Bande kann schließlich das *cis*-Isomer erhalten werden (Abbildung 2.9, rotes Spektrum).

Aufgrund der aufgehobenen Planarität ist der $n-\pi^*$ -Übergang nun schwach erlaubt, wodurch das *cis*-Isomer eine intensivere $n-\pi^*$ -Bande aufweist. Die $\pi-\pi^*$ -Bande hingegen ist hypsochrom verschoben und deutlich weniger intensiv.^[65,66] Durch Substitutionen an den Ringen oder Verwendung von Heteroaryl-Azoverbindungen können die charakteristischen Absorptionsbanden stark shiften, sodass Banden im Bereich vom ultravioletten bis zum sichtbaren roten Spektrum bekannt sind.^[69]

2.3 Mechanismen zur lichtinduzierten Spinschaltung

In diesem Kapitel sollen die drei in Abbildung 2.10 dargestellten lichtinduzierten Spinschaltmechanismen vorgestellt werden. In Abschnitt 2.3.1 wird zunächst auf den **LIESST**-Effekt (Light-Induced Excited Spin State Trapping) eingegangen, bei dem mittels Belichtung bei tiefen Temperaturen vom LS- in den metastabilen HS-Zustand geschaltet werden kann (Abbildung 2.10, a)).^[8,89–91] Anschließend werden in den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 zwei Effekte vorgestellt, bei denen die Spinschaltung jeweils mit Hilfe von photoschaltbaren Liganden induziert wird. Dabei wird beim **LD-LISC**-Effekt (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change, Abbildung 2.10, b)) durch Isomerisierung photoschaltbarer Liganden die Ligandenfeldaufspaltung so variiert, dass ein Spinübergang stattfinden kann.^[91–94] Der **LD-CISSL**-Effekt (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching, Abbildung 2.10, c)) zeichnet sich hingegen durch eine koordinationsinduzierte Spinzustandsänderung aus, die durch reversible Koordination/Dekoordination photoschaltbarer Liganden hervorgerufen wird.^[19,91,95]

a) **LIESST: Light-Induced Excited Spin State Trapping**



b) **LD-LISC: Ligand-Driven Light-Induced Spin Change**



c) **LD-CISSL: Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching**



Abbildung 2.10: Gezeigt sind die drei lichtinduzierten Spinschaltmechanismen LIESST^[8] (a), LD-LISC^[92–94] (b) und LD-CISSL^[19,91,95] (c). LS-Zustände sind in grün und HS-Zustände in blau dargestellt; beim LD-LISC und LD-CISSL können die LS- und HS-Zustände in Abhängigkeit von den verwendeten Liganden und Metallionen auch andersrum vorliegen.

2.3.1 Light-Induced Excited Spin State Trapping

Der erste lichtinduzierte Spin-Crossover wurde 1984 von DECURTINS *et al.* an dem in Abbildung 2.11 rechts dargestellten Komplex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol) nachgewiesen.^[8,9,89-91,96] Das System liegt bei Raumtemperatur als farbloser HS-Komplex vor und geht beim Abkühlen in den dunkelroten LS-Komplex über. Durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 514 nm bei 20 K kann wieder der farblose HS-Komplex erhalten werden. Unterhalb von 50 K ist der HS-Zustand metastabil und relaxiert nur sehr langsam zurück in den LS-Zustand. Dieses „Einfangen“ des HS-Zustandes war schließlich namensgebend für den Light-Induced Excited Spin State Trapping-Effekt, kurz LIESST-Effekt.^[8,26,89,90,96] Wie in Abbildung 2.11 links dargestellt, erfolgt mittels Belichtung in eine d-d- oder MLCT-Bande eine Anregung vom $^1\text{A}_{1g}$ -LS-Grundzustand in den $^1\text{MLCT}$, $^1\text{T}_2$ oder $^1\text{T}_1$ -Zustand. Über die beiden Triplettzustände $^3\text{T}_2$ und $^3\text{T}_1$ erfolgen anschließend zwei schnelle Intersystem-Crossing-Schritte (ISC) in den $^5\text{T}_{2g}$ -HS-Zustand. Es konnte bei dem genannten Komplex auch gezeigt werden, dass ein inverser LIESST-Effekt möglich ist. Dabei wird durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 820 nm eine Anregung vom $^5\text{T}_{2g}$ - in den ^5E -Zustand induziert, gefolgt von zwei ISC-Schritten in den $^1\text{A}_{1g}$ -Zustand.^[8,9,90,91,96-98]

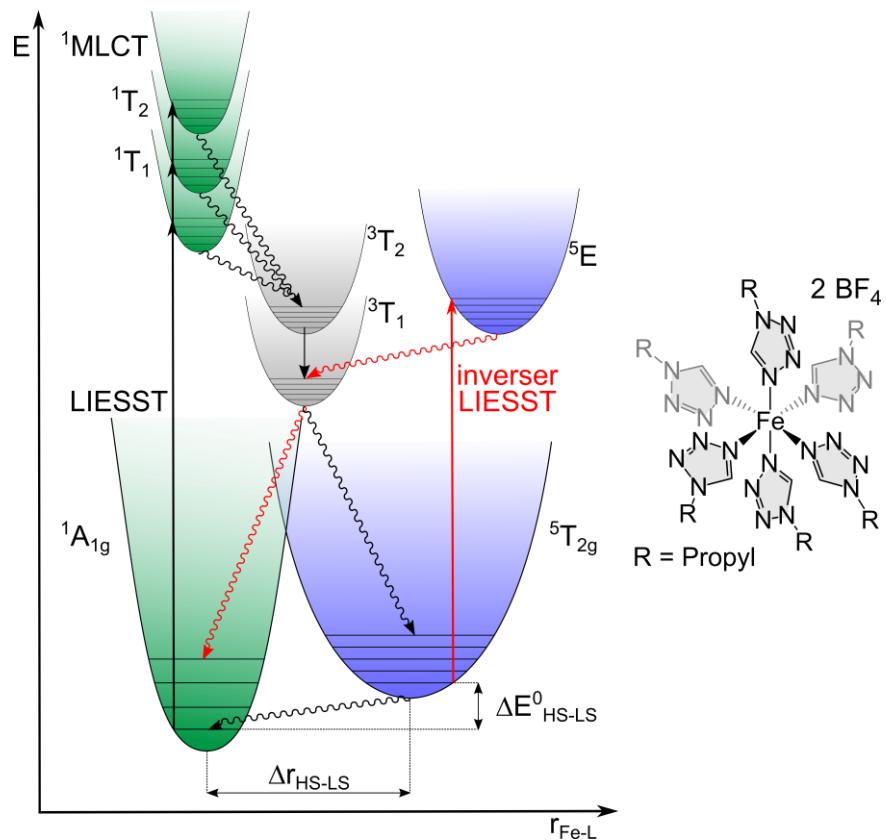


Abbildung 2.11: Links sind die Anregungen und Relaxationen des LIESST- (schwarze Pfeile) sowie des inversen LIESST-Effekts (rote Pfeile) dargestellt und rechts ist die Struktur von $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz = 1-Propyltetrazol) gezeigt.^[8,9,89-91,96-98]

Seit der Entdeckung des LIESST-Effekts an dem oben genannten Tetrazol-Eisen(II)-Komplex wurden noch viele weitere Systeme entwickelt, die diesen lichtinduzierten Spinschalt-Mechanismus aufweisen. Dabei handelt es sich überwiegend um Eisen(II)- aber auch Eisen(III)-Ionen und das sowohl in mononuklearen, dinuklearen als auch polymeren Systemen.^[8,26,31,96,99] Bei den meisten Eisen(II)-Systemen ist der HS-Zustand nur bei tiefen Temperaturen unterhalb von 50 K metastabil, was diese Verbindungen für die meisten Anwendungen ungeeignet macht. Der bisher höchste Wert für diese sogenannte LIESST-Temperatur (T_{LIESST}) liegt seit 2005 bei 132 K.^[31,99,100]

Angelehnt an den LIESST-Effekt wurden noch weitere ähnliche Mechanismen entwickelt, die nicht lichtinduziert ablaufen. Dazu gehört zum Beispiel der ELIESST-Effekt (Electron-Induced Excited Spin State Trapping), bei dem einzelne Moleküle auf einer Oberfläche mittels einer STM-Spitze in einem Rastertunnelmikroskop reversibel geschaltet werden können.^[26,101–105] Zusätzlich gibt es noch den SOXIESST- (Soft-X-Ray Induced Exited Spin State Trapping)^[106–116] sowie den HAXIESST-Effekt (Hard-X-Ray Excited Spin State Trapping),^[26,106,114–117] bei denen jeweils der Spinübergang mittels Röntgenstrahlung induziert wird. Weitere bekannte Effekte stellen NIESST (Nuclear-Induced Excited Spin State Trapping)^[26,106] und VUVIESST (Vacuum-UV-Induced Excited Spin State Trapping)^[115,118,119] dar.

2.3.2 Ligand-Driven Light-Induced Spin Change

Ungefähr ein Jahrzehnt nach Entdeckung des LIESST-Effekts stellten ZAREMBOWITCH *et al.* einen neuen lichtinduzierten Spinschaltmechanismus vor; den LD-LISC-Effekt (Ligand-Driven Light-Induced Spin Change).^[91–94,120] Hierbei werden photoisomerisierbare Liganden eingesetzt, sodass der Komplex in zwei verschiedenen Isomeren vorliegen kann. Mindestens ein Komplexisomer sollte einen thermischen Spin-Crossover aufweisen, während das andere Isomer entweder über den kompletten Temperaturbereich im LS- oder im HS-Zustand vorliegt oder ebenfalls einen thermischen SCO bei einer anderen Übergangstemperatur aufweist. So sollte es dann, wie in Abbildung 2.12 schematisch dargestellt, einen Temperaturbereich geben, in dem mittels Belichtung zwischen den Isomeren und damit zwischen den Spinzuständen geschaltet werden kann.^[91,93,94] Der LD-LISC-Effekt beruht somit darauf, dass sich durch die Isomerisierung die Struktur der Liganden und somit die Ligandenfeldaufspaltung verändert und dadurch lichtinduziert eine reversible Spinzustandsänderung stattfinden kann.^[26,91,93,94,120] ZAREMBOWITCH *et al.* haben hierfür zunächst das *trans*- sowie *cis*-Isomer des Komplexes $[\text{Fe(stpy)}_4(\text{NCS})_2]$ (stpy = 4-Styrylpyridin) synthetisiert und gezeigt, dass das *cis*-Isomer über den gesamten Temperaturbereich im HS-Zustand verbleibt, während das *trans*-Isomer einen thermischen SCO

bei 108 K aufweist. Zurückzuführen sind die verschiedenen Spinzustände darauf, dass das *trans*-Isomer des Styrylpyridin-Liganden aufgrund der Planarität ein stärkerer π -Akzeptor ist und somit eine größere Ligandenfeldaufspaltung erzeugt.^[91,93,94,120]

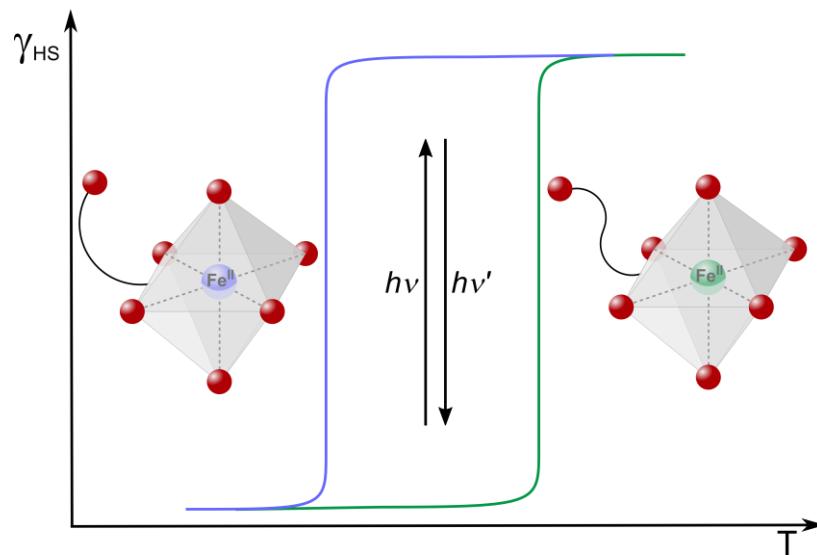


Abbildung 2.12: Gezeigt ist das Prinzip des LD-LISC-Effekts: Aufgrund von photoschaltbaren Liganden liegt ein Komplex in zwei Isomeren mit unterschiedlichen Spinzuständen vor. In einem bestimmten Temperaturbereich kann durch Belichtung eine Spinzustandsänderung induziert werden.^[91–94,120]

Obwohl die Komplexe lediglich getrennt voneinander erhalten und nicht lichtinduziert ineinander überführt wurden, konnte mit diesem System als erstes das Prinzip des LD-LISC-Effekts vorgestellt werden. Durch den Austausch der NCS-Liganden durch NCBPh_3 konnten schließlich die in Abbildung 2.13 gezeigten *trans*- und *cis*-Komplexe erhalten werden. Auch hier verbleibt das *cis*-Isomer erwartungsgemäß über den gesamten Temperaturbereich im HS-Zustand und beim *trans*-Isomer konnte ebenfalls ein thermischer SCO nachgewiesen werden. Durch die Substitution der *trans*-ständigen Liganden konnte wie gewünscht die Übergangstemperatur auf 190 K erhöht werden. Nach dem Einbetten des *trans*-Komplexes in eine Cellulose-Matrix wurde schließlich durch Belichtung bei einer Temperatur von 140 K vom HS- in den LS-Zustand geschaltet und somit zum ersten Mal der LD-LISC-Effekt nachgewiesen. Auch konnte das entsprechende *cis*-Isomer in eine Cellulose-Matrix eingebettet und belichtet und so der Übergang in den HS-Zustand induziert werden. Allerdings wurde nicht reversibel zwischen den beiden Isomeren geschaltet und die Spinzustandsänderungen verliefen nicht mit hohen Ausbeuten.^[91,94,120–122] BOILLOT *et al.* konnten ihre Stilben-Systeme vielfach weiterentwickeln und sowohl einen Fe(II)- als auch einen Fe(III)-Komplex erhalten, bei denen ein LD-LISC bei Raumtemperatur möglich ist. Aber auch diese Systeme wurden jeweils nicht reversibel zwischen den *trans*- und *cis*-Isomeren geschaltet.^[91,94,95,120,122–126]

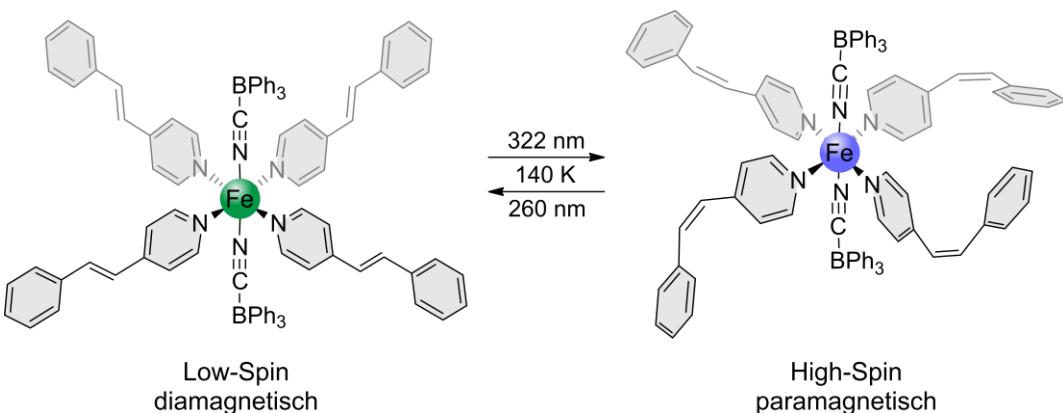


Abbildung 2.13: Links ist die Struktur vom $[\text{Fe}(\text{trans-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ -Komplex gezeigt, der bei 140 K als LS-Komplex vorliegt und eingebettet in eine Cellulose-Matrix durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 322 nm in den rechts gezeigten HS-Komplex $[\text{Fe}(\text{cis-stpy})_4(\text{NCBPh}_3)_2]$ geschaltet werden kann (mit stpy = 4-Styrylpyridin). Der *cis*-Komplex kann ebenfalls eingebettet in eine Cellulose-Matrix durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 260 nm in den *trans*-LS-Komplex geschaltet werden.^[94,120–122]

Neben Stilbenen wurden auch Azoverbindungen als Liganden für LD-LISC-Systeme verwendet, wobei hier vor allem das System von NISHIHARA *et al.* zu nennen ist.^[91,95,120,127] Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 dargestellt, bieten Azoverbindungen gegenüber Stilbenen den Vorteil, dass die *cis-/trans*-Isomerisierung mit zwei deutlich unterschiedlichen Wellenlängen (die des $\pi-\pi^*$ - und des $n-\pi^*$ -Überganges) sehr effizient und reversibel und ohne Nebenreaktionen verläuft.^[65,66,127] NISHIHARA *et al.* gelang es 2009, das erste bei Raumtemperatur reversibel schaltbare LD-LISC-System zu veröffentlichen. Das in Abbildung 2.14 gezeigte System $[\text{Fe}(\text{papybim})_3](\text{BF}_4)_2$ (mit papybim = Phenylazo-substituiertes Pyridylbenzimidazol) weist als *trans*-Isomer einen thermischen SCO bei 279 K auf, während das *cis*-Isomer über den kompletten Temperaturbereich als HS-Komplex vorliegt. Wie bei den Stilbenen ist auch bei Azoverbindungen das *cis*-Isomer ein schwächerer π -Akzeptor-Ligand, was eine geringere Ligandenfeldaufspaltung zur Folge hat. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm konnte in Lösung bei Raumtemperatur ein LS \rightarrow HS-Übergang induziert werden; mittels Licht einer Wellenlänge von 436 nm konnte anschließend zurück in den *trans*-LS-Zustand geschaltet werden. Nachteilig an diesem System ist allerdings, dass die Photoisomerisierung der Liganden und damit auch die Spinzustandsänderung nicht quantitativ verlaufen und die Umsetzung sogar mit jedem Zyklus schlechter verläuft.^[91,95,120,127]

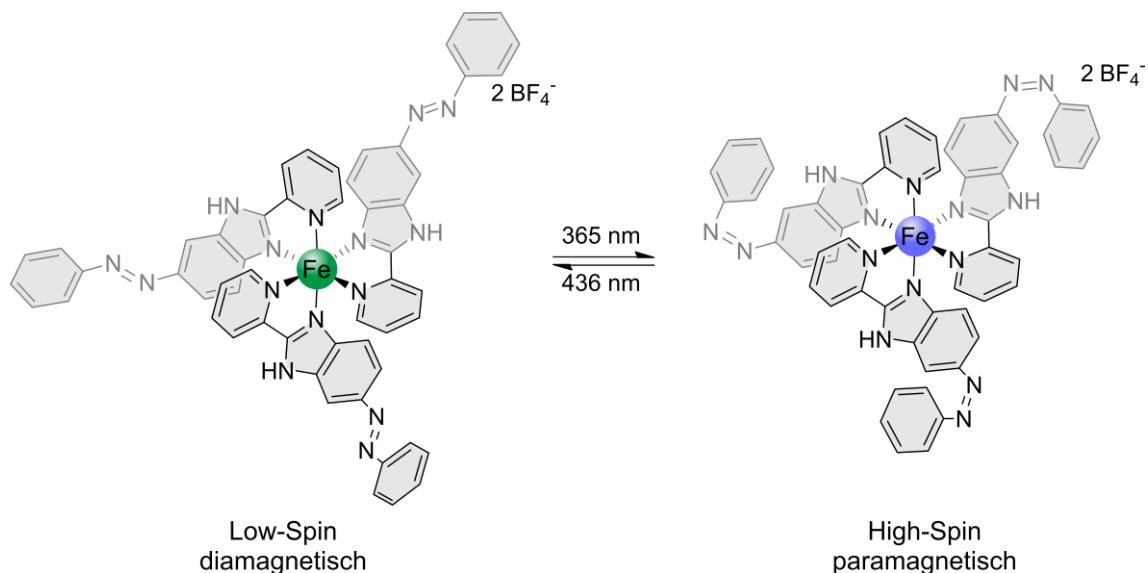


Abbildung 2.14: Gezeigt ist der LD-LISC-Effekt des Komplexes $[\text{Fe}(\text{papybim})_3](\text{BF}_4)_2$ (mit papybim = Phenylazo-substituiertes Pyridylbenzimidazol): Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm geht der LS-*trans*-Komplex (links) in den HS-*cis*-Komplex (rechts) über. Mittels Belichtung mit 436 nm kann zurück zum *trans*-Isomer geschaltet werden. [95,120,127]

Zusätzlich zu photoschaltbaren Liganden mit *cis-/trans*-Isomerisierung können auch Ringschluss-/Ringöffnungs-Liganden für LD-LISC-Systeme verwendet werden. So wurde 2013 in etwa zeitgleich das in Abbildung 2.15 gezeigte System $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B(pz)}_2)_2(\text{phen}^*)]$ (mit pz = 1-Pyrazolyl und phen* = Diarylethen-substituiertes Phenanthrolin) von OSHIO *et al.* und KHUSNIYAROV *et al.* veröffentlicht.^[91,95,120,128,129]

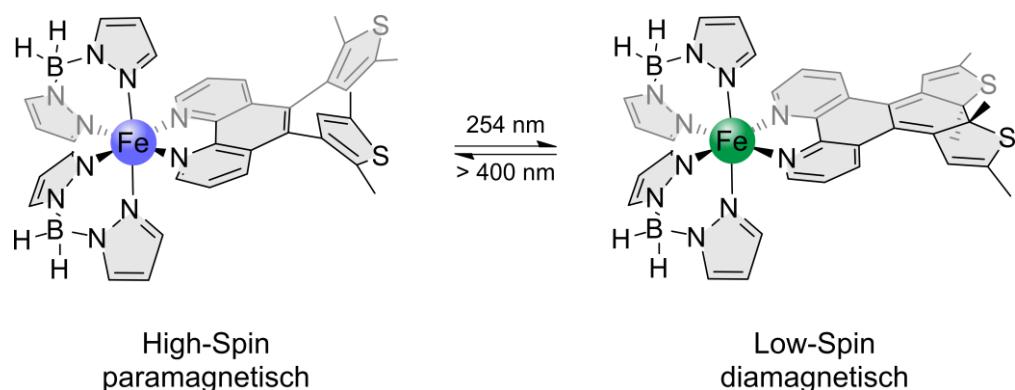


Abbildung 2.15: Das LD-LISC-System $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B(pz)}_2)_2(\text{phen}^*)]$ (mit pz = 1-Pyrazolyl und phen* = Diaryl-ethen-substituiertes Phenanthrolin) kann reversibel bei Raumtemperatur zwischen dem offenen HS-Isomer (links) und dem geschlossenen LS-Isomer (rechts) geschaltet werden.^[95,129]

In der geschlossenen Form ist Diarylethen planarer und ein stärkerer π -Akzeptor, wodurch die Ligandenfeldaufspaltung größer als bei der offenen Form ist. So konnte gezeigt werden, dass in der offenen Form bei Raumtemperatur ein HS-Komplex vorliegt, der im Festkörper bei 135 K und in Lösung bei 164 K einen thermischen SCO aufweist. In der geschlossenen Form hingegen liegt der Komplex bei Raumtemperatur im LS-Zustand vor. Während OSHIO *et al.* in Butyronitril einen LD-LISC-Effekt bei gerade mal 173 K mit einem Umsatz von ca. 20 % nachweisen konnten,

konnten KHUSNIYAROV *et al.* diesen reversibel in Acetonitril bei Raumtemperatur mit einer Effizienz von 40 % zeigen. Auch konnten sie zwei Jahre später den LD-LISC-Effekt am selben System im Festkörper darstellen.^[91,95,120,128–130]

Der LD-LISC-Effekt ist bei Raumtemperatur in Lösung sowie im Festkörper oder dünnen Filmen realisierbar, was diese Systeme für potentielle Anwendungen geeigneter als LIESST-Systeme macht.^[94] Allerdings stellt das System von KHUSNIYAROV *et al.* das bisher effektivste LD-LISC-System dar; gerade im Hinblick auf mögliche Anwendungen müsste die Schalteffizienz aber noch deutlich erhöht werden.

2.3.3 Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching

Wie einleitend in Abschnitt 2.1 am Beispiel von Hämoglobin gezeigt wurde, ist der Spinzustand ebenfalls von der Koordinationsgeometrie eines Komplexes abhängig. Dies kann folglich auch genutzt werden, um eine Spinzustandsänderung zu induzieren, wie es bei dem in Abbildung 2.16 anhand von Nickel(II) gezeigten CISSS-Effekt (Coordination-Induced Spin State Switching) demonstriert wird.^[95,131,132]

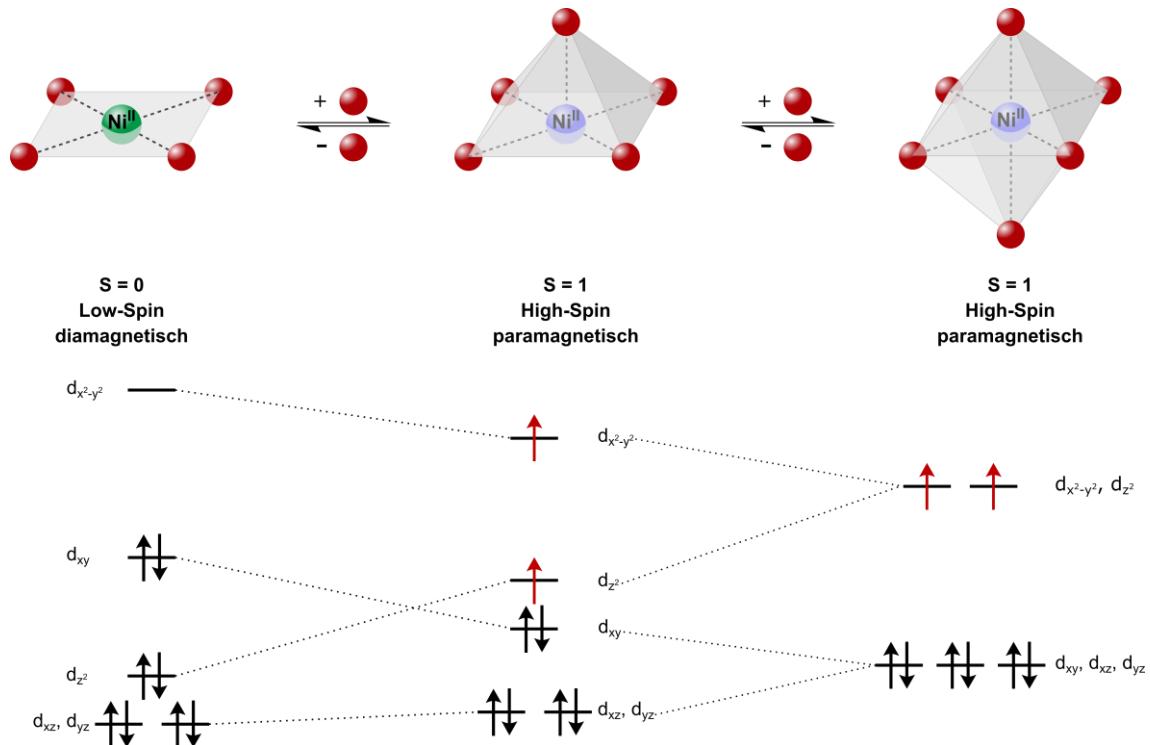


Abbildung 2.16: Schematische Darstellung des CISSS-Effekts anhand von Nickel(II) mit Besetzung der beteiligten Orbitale: Vierfach koordiniert liegt Ni(II) als quadratisch-planarer LS-Komplex vor (links). Durch Koordination eines axialen Liganden bildet sich der quadratisch-pyramidale HS-Komplex (Mitte) und durch Koordination eines weiteren axialen Liganden entsteht der oktaedrische HS-Komplex (rechts).^[95,131,132]

Während Nickel(II) quadratisch-planar als diamagnetischer LS-Komplex mit $S = 0$ vorliegt (Abbildung 2.16, links), geht der Komplex durch Koordination eines axialen Liganden in einen quadratisch-pyramidalen Komplex über, der, abhängig von den verwendeten Liganden, bereits ein paramagnetischer HS-Komplex mit $S = 1$ sein kann (Abbildung 2.16, Mitte). Eine weitere Koordination eines axialen Liganden führt zum oktaedrischen, ebenfalls paramagnetischen HS-Komplex (Abbildung 2.16, rechts).^[95,131] Einen solchen CISSS-Effekt konnten HERGES *et al.* 2010 erfolgreich an einem Nickel(II)-Porphyrin-Komplex nachweisen, indem sie diesen in Lösung mit verschiedenen substituierten Pyridinen als axialen Liganden versetzten.^[131] In den folgenden Jahren konnten diese Porphyrin-Systeme weiter optimiert und auch neue nicht-porphyrinbasierte CISSS-Systeme von anderen Arbeitsgruppen entwickelt werden.^[95,131–139]

Da die Dekoordination nur sehr schwer zu kontrollieren ist, ist eine Reversibilität beim CISSS-Effekt praktisch nicht möglich. Eine Lösung hierfür bietet die Weiterentwicklung des Effekts durch Einsetzen von photoschaltbaren Liganden zum sogenannten LD-CISSL-Effekt (Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching). Hier können Liganden lichtinduziert koordinieren oder dekoordinieren und so reversibel die Komplexgeometrie und damit einhergehend den Spinzustand verändern.^[19,91,95]

HERGES *et al.* realisierten den LD-CISSL-Effekt auf zwei verschiedene Arten: Zum einen setzten sie einen photodissoziierbaren Liganden (PDL) ein und zum anderen einen kovalent gebundenen photoschaltbaren Liganden. Das Prinzip des LD-CISSL-Effekts mit PDL ist in Abbildung 2.17 anhand des Ni-TPFPP (Ni(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin) mit substituierten Phenylazimidazol als PDL dargestellt.^[140]

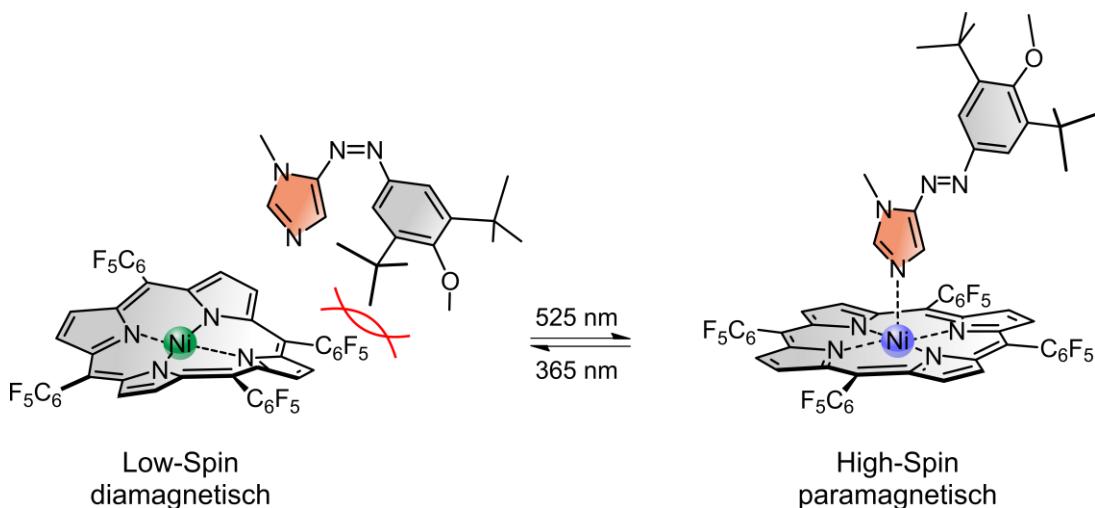


Abbildung 2.17: Schematisch ist der LD-CISSL mit PDL anhand von NiTPFPP (Ni(II)-tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin) dargestellt: Als *cis*-Isomer kann der PDL nicht koordinieren und es liegt ein Ni(II)-LS-Komplex vor. Durch Isomerisierung zum *trans*-Isomer koordiniert das Phenylazoimidazol, sodass ein Ni(II)-HS-Komplex entsteht.^[140]

Die Porphyrin-Plattform bietet den Vorteil, dass sie ein robustes, planares π -System darstellt und insbesondere durch die elektronenziehenden Pentafluorophenyl-Substituenten die Elektronendichte am Metallzentrum verringert und somit die Koordination eines axialen Liganden und ein damit einhergehender Spinübergang gewährleistet ist.^[141] Als PDL wurde substituiertes Phenylazoimidazol verwendet, welches als *trans*-Isomer koordinieren soll (Abbildung 2.17, rechts), während es als *cis*-Isomer dekoordiniert (Abbildung 2.17, links). Dabei spielen die verschiedenen Substituenten des PDLs eine entscheidende Rolle. Die *tert*-Butyl-Substituenten am Phenylring sorgen für eine sterische Hinderung bei Koordination des *cis*-Isomers, wodurch dieses dekoordiniert (Abbildung 2.17, links). Der Methylsubstituent am Imidazolring sorgt aufgrund des sterischen Anspruchs für genau diese Konformation des *cis*-Isomers. Ohne diesen Substituenten könnte der Phenylring bei der *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung genau in die andere Richtung klappen, wodurch es keine Abstoßung mehr zur Porphyrin-Plattform geben und das *cis*-Isomer nicht dekoordinieren würde. Und schließlich wurde noch die Methoxy-Gruppe am Phenylring eingeführt, was die Donoreigenschaften des Liganden verbesserte und die Schalteffizienz erhöhte.^[140] In der Vergangenheit wurden Azopyridine als PDL verwendet, aber die Verwendung des Azoimidazols führte zu einer Verbesserung der Schalteffizienz auf ca. 70 %.^[140–142] So kann das System nun mittels Licht einer Wellenlänge von 525 nm vom quadratisch-planaren LS-Komplex in den quadratisch-pyramidalen HS-Komplex geschaltet werden. Durch Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm kann wieder zum LS-Komplex geschaltet werden.^[140]

Nachteilig an dem Ansatz des LD-CISSL-Effekts mit PDL ist, dass die Effizienz konzentrationsabhängig ist. Um dies zu umgehen, wurde das in Abbildung 2.18 gezeigte System, der sogenannte *Record Player*, entwickelt, bei dem der photoschaltbare Ligand direkt kovalent an die Porphyrin-Plattform gebunden ist.^[19,91,95]

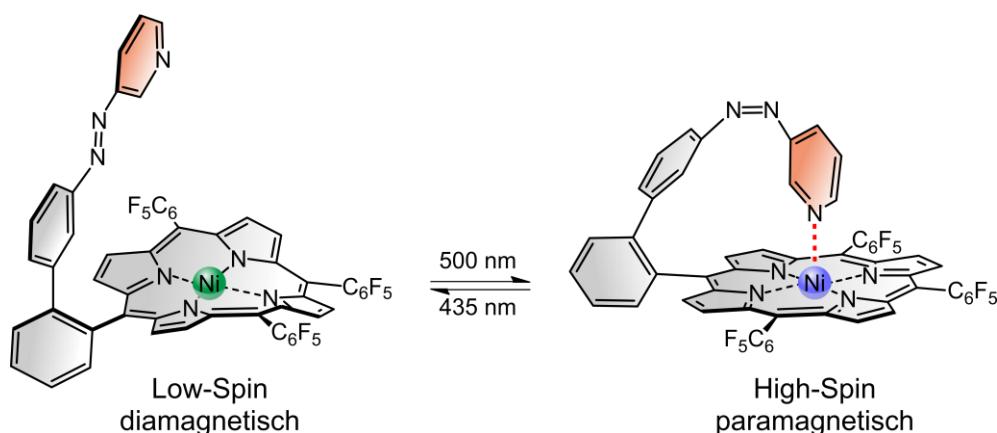


Abbildung 2.18: LD-CISSL-Effekt des *Record Players*: Als *trans*-Isomer liegt das System als quadratisch-planarer LS-Komplex vor (links) und geht durch Belichtung mit 500 nm in den quadratisch-pyramidalen *cis*-HS-Komplex über (rechts). Durch Belichtung mit 435 nm wird wieder der LS-Komplex erhalten.^[19]

Wie bei dem oben erwähnten LD-CISSL-System mit PDL wurde hier ebenfalls die TPFPP-Plattform mit elektronenziehenden Pentafluorophenyl-Substituenten gewählt. Zusätzlich wurden verschiedene Schaltarme quantenchemisch berechnet, wobei das in Abbildung 2.18 gezeigte Azopyridin, über ein Phenylring an die Plattform gebunden, am vielversprechendsten gewesen ist. Die Ähnlichkeit zu einem Platterspieler ist dabei namensgebend für den *Record Player* gewesen, wobei die Porphyrineinheit die Schallplatte und der Schaltarm den Tonarm darstellen.^[19]

Als *trans*-Isomer koordiniert die Azopyridineinheit nicht und der Komplex liegt als quadratisch-planarer LS-Komplex vor (Abbildung 2.18, links). Durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 500 nm wird das *cis*-Isomer erhalten, welches an das Nickel(II)-Zentrum koordiniert und der quadratisch-pyramidalen HS-Komplex gebildet wird (Abbildung 2.18, rechts). Normalerweise würde für die *trans* → *cis*-Isomerisierung von Azopyridinen eine Wellenlänge von ca. 365 nm benötigt werden. Es wird vermutet, dass bei Verwendung der 500 nm eine Anregung aus der Q-Bande des Porphyrins in die π-π*-Bande der Azoverbindung zu einer Isomerisierung führt; der genaue Mechanismus konnte allerdings bisher nicht aufgeklärt werden. Trotzdem konnten so 75 % *cis*-Isomer erhalten werden, wovon auch 91 % an das Nickel(II)-Zentrum koordinieren und somit eine Schalteffizienz von 68 % erreicht werden konnte. Durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 435 nm kann wieder zurück zum *trans*-Isomer und damit zurück zum LS-Komplex geschaltet werden. Auch hier wird nicht wie üblich in die n-π*-Bande des Azos eingestrahlt, sondern in die Soret-Bande des Porphyrins, was aber zu einer *cis* → *trans*-Umsetzung von 97 % führte. Eine Reversibilität konnte mit über 10 000 Schaltzyklen ohne Anzeichen von Ermüdung bestätigt werden.^[19,95]

Wie einleitend dargestellt, könnten solche bei Raumtemperatur in Lösung spinschaltbaren Systeme als schaltbare Kontrastmittel für die Magnetresonanztomographie eingesetzt werden.^[18–20,22,23] Dabei ist der diamagnetische LS-Komplex MRT-inaktiv und das Kontrastmittel damit ausgeschaltet, während der paramagnetische HS-Komplex MRT-aktiv ist und somit das Kontrastmittel angeschaltet wäre.^[22] Und tatsächlich konnte mit dem *Record Player* eine Kontrastverstärkung im MRT von beachtlichen 43 % nachgewiesen werden.^[19] Seitdem konnte das System von HERGES *et al.* vielfach optimiert werden und so beispielsweise die *trans* → *cis*-Umsetzung auf 85 % erhöht sowie die Löslichkeit in Wasser verbessert werden. Sogar der Einsatz als Kontrastmittel für eine MRT-Temperaturbildgebung konnte getestet werden.^[21,95,143–148]

3 Motivation und Zielsetzung

Das in Kapitel 2.3.3 vorgestellte System von HERGES *et al.* stellt das bisher einzige bekannte LD-CISSL-System dar. Basierend auf den Arbeiten von HANNAH BRANDENBURG sollten im Rahmen der vorliegenden Arbeit neue LD-CISSL-Systeme entwickelt werden, die einerseits aus einem nicht-porphyrinbasierten Grundgerüst bestehen und andererseits neben Nickel auch Eisen als Metallion enthalten sollten.^[149] Dabei bietet die Verwendung von Eisen oder Nickel jeweils verschiedene Vorteile. Während bei Eisen(II) im Vergleich zu Nickel(II) mit $\Delta S = 2$ eine größere Änderung des Gesamtspins und auch eine bessere Biokompatibilität vorliegt, was beides für den Einsatz als Kontrastmittel vorteilhaft wäre, sind Nickel(II)-Systeme oxidationsstabil und quantenchemische Rechnungen einfacher durchzuführen, was wiederum für die Planung und Durchführung der Synthesen von Vorteil ist.^[150]

HANNAH BRANDENBURG hatte zum einen mittels quantenchemischer Berechnungen ein Nickelsystem mit einem tridentaten Grundgerüst konzipiert (Abbildung 3.1, **1**) und erste synthetische Strategien für die Ligandensynthese verfolgt.^[149] In dieser Arbeit sollte das Design auf Eisen(II) als Metallzentrum übertragen werden und somit der sogenannte Eisen-Trident-Skorpion-Komplex generiert werden. Bei der Entwicklung eines LD-CISSL-Systems ist es sinnvoll, zunächst einen analogen Komplex ohne photoschaltbare Einheit zu synthetisieren und diesen durch Zugabe eines axialen Liganden bezüglich eines CISSL-Effektes zu untersuchen. Anschließend kann das CISSL-System durch die photoschaltbare Einheit ergänzt werden, um den entsprechenden LD-CISSL-Komplex zu erhalten. Daher befasst sich der erste Teil der vorliegenden Arbeit zunächst mit der Konzeptionierung eines Eisen(II)-CISSL-Systems auf Grundlage des tridentaten Ligandendesigns und der zweite Teil mit der Entwicklung eines analogen Eisen(II)-LD-CISSL-Systems.

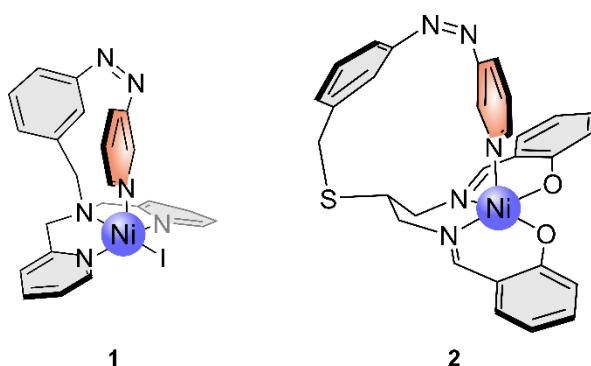


Abbildung 3.1: von HANNAH BRANDENBURG entwickelte LD-CISSL-Komplex-Designs: Links ist der Nickel-Trident-Skorpion-Komplex **1** mit einem Bis(2-pyridylmethyl)amin-Grundgerüst und rechts der Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** mit einem Salpn-Grundgerüst (Salpn = N,N'-Bis-salicylidene-1,3-propylendi-imin) gezeigt.^[149]

Zum anderen konnte HANNA BRANDENBURG in ihrer Arbeit verschiedene Nickel(II)-Salpn CISSS-Systeme^[135] erhalten und auf dieser Grundlage erste Syntheseversuche für den in der Abbildung 3.1 rechts gezeigten Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** vornehmen und ebenfalls erste Untersuchungen bezüglich des LD-CISSL-Effektes durchführen.^[149] Im dritten Teil dieser Arbeit sollte in Kooperation mit TAMMY BIALAS-RAPP und LEONIE FITSCHEN die Synthese und anschließende Untersuchung der Spinschaltung in Lösung des Nickel(II)-Salpn-Systems **2** aufgegriffen und weiterentwickelt werden. Alle drei Zielsdesigns sollen im Folgenden noch kurz genauer erläutert werden, bevor in den Abschnitten 4, 5 und 6 die erzielten Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

3.1 Eisen(II)-CISSS-System mit tridentatem Grundgerüst

Im ersten Teil dieser Arbeit sollte auf Grundlage des tridentaten Designs von HANNA BRANDENBURG ein Eisen(II)-Trident-CISSL-Komplex gemäß Abbildung 3.2 generiert werden. Wie in Kapitel 2.3.3 erläutert, wird beim CISSL-Effekt ähnlich wie beim LD-CISSL-Effekt eine Spinzustandsänderung durch Veränderung der Koordinationsgeometrie induziert, ohne dass dabei eine photoschaltbare Einheit inbegriffen ist.^[131–133] Da ein LD-CISSL-System synthetisch schwerer zugänglich ist, kann ein CISSL-System vorab als Modellsystem genutzt werden, indem zunächst die Bindungsaffinität zu axialen Liganden untersucht wird und dadurch ebenfalls Rückschlüsse über das Spinschaltverhalten gewonnen werden können.

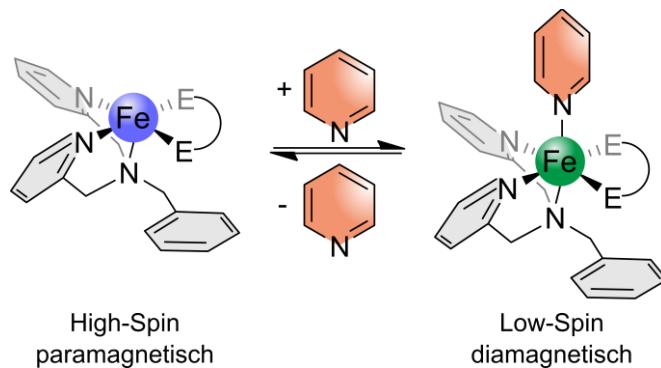


Abbildung 3.2: Allgemeines Design des Eisen(II)-Trident-CISSL-Komplexes: Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (**3**) sollte als tridentater Ligand eingesetzt werden und zusätzlich ein Coligand so gewählt werden, dass der paramagnetische HS-Komplex (links) durch Koordination von Pyridin in einen diamagnetischen, oktaedrischen Low-Spin-Komplex (rechts) übergeht. Der bidentate Ligand ist mit E-E dargestellt, wobei E ein beliebiges Donoratom sein kann.

Da bei einem Eisen(II)-CISSL-System zwischen einem quadratisch-pyramidalen und einem oktaedrischen Komplex geschaltet wird, sollte zusätzlich ein geeigneter bidentater Coligand gefunden werden, um die Koordinationsgeometrie zu vervollständigen. Dieser ist in Abbildung 3.2 mit E-E dargestellt, wobei E ein beliebiges Donoratom sein kann.

Dieses Design bietet zum einen den Vorteil, dass die Liganden synthetisch einfacher zu erhalten sind als ein pentadentater Ligand und zum anderen kann durch die Wahl des Coliganden die Ligandenfeldaufspaltung beeinflusst und gegebenenfalls angepasst werden. Für den Trident-Komplex ohne photoschaltbare Einheit wurde Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (**3**) als tridentater Ligand gewählt. Da beim Ziel-Design des Fe(II)-LD-CISSL-Systems Azopyridin als photoschaltbare Einheit vorgesehen ist, sollte für die Untersuchung des CISSL-Effekts Pyridin als zusätzlicher Ligand eingesetzt werden. Der bidentate Coligand sollte so gewählt werden, dass nach Zugabe des Pyridins ein oktaedrischer Komplex erhalten wird, dessen Ligandenfeldaufspaltung groß genug ist, sodass der Low-Spin-Zustand vorliegt (vgl. Abbildung 3.2). Für die Evaluierung eines geeigneten Coliganden sollten ebenfalls quantenchemische Rechnungen bezüglich der Bindungsaffinität und Spinschaltung durchgeführt werden. Nach Erhalt eines geeigneten Systems sollte schließlich der CISSL-Effekt sowohl UV/Vis- als auch EVANS-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Das Design, die Synthesen und die Untersuchungen hinsichtlich des CISSL-Effektes werden in Kapitel 4 diskutiert.

3.2 Eisen(II)-LD-CISSL-System mit tridentatem Grundgerüst

Auf Grundlage des Trident-Designs (Abbildung 3.1, links, **1**) von HANNAH BRANDENBURG sollte ein Eisen(II)-Trident-Skorpion-LD-CISSL-Komplex entwickelt werden. Das in Abschnitt 3.1 vorgestellte CISSL-System sollte als Modellsystem genutzt werden und wenn ein geeigneter bidentater Coligand gefunden wurde, dieser ebenfalls für das in Abbildung 3.3 dargestellte analoge LD-CISSL-System eingesetzt werden.

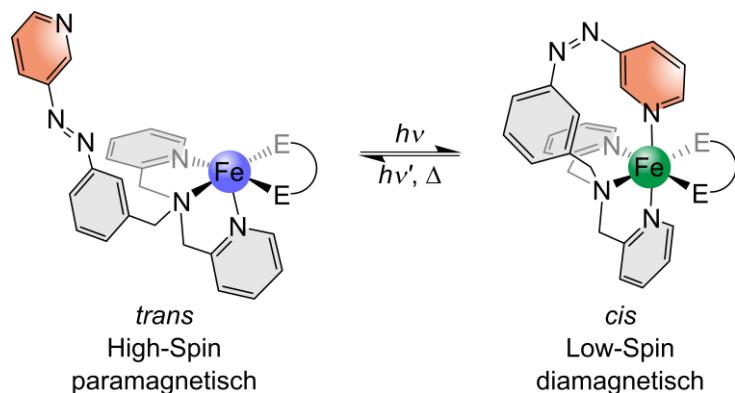


Abbildung 3.3: Allgemeines Design des Eisen(II)-Azpy-Trident-LD-CISSL-Komplexes: [N,N-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (Azpy-Trident) (**4**) sollte als photoschaltbarer tridentater Ligand eingesetzt werden und ein Coligand so gewählt werden, dass der paramagnetische *trans*-HS-Komplex (links) durch Belichtung in den diamagnetischen, oktaedrischen *cis*-Low-Spin-Komplex (rechts) übergeht. Der bidentate Ligand ist mit E-E dargestellt, wobei E ein beliebiges Donoratom sein kann.

In quantenchemischen Berechnungen an über 50 Nickel(II)-Systemen konnte HANNAH BRANDENBURG zeigen, dass der Ligand [*N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (Azpy-Trident) (**4**) am geeignetsten für ein LD-CISSL-System wäre.^[149] Dabei müssen generell zwei Kriterien erfüllt werden: Zum einen muss der photoschaltbare Ligand in seiner *cis*-Konfiguration an das Metallzentrum koordinieren und zum anderen muss die Koordination auch zu einer Spinzustandsänderung führen. Im Fall von Eisen(II) als Metallzentrum wird, wie in Abbildung 3.3 zu erkennen, zwischen einem fünffach-koordinierten und einen sechsach-koordinierten Komplex geschaltet. In quadratisch-pyramidaler Koordination liegen Eisen(II)-Systeme stets als HS-Komplex vor, während der Spinzustand bei oktaedrischer Koordinationsgeometrie von den verwendeten Liganden abhängt. Der Trident-Azpy-Ligand **4** beinhaltet, inklusive der photoschaltbaren Einheit, drei Pyridin-Ringe und stellt insgesamt einen guten π -Akzeptor-Liganden dar, sodass bei Koordination des Schaltarms und einem geeigneten zusätzlichen bidentaten π -Akzeptor-Liganden ein LS-Komplex erwartet werden kann. Um die Koordination des Schaltarms zu gewährleisten und ein Wegdrehen des *cis*-Isomers zu verhindern, stellte sich in den Berechnungen von HANNAH BRANDENBURG eine Verbrückung des Azopyridins an das tridentate Grundgerüst über eine Methylgruppe als geeignet heraus.^[149]

Im Rahmen dieser Arbeit sollte zunächst der vorgestellte neue photoschaltbare Azpy-Trident Ligand **4** synthetisiert und hinsichtlich der photoschaltbaren Eigenschaften mittels UV/Vis- sowie NMR-Spektroskopie untersucht werden. Anschließend sollte der entsprechende Eisen(II)-Trident-Skorpion-LD-CISSL-Komplex generiert werden und es sollten in Bezug auf den LD-CISSL-Effekt sowohl UV/Vis-spektroskopische als auch EVANS-NMR-spektroskopische Methoden angewendet werden. Zusätzlich sollte versucht werden, quantenchemische Berechnungen für den entsprechenden Eisen(II)-Komplex durchzuführen, um so eine Möglichkeit zu finden, auch für Eisen(II)-Systeme Vorhersagen zu einem LD-CISSL-Verhalten treffen zu können. Die Ergebnisse zu diesem Thema werden in Kapitel 5 vorgestellt und diskutiert.

3.3 Nickel(II)-LD-CISSL-System mit tetridentatem Grundgerüst

Der Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** beinhaltet den photoschaltbaren Salpn Liganden *N,N*-[Bis-salicylidene-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin **5**. Wie in Abbildung 3.4 links gezeigt, liegt der Komplex als *trans*-Isomer als quadratisch-planarer LS-Komplex vor. Durch Belichtung soll der Ligand in das *cis*-Isomer übergehen, welches an das Nickel-Metallzentrum koordinieren und so der quadratisch-pyramidalen HS-Komplex (Abbildung 3.4, rechts) erhalten werden soll. HANNAH BRANDENBURG konnte für den Komplex **2** in ihrer Arbeit eine 13-stufige Syntheseroute entwickeln und den schaltbaren Salpn-Liganden **5** hinsichtlich seiner

photoschaltbaren Eigenschaften UV/Vis- und NMR-spektroskopisch untersuchen; auch konnte sie erste Untersuchungen in Bezug auf den LD-CISSL-Effekt durchführen.^[149]

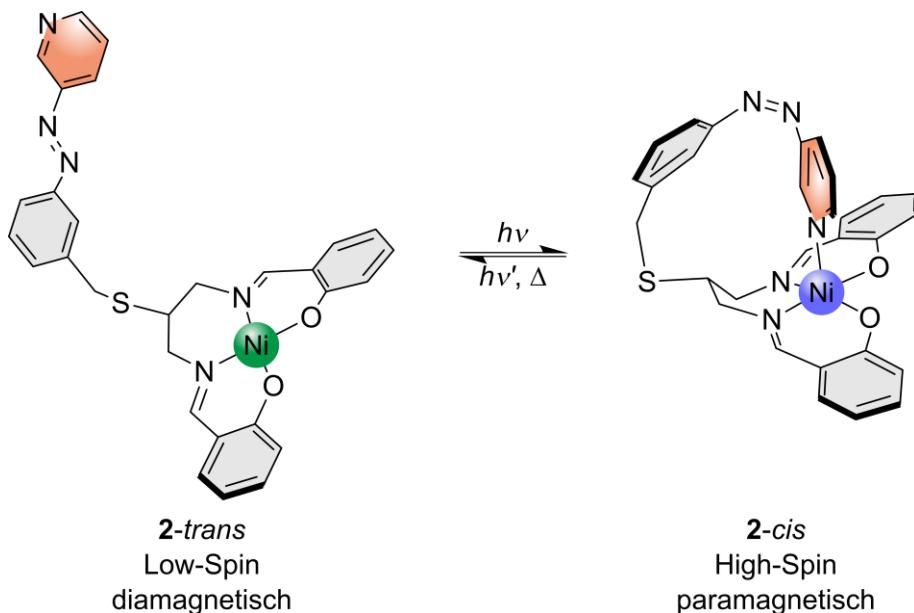


Abbildung 3.4: Gezeigt ist der Nickel(II)-Salpn-Skorpion-Komplex von HANNAH BRANDENBURG als mögliches LD-CISSL-System (Salpn = *N,N'*-Bis-salicylidien-1,3-propylendiimin). Als *trans*-Isomer liegt ein LS-Komplex vor, der durch Belichtung in den paramagnetischen *cis*-HS-Komplex übergehen soll.^[149]

Allerdings konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob der gewünschte Komplex erhalten wurde, weshalb auch die Untersuchungen hinsichtlich eines möglichen LD-CISSL-Effektes kritisch zu betrachten sind. Aus diesem Grund sollte in Kooperation mit TAMMY BIALAS-RAPP und LEONIE FITSCHEN versucht werden, den Komplex **2** zu reproduzieren und ebenfalls Reaktionsschritte in der Syntheseroute zu optimieren. Abschließend sollte auch dieses System hinsichtlich des LD-CISSL-Effekts untersucht werden und dazu sowohl die UV/Vis-Spektroskopie, als auch die EVANS-NMR-Spektroskopie genutzt werden. Die Resultate zum Nickel-LD-CISSL-System werden in Abschnitt 6 dargestellt und erläutert.

4 Entwicklung eines Eisen(II)-CISSS-Systems mit tridentatem Grundgerüst

Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert, wird bei einem CISSS-System eine Spinschaltung durch die Zugabe eines axialen Liganden induziert. Im Fall von Eisen(II)-Komplexen findet dabei ein Übergang von einem quadratisch-pyramidalen Komplex zu einem oktaedrischen Komplex statt. Abbildung 4.1 stellt schematisch den CISSS-Effekt für ein Eisen(II)-System dar und zeigt die Besetzung der zugehörigen d-Orbitale. Dabei liegt bei dem fünffach-koordinierten quadratisch-pyramidalen Komplex der High-Spin-Zustand vor. Durch die Koordination eines axialen Liganden geht das System in einen oktaedrischen Komplex über, der bei geeigneter Ligandenfeldaufspaltung einen Low-Spin-Zustand aufweist.^[151,152]

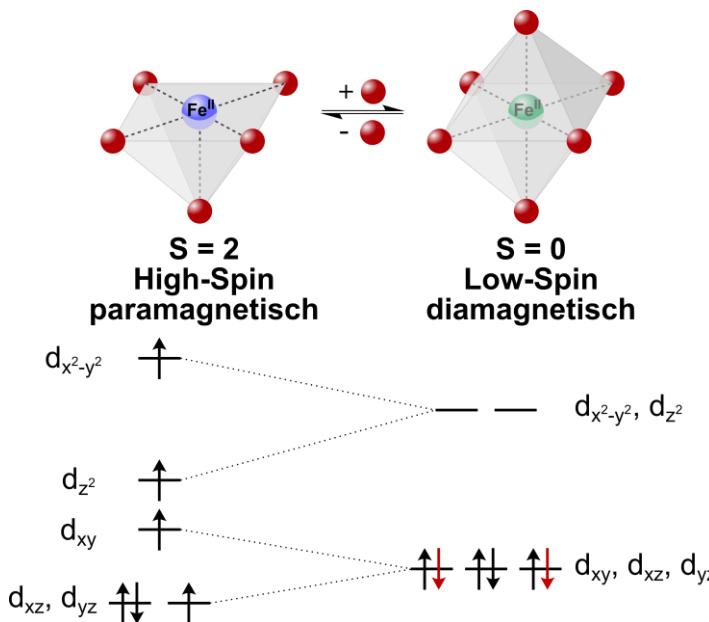


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des CISSS-Effekts anhand von Eisen(II) mit Besetzung der beteiligten Orbitale: Fünffach-koordiniert liegt Fe(II) als quadratisch-pyramidaler HS-Komplex vor (links). Durch Koordination eines axialen Liganden bildet sich der oktaedrische Komplex (rechts), der bei geeigneter Ligandenfeldaufspaltung im LS-Zustand vorliegen kann.^[151,152]

Zur Evaluierung eines geeigneten Designs des Fe(II)-CISSS-Systems wurden zunächst DFT-Rechnungen durchgeführt. Dabei kann sowohl berechnet werden, ob die Bindung des axialen Liganden energetisch begünstigt ist, als auch, ob dabei ein Spinwechsel stattfinden würde. Daher wurden zunächst Geometrieeoptimierungen durchgeführt, wofür die Strukturen zuerst mit dem UFF Kraftfeld^[153] von Avogadro^[154] und danach mit der semiempirischen Methode PM7,^[155] die in MOPAC2016^[156] implementiert ist, voroptimiert wurden. Anschließend wurde für die Geometrieeoptimierung das Programm ORCA der Versionen 4.1.0 bzw. 4.2.1 genutzt.^[157,158] Es wurde das B3LYP-Funktional^[159] und der Basissatz def2-SVP,^[160] der Hilfsbasissatz def2/J,^[159,161]

das Dispersionskorrektur-Schema mit Becke-Johnson-Dämpfung D3BJ^[162,163] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet. Anschließend wurden mit den optimierten Geometrien Single Point Energien berechnet. Hierzu wurde ebenfalls das B3LYP-Funktional,^[159] der Basissatz def2-QZVP,^[160] der Hilfsbasissatz def2/J^[159,161] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet. Aufgrund fehlender Literaturdaten zu DFT-Rechnungen vergleichbarer Eisen(II)-Systeme wurde auf Funktionale und Basissätze zurückgegriffen, die bereits für andere Eisen(II)-Systeme im Arbeitskreis TUCZEK verwendet wurden.^[165,166]

Um Aussagen über die Bindungsaffinität zu axialen Liganden zu treffen, wurden gemäß Gleichung (1) in Abbildung 4.2 die Enthalpien für den fünffach-koordinierten High-Spin-Komplex (H_{Fe}) sowie für freies Pyridin (H_{Py}) und für den sechsfach-koordinierten Low-Spin-Komplex (H_{FePy}) berechnet. Aus der Differenz der HS-Spezies mit dem freien Pyridin und der LS-Spezies kann dann die Bindungsenthalpie berechnet werden. Ist diese negativ, ist die Bindung entsprechend begünstigt.

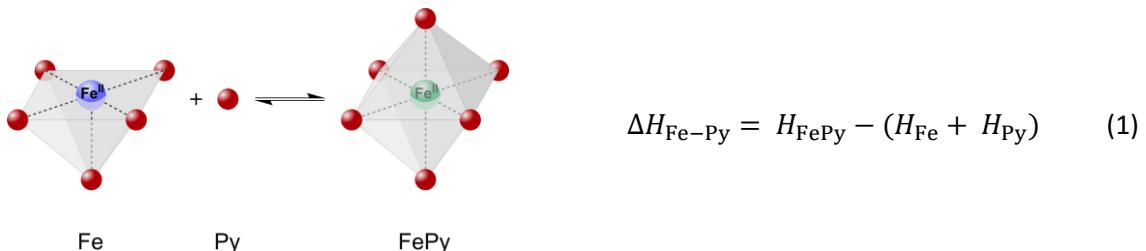


Abbildung 4.2: Links sind schematisch der fünffach-koordinierte HS-Komplex (Fe), der sechsfach-koordinierte LS-Komplex (FePy) sowie das freie Pyridin (Py) dargestellt. Rechts ist Gleichung (1) für die Berechnung der Bindungsenthalpie aufgeführt.

Um die Enthalpien der jeweiligen Spezies aus Gleichung (1) zu erhalten, wurde Gleichung (2) verwendet:

$$H = E_{\text{elec}} + H_{\text{corr}} \quad (2)$$

Dabei ist E_{elec} die elektronische Energie, die bei der Single Point Energie-Berechnung erhalten wird und H_{corr} die sogenannte *total correction*, die sich aus der Nullpunktsenergie sowie thermischen Korrekturen zusammensetzt und durch die Geometrieoptimierung erhalten wird.

Um ebenfalls zu überprüfen, ob ein Spinwechsel bei Koordination des Pyridins als axialer Ligand stattfindet, wurden zusätzlich Berechnungen des sechsfach-koordinierten Komplexes (FePy) im HS-Zustand durchgeführt. Mithilfe der berechneten Enthalpien und den erhaltenen Bindungslängen lassen sich anschließend Aussagen darüber treffen, welcher Spinzustand beim sechsfach-koordinierten Komplex (FePy) wahrscheinlicher ist.

Wie in Abschnitt 3.1 vorgestellt, sollte für den CISSL-Komplex Bis(2-pyridylmethyl)-benzylamin (**3**) als tridentater Ligand verwendet und ein zusätzlicher bidentater Ligand gefunden werden, um die Koordinationsgeometrie zu vervollständigen. So kann der Komplex, wie in Abbildung 4.3 zu sehen, prinzipiell in drei verschiedenen Isomeren vorkommen; dabei existieren zwei faciale (*fac*-1 und *fac*-2) und eine meridionale (*mer*) Koordinationsmöglichkeit des tridentaten Liganden. Da die Ligandenfeldstabilisierungsenergie maximal ist, wenn der stärkste σ -Donor-Ligand, hier die Aminogruppe, in axialer Position ist und die π -Akzeptor-Liganden in äquatorialer Position sind, sollte die *fac*-1-Struktur die energetisch günstigste Struktur sein. Um dies zu bestätigen, wurden die quantenchemischen Berechnungen jeweils für alle Isomere durchgeführt (siehe unten).

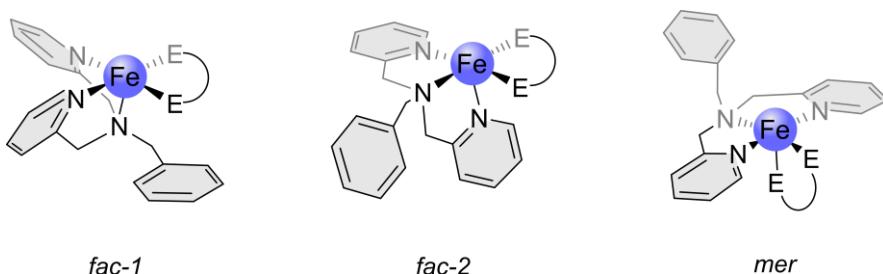


Abbildung 4.3: Gezeigt sind die drei möglichen Isomere des Ziel-CISSL-Komplexes: *fac*-1 (links), *fac*-2 (Mitte) und *mer* (rechts). Der bidentate Coligand ist allgemein mit E-E dargestellt, wobei E ein beliebiges Donoratom sein kann.

Im Rahmen dieser Arbeit sind, wie in Abbildung 4.4 gezeigt, verschiedene Fe(II)-CISSL-Designs entstanden, bei denen jeweils der bidentate Coligand variiert wurde. Zunächst wurde versucht, den Komplex **6** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentaten Coliganden zu erhalten (Abbildung 4.4, oben links). Aufgrund der guten π -Akzeptor-Eigenschaften des 2,2'-Bipyridins (**7**) sollte durch Koordination von Pyridin ein oktaedrischer LS-Komplex zu erwarten sein. Als Nächstes ist das CISSL-Zielsystem **8** mit Acetylacetonat (acac, **9**) entwickelt worden (Abbildung 4.4, oben rechts). Acac **9** ist zwar ein schwächerer Ligand als Bipyridin (**7**), in Kombination mit dem tridentaten Liganden **3** und Pyridin als sechsten Liganden wird aber auch hier eine große Ligandenfeldaufspaltung und folglich ein LS-Komplex erwartet. Abschließend sind drei Systeme als CISSL-Zielsystem entwickelt worden, die jeweils Bisimidazolmoleküle als bidentate Coliganden enthalten (Abbildung 4.4 unten). Dabei wurde beim bim-Komplex **10** 2,2'-Bisimidazol (**11**), beim xbim-Komplex **12** 1,1'-(*a,a'*-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (**13**) und beim bmik-Komplex **14** Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (**15**) als bidentater Coligand verwendet. Da Bisimidazol (**11**) ein ähnlich starker π -Akzeptor-Ligand wie 2,2'-Bipyridin (**7**) ist, wird hier ebenfalls von einem Spinübergang ausgegangen. Verglichen mit 2,2'-Bisimidazol (**11**) sollte der xbim-Ligand **13** aufgrund der Phenylgruppe ein schwächerer Ligand und der bmik-Ligand **15** durch das Keton ein stärkerer Ligand sein.

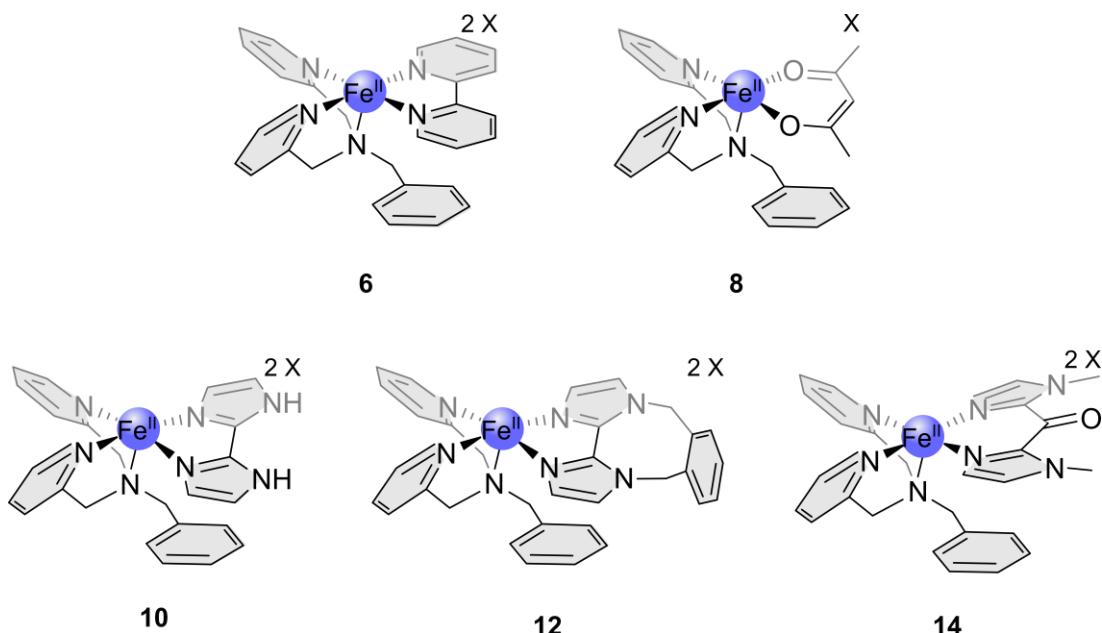


Abbildung 4.4: Gezeigt sind die in dieser Arbeit behandelten Ziel-CISSL-Systeme, bei denen der bidentate Coligand variiert wurde. Oben sind links der Bipyridin-Komplex **6** sowie rechts der acac-Komplex **8** zu sehen (acac = Acetylacetonat). Unten sind von links nach rechts der bim-Komplex **10** (bim = 2,2'-Bisimidazol), der xbim-Komplex **12** (xbim = 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol) und der bmik-Komplex **14** (bmik = Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton) dargestellt. Gegenionen sind allgemein als X bezeichnet.

In den folgenden Abschnitten wird für jedes System zunächst auf die DFT-gestützten Designs und anschließend auf die Synthesen bzw. Untersuchungen hinsichtlich des CISSS-Effektes eingegangen.

4.1 Fe(II)-CISSS-System mit 2,2'-Bipyridin als bidentater Coligand

Als Erstes sollte das in Abbildung 4.5 gezeigte Fe(II)-CISSS-System $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})]\text{X}_2$ **6** mit trident = Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (**3**) und bipy = 2,2'-Bipyridin (**7**) generiert werden. Da verschiedene Eisen(II)-salze bei den Synthesen eingesetzt wurden, variiert das Gegenion X^- .

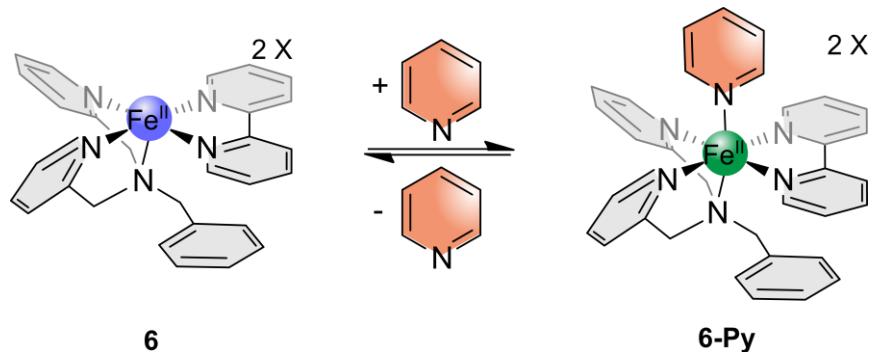


Abbildung 4.5: Gezeigt ist der Ziel-Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})]\text{X}_2$ **6** mit trident = Bis(2-pyridylmethyl)-benzylamin (**3**) und bipy = 2,2'-Bipyridin (**7**) (linke Struktur, blau = HS). Durch Koordination von Pyridin soll der rechts gezeigte Komplex **6-Py** entstehen und der CISS-Effekt nachgewiesen werden (grün = LS).

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen vorgestellt und anschließend auf die Synthesen des Systems **6** eingegangen. Dabei hatte JONAS STRÖH im Rahmen seines F3-Praktikums unter meiner Anleitung erste Syntheseversuche des Zielkomplexes **6** unternommen.^[167] Diese sind von mir reproduziert und weiterentwickelt worden.

4.1.1 Quantenchemische Berechnungen

Wie zu Beginn des Kapitels in Abbildung 4.2 und den Gleichungen (1) und (2) beschrieben, wurden die Enthalpien für die drei möglichen Isomere des fünffach-koordinierten Komplexes **6** und des sechsfach-koordinierten Komplexes **6-Py** berechnet und so die Bindungsenthalpien für die Bindung des Pyridins bestimmt. Bei den sechsfach-koordinierten Komplexen wurden die Enthalpien jeweils für den LS- als auch für den HS-Zustand berechnet. So lässt sich bei den erhaltenen Bindungsenthalpien erkennen, welcher Spinzustand der energetisch günstigere ist und ob prinzipiell ein CISSS-Effekt stattfinden kann. In Abbildung 4.6 sind unten von links nach rechts die gerechneten Strukturen des *fac-1*-, *fac-2*- und des *mer*-Isomers des sechsfach-koordinierten Komplexes **6-Py** abgebildet. Darüber sind jeweils die berechneten Bindungsenthalpien graphisch dargestellt, wobei die HS-Zustände in blau und die LS-Zustände in grün gezeigt sind. Allgemein lässt sich erkennen, dass die obige Vermutung, dass das *fac-1*-Isomer das energetisch günstigste Isomer ist, bestätigt werden konnte. In diesem Fall liegen alle Pyridinringe des Systems in äquatorialer Ebene und weisen als π -Akzeptoren hier die stärkste Orbitalüberlappung mit den t_{2g} -Orbitalen des Metallzentrums auf. Das Amin als σ -Donor hingegen nimmt in der *fac-1*-Struktur die axiale Position ein und begünstigt damit die Orbitalüberlappung mit den e_g -Orbitalen des Metallzentrums. In der *mer*-Geometrie sind die σ -Donor-/ π -Akzeptor-Eigenschaften am schwächsten, weshalb hier auch der LS-Zustand am ungünstigsten ist. Zusätzlich wird im Fall des *fac-1*-Isomers deutlich, dass mit -15.87 kcal/mol der LS-Zustand energetisch begünstigter ist als der HS-Zustand mit -11.93 kcal/mol. Somit wäre theoretisch ein CISSS-Effekt vom fünffach-koordinierten HS-Komplex zum sechsfach-koordinierten LS-Komplex zu erwarten. Ebenso ergaben die DFT-Rechnungen beim *fac-2*- (HS: -3.87 kcal/mol, LS: -4.88 kcal/mol) bzw. *mer*-Isomer (HS: -3.12 kcal/mol, LS: -2.53 kcal/mol) in beiden Fällen, dass der LS-Komplex energetisch günstiger und entsprechend ein CISSS-Effekt zu erwarten ist. Im Abschnitt B.1 in Tabelle B.1 im Anhang sind alle erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sämtlicher Isomere und Spinzustände zusammengefasst.

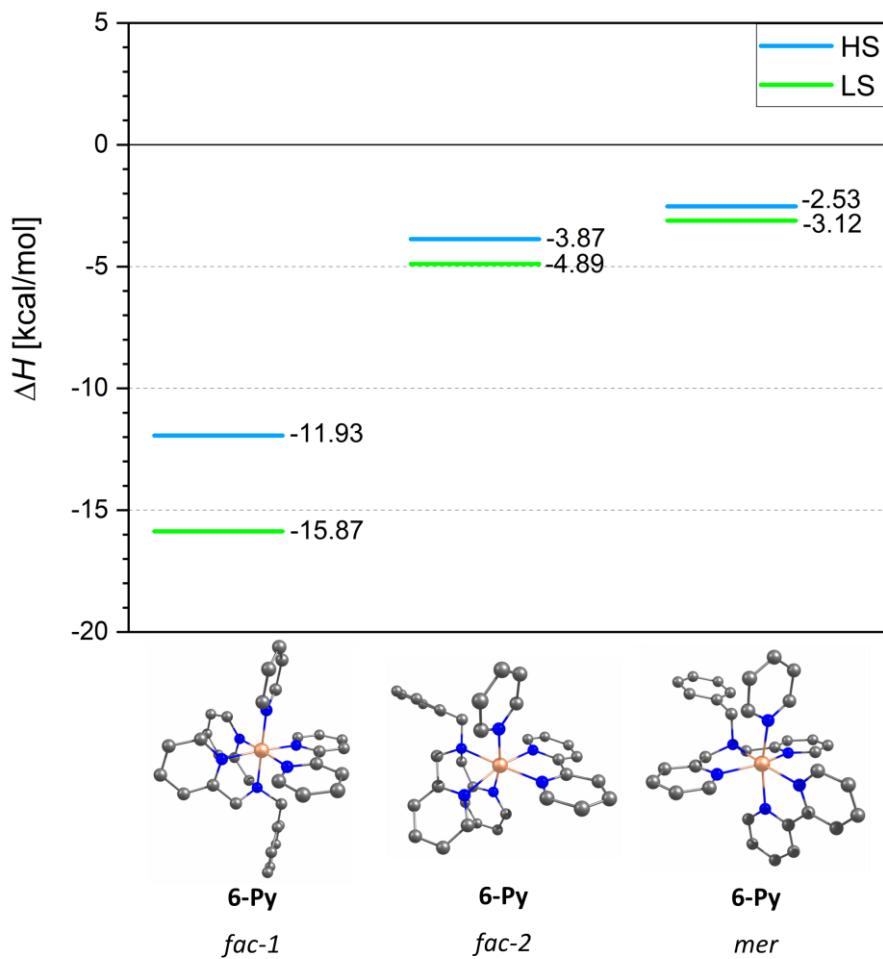


Abbildung 4.6: Unten sind die Strukturen der sechsfach-koordinierten Komplexisomere von **6-Py** gezeigt: Links ist das *fac-1*, in der Mitte das *fac-2* und rechts das *mer*-Isomer zu sehen. Oben sind graphisch die berechneten Bindungsenthalpien der jeweiligen Isomere und der unterschiedlichen Spinzustände (HS: blau, LS: grün) dargestellt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Zusätzlich wurden mittels der Geometrieoptimierung wichtige strukturelle Informationen erhalten. So fasst Tabelle 4.1 neben den berechneten Geometrien und der erhaltenen Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ des *fac-1*-Isomers, den Fe-N-Bindungsabstand vom Metallzentrum zum Pyridin-Stickstoff sowie den Fe-N-C_p-Winkel zusammen. Der Fe-N-C_p-Winkel geht vom Eisenzentrum über den Pyridin-Stickstoff zum *para*-ständigen Kohlenstoffatom im Pyridin und beträgt im Idealfall 180°.^[143,149,168] Der Fe-N-Bindungsabstand hingegen kann herangezogen werden, um Aussagen über den Spinzustand zu treffen. In einem LS-Fe(II)-Komplex beträgt der Abstand zum Stickstoffatom üblicherweise ca. 2 Å, während diese Bindung bei HS-Fe(II)-Systemen ungefähr 2.2 Å lang ist.^[8,9,26,27] Beim *fac-1*-Isomer des Bipyridin-Komplexes **6-Py** konnte ein Fe-N-Bindungsabstand von 2.04 Å erhalten werden, was sehr gut zum LS-Zustand passt. Auch ist der Fe-N-C_p-Winkel mit 175.6° sinnvoll für die Bindung eines axialen Liganden. So wurden für alle Isomere und Spinzustände der Bindungsabstand und Fe-N-C_p-Winkel berechnet (vgl. Abschnitt B.1.2, Tabelle B.6 und Tabelle B.7 im Anhang).

Dabei konnten für alle LS-Komplexe sinnvolle Fe-N-Bindungslängen von ca. 2 Å und für alle HS-Komplexe von ca. 2.2 Å erhalten werden. Auch die Fe-N-C_p-Winkel liegen bei allen Isomeren dicht an den idealen 180° und sind im LS-Zustand größer und damit optimaler als in den jeweiligen HS-Zuständen.

Tabelle 4.1: Gezeigt sind die berechneten Strukturen des quadratisch-pyramidalen HS- und des oktaedrischen LS-Komplexes des *fac-1*-Isomers von **6** und **6-Py**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **6-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-15.87	2.04	175.6
6 <i>fac-1</i>	6-Py <i>fac-1</i>			

Zusammenfassend konnte mittels der DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass das *fac-1*-Isomer das energetisch günstigste Isomer sein sollte. Zusätzlich konnte für die Bindung von Pyridin und den damit einhergehenden Übergang vom quadratisch-planaren HS-Komplex zum oktaedrischen LS-Komplex eine negative Bindungsenthalpie bestimmt werden. Somit sollte für das 2,2'-Bipyridin-System **6** ein CISSS-Effekt nachweisbar sein. Wichtig zu erwähnen ist, dass aufgrund fehlender Literaturdaten zu DFT-Rechnungen vergleichbarer Eisen(II)-Systeme und allgemein fehlender experimenteller Daten keine Aussage über die Richtigkeit der vorliegenden Ergebnisse zu treffen ist. Erst durch einen Vergleich mit experimentellen Daten wäre eine Aussage über die Verwendbarkeit dieser Funktionale und Basissätze für die vorliegenden Systeme möglich.

4.1.2 Synthese des Trident-Liganden

Für die Synthese des Trident-Liganden Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (**3**) wurde die in Abbildung 4.7 dargestellte Syntheseroute nach JESSICA HAMANN verfolgt.^[169] Dabei wurde zunächst eine Iminkondensation mit 2-Picolylamin (**16**) und Pyridin-2-carbaldehyd (**17**) durchgeführt und anschließend mit Natriumborhydrid reduziert, sodass Bis(2-pyridylmethyl)amin (**18**) mit einer Ausbeute von 68 % erhalten werden konnte.

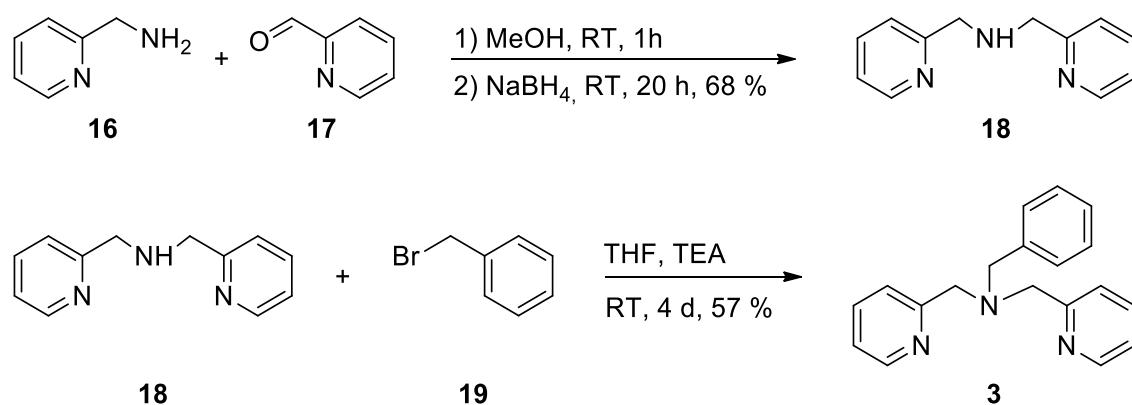


Abbildung 4.7: Gezeigt ist die zweistufige Syntheseroute des Trident-Liganden **3**. Im ersten Schritt wird das Amin **18** generiert und im nächsten Schritt mit Benzylbromid (**19**) zum Liganden **3** umgesetzt.^[169]

Daraufhin wurde das Amin **18** mittels Triethylamin deprotoniert und mit Benzylbromid (**19**) zum gewünschten Trident-Liganden **3** umgesetzt. Dieser wurde mit einer moderaten Ausbeute von 57 % erhalten und auf diese Weise für alle CISSS-Komplex-Synthesen aus diesem Kapitel generiert und eingesetzt.

4.1.3 Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit bipy als bidentater Coligand

Um den Zielkomplex **6** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentaten Coliganden zu erhalten, sollte allgemein wie in Abbildung 4.8 dargestellt vorgegangen werden. Dabei sollte der tridentate Ligand **3** zunächst gelöst und anschließend zu einer Eisen(II)salz-Lösung gegeben werden. In einem zweiten Schritt sollte schließlich der bidentate Coligand **7** hinzugegeben werden. Da Gegenionen sowohl einen Einfluss auf die Synthesen als auch auf das Koordinationsverhalten des Komplexes haben können, sollten zunächst verschiedene Eisen(II)salze ausprobiert werden (Bezeichnung X in Abbildung 4.8). So sollte insbesondere in Hinblick auf das entsprechende LD-CISSL-System evaluiert werden, welches Gegenion am geeignetsten wäre. Während der tridentate Ligand **3** wie oben beschrieben synthetisiert wurde, konnte der bidentate Ligand 2,2'-Bipyridin (**7**) käuflich erworben und direkt eingesetzt werden.

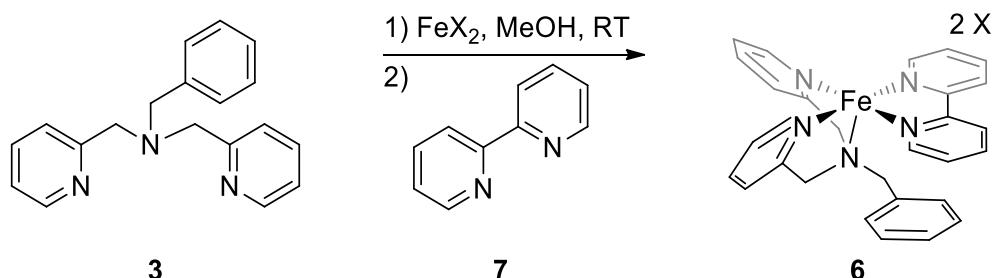


Abbildung 4.8: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese des Ziel-CISSL-Komplexes **6**. Im ersten Schritt sollte ein Eisen(II)salz (FeX_2) mit dem tridentaten Liganden **3** versetzt und im zweiten Schritt der bidentate Coligand 2,2'-Bipyridin (**7**) zugegeben werden. Je nach eingesetztem Eisen(II)salz variiert das Gegenion X^- .

In dieser Arbeit wurden als Eisen(II)salze $\text{Fe}(\text{II})(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Fe}(\text{II})(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{II})\text{Cl}_2$, $\text{Fe}(\text{II})(\text{BF}_4)_2$ und $\text{Fe}(\text{II})(\text{BPh}_4)_2$ eingesetzt. Auf die jeweiligen Syntheseversuche wird im Folgenden eingegangen.

4.1.3.1 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$

Als Erstes wurde versucht, den gewünschten Komplex **6** mit Perchlorat als Gegenion zu erhalten. Perchlorat als Gegenion bietet den Vorteil, dass es nur schwach koordiniert und so die Koordination von Pyridin als axialen Liganden für den CISSL-Effekt nicht beeinflusst werden sollte.^[170–172] Es wurde zunächst die Synthesestrategie A verfolgt, die in Abbildung 4.9 (schwarz) dargestellt ist.

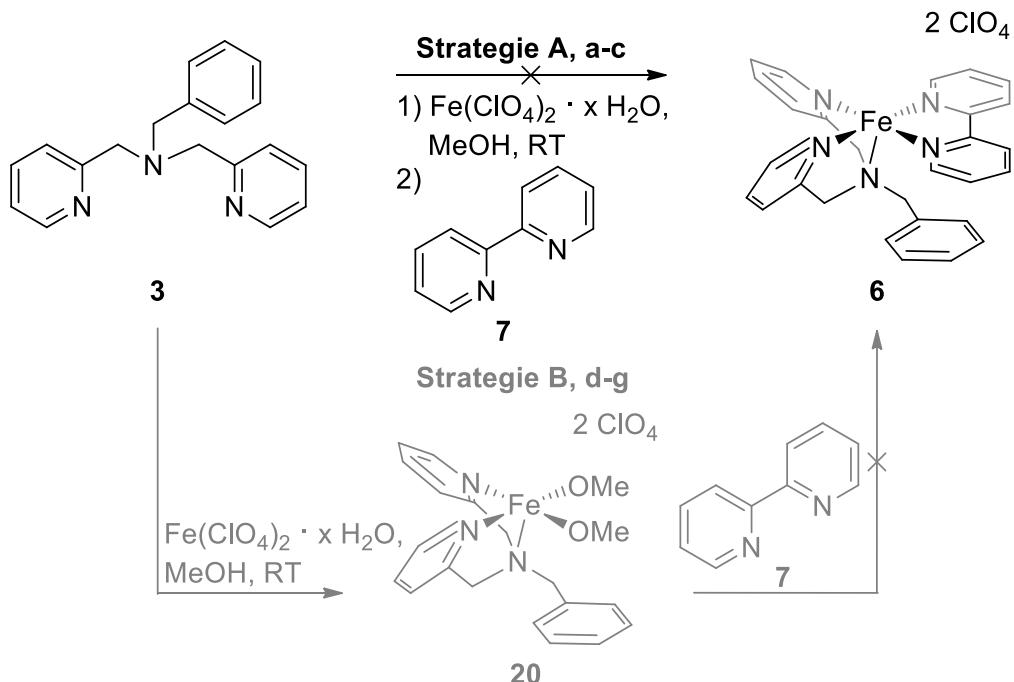


Abbildung 4.9: Gezeigt sind die zwei Synthesestrategien zur Herstellung des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **6** mit Perchlorat als Gegenion. Bei der Strategie A (schwarz) wurde zunächst Eisen(II)perchlorat-Hydrat in Methanol mit dem tridentaten Ligand **3** versetzt und unterschiedlich lang gerührt (MeOH, RT, a: 3 h; b: 1 d; c: 4 d). Anschließend wurde 2,2'-Bipyridin (**7**) zugegeben. Bei der Strategie B (grau) mit den Ansätzen d-g wurde versucht, den Komplex **20** als Zwischenstufe zu isolieren und diesen dann mit 2,2'-Bipyridin (**7**) zu versetzen (MeOH, RT, d-f: 1 d; g: 4 d).

Dabei sollte der tridentate Ligand **3** in Methanol gelöst und zu einer Lösung von Eisen(II)perchlorat-Hydrat in Methanol gegeben werden. Anschließend sollte eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (**7**) in Methanol zugegeben werden, um so den Komplex **6** zu erhalten. Es sind drei verschiedene Reaktionszeiten bis zur Zugabe von 2,2'-Bipyridin (**7**) gewählt worden, was in Tabelle 4.2 zusammengefasst ist (Ansätze a-c).

Im ersten Versuch wurde der Reaktionsansatz nach dem Zusammengeben des tridentaten Liganden **3** mit dem Eisen(II)salz drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bis der bidentate Ligand **7** zugegeben wurde (Ansatz a). Dabei fiel sofort ein roter Feststoff aus, der mittels Elementaranalyse und ESI-MS als homoleptischer Bipyridin-Komplex $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ identifiziert werden konnte. Um dies zu umgehen, wurde die Reaktionszeit bis zur Zugabe von 2,2'-Bipyridin (**7**) zunächst auf 24 Stunden (Ansatz b) und anschließend auf vier Tage erhöht (Ansatz c). Allerdings konnte auch bei diesen beiden Ansätzen lediglich der homoleptische Komplex nachgewiesen werden.

Aufgrund der Konkurrenzreaktion der Bildung des homoleptischen Komplexes $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$ wurde die in Abbildung 4.9 in grau gezeigte Synthesestrategie B verfolgt. Dabei sollte versucht werden, die Zwischenstufe **20** zu isolieren, bei der lediglich der tridentate Ligand **3** und Lösungsmittel koordiniert. Anschließend sollte dann der bidentate Coligand **7** zugegeben werden. In Tabelle 4.2 sind die dazu durchgeföhrten Ansätze d-g zusammengefasst. Bei den Ansätzen d-f wurde jeweils eine Lösung des tridentaten Liganden **7** und Eisen(II)perchlorat-Hydrat in Methanol für 24 Stunden bei Raumtemperatur und bei dem Ansatz g für vier Tage gerührt. Anschließend wurden die Ansätze in der Kälte gelagert (Ansatz d), zur Hälfte eingeengt und in der Kälte gelagert (Ansatz e) oder zur Hälfte eingeengt, mit Diethylether überschichtet und in der Kälte gelagert (Ansätze f und g). Es konnte entweder kein Feststoff (Ansätze d und e) oder ein brauner Feststoff (Ansätze f und g) isoliert werden, bei dem es sich um eine Mischung verschiedenster Produkte handelte, aber weder die gewünschte Zielverbindung **6** noch die Edukte konnten eindeutig identifiziert werden. Entsprechend wurde bei den Ansätzen d und e auf eine Zugabe des bidentaten Coliganden **7** verzichtet. Auch wenn bei dem erhaltenen Feststoff bei den Ansätzen f und g das gewünschte Produkt **6** nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte, wurde hier jeweils 2,2'-Bipyridin (**7**) zugegeben. Dabei wurde jeweils nur eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um die Bildung des homoleptischen Komplexes zu unterbinden. Es konnte bei beiden Ansätzen ein dunkelbrauner Feststoff erhalten werden, bei dem es sich beim Ansatz f ebenfalls um ein Produktgemisch handelte, aber auch hier konnte kein Produkt identifiziert werden. Beim Ansatz g konnte massenspektrometrisch der homoleptische Komplex nachgewiesen werden. Ebenso wie zuvor schienen neben dem

homoleptischen Komplex noch weitere Produkte vorzuliegen. Es konnte aber weder das gewünschte Produkt **6** nachgewiesen, noch identifiziert werden, um welche weiteren Nebenprodukte es sich handeln könnte.

Tabelle 4.2: Reaktionszeiten vor Zugabe von 2,2'-Bipyridin (**7**) für die verschiedenen Ansätze der entwickelten Synthesestrategien A (Ansätze a-c) und B (Ansätze d-g) und die erhaltenen Produkte.

Ansatz	Reaktionszeit vor Zugabe von 2,2'-Bipyridin (7)	Produkt
Strategie A		
a	3 h	[Fe(bipy) ₃](ClO ₄) ₂
b	1 d	[Fe(bipy) ₃](ClO ₄) ₂
c	4 d	[Fe(bipy) ₃](ClO ₄) ₂
Strategie B		
d	1 d	nicht identifiziert
e	1 d	nicht identifiziert
f	1 d	nicht identifiziert
g	4 d	[Fe(bipy) ₃](ClO ₄) ₂

Weder die Synthesestrategie A noch die Synthesestrategie B führten zum gewünschten Produkt **6** mit Perchlorat als Gegenion, weshalb weitere Versuche unterlassen wurden und als Nächstes das eingesetzte Eisen(II)salz variiert werden sollte.

4.1.3.2 Synthese von [Fe(trident)(bipy)][(CF₃SO₃)₂]

Um auch weiterhin kein stark koordinierendes Gegenion zu verwenden, wurde als Nächstes versucht, den Komplex **6** mit Triflat als Gegenion zu generieren. Dieses koordiniert zwar etwas stärker als Perchlorat, sollte aber deutlich schwächer als Pyridin koordinieren und für einen CISSS-Effekt kein Problem darstellen.^[170-172] Aufgrund der starken Konkurrenzreaktion der Bildung des homoleptischen Bipyridin-Komplexes wurde in diesem Fall eine direkte Umsetzung gemäß der Synthesestrategie A aus Abschnitt 4.1.3.1 ausgeschlossen (vgl. Abbildung 4.9). Stattdessen wurde die in Abbildung 4.10 gezeigte Synthesestrategie über die Zwischenstufe **20** gewählt.

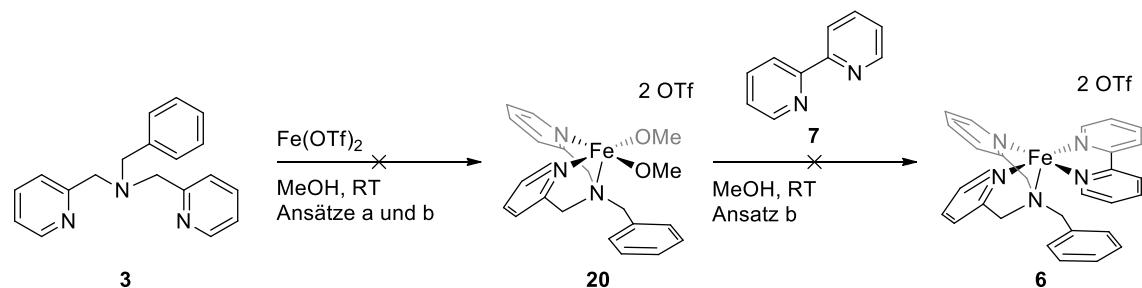


Abbildung 4.10: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **6** mit Triflat als Gegenion: Als Erstes sollte der Trident-Ligand **3** mit Eisen(II)triflat umgesetzt und die Zwischenstufe **20** isoliert werden (MeOH, RT, a: 2 d; b: 3 d). Anschließend sollte die Zwischenstufe **20** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) zum Zielkomplex **6** umgesetzt werden (b: MeOH, RT, 1 h).

Es wurde, wie bereits bei dem Perchlorat-Komplex, zunächst eine Lösung des tridentaten Liganden **3** und Eisen(II)triflat in Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurden als Reaktionszeiten zwei Tage bei Ansatz a und drei Tage bei Ansatz b gewählt. In beiden Fällen wurde der Reaktionsansatz im Anschluss zur Hälfte eingeengt, mit Diethylether überschichtet und in der Kälte gelagert; es konnte bei beiden Ansätzen kein Feststoff isoliert werden. Ansatz b wurde dennoch vollständig im Vakuum getrocknet, erneut in Methanol gelöst und mit 2,2'-Bipyridin (**7**) versetzt. Anschließend wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um eine Bildung des homoleptischen Bipyridin-Komplexes zu verhindern. Wieder wurde der Ansatz zur Hälfte eingeengt, mit Diethylether überschichtet und in der Kälte gelagert. Es konnte zwar ein dunkelbrauner Feststoff isoliert werden, allerdings konnte das gewünschte Produkt **6** nicht nachgewiesen werden. Neben weiteren Verunreinigungen, die nicht identifiziert werden konnten, konnte aber auch hier massenspektrometrisch der homoleptische Bipyridin-Komplex nachgewiesen werden.

Bisher zeigte sich, dass vor allem die Bildung des homoleptischen Bipyridin-Komplexes eine zu starke Konkurrenzreaktion darstellt und die Synthesestrategie über die Zwischenstufe **20** daher am sinnvollsten ist. Mit Perchlorat und Triflat als Gegenionen liegen aber so schwach koordinierende Anionen vor, dass wahrscheinlich eher das verwendete Lösungsmittel (hier Methanol) koordiniert und dadurch eine Isolierung der Zwischenstufe **20** sehr schwer scheint.^[170] Als Nächstes wurde probiert, dieses Problem zu umgehen, indem ein koordinierendes Gegenion verwendet werden sollte.

4.1.3.3 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$

Als Nächstes wurde Eisen(II)chlorid als Eisensalz eingesetzt, wobei Chlorid wesentlich stärker koordiniert als die bisher verwendeten Gegenionen Perchlorat und Triflat. Dies sollte dazu führen, dass, wie in Abbildung 4.11 zu erkennen, bei der Zwischenstufe **21** Chlorid und nicht das Lösungsmittel koordiniert. Obwohl eine Isolierung der Zwischenstufe **21** einfacher wäre, besteht bei der Verwendung von Chlorid als Anion die Gefahr, dass es zu stark koordiniert. Dann wäre eine Bindung von Pyridin als axialer Ligand und damit ein CISSS-Effekt nicht mehr möglich.^[170]

Wie in Abbildung 4.11 dargestellt, sind mit den Ansätzen a und b zwei Versuche unternommen worden, die Zwischenstufe **21** zu erhalten. Es wurde jeweils eine Lösung aus dem tridentaten Liganden **3** und Eisen(II)chlorid in Methanol bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde bei Ansatz a eine Reaktionszeit von einem Tag gewählt und bei Ansatz b eine Reaktionszeit von vier Tagen. In beiden Fällen konnte die Zwischenstufe **21** als beiger Feststoff isoliert werden; bei Ansatz a mit einer Ausbeute von 42 % und bei Ansatz b von 31 %. Bei Ansatz b ist allerdings

hinzuzufügen, dass das Produkt nicht vollständig rein erhalten werden konnte, weshalb auch die angegebene Ausbeute nichtzutreffend ist. Aus demselben Grund wurde auch lediglich das Zwischenprodukt **21**, das beim Ansatz a erhalten werden konnte, zur weiteren Umsetzung verwendet.

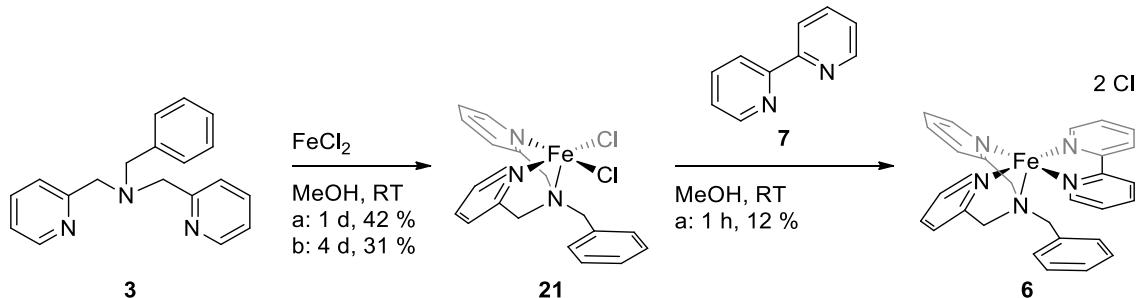


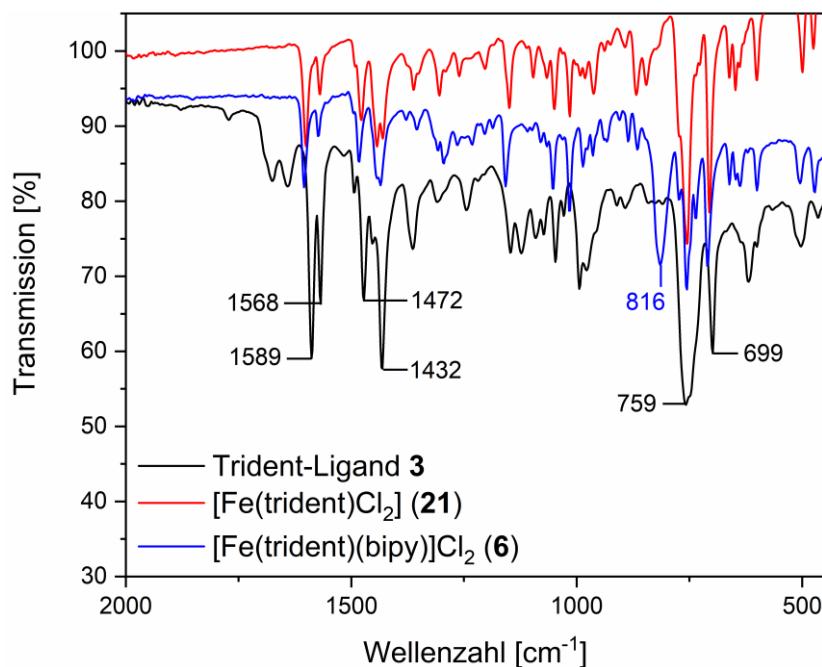
Abbildung 4.11: Syntheseschema zur Darstellung des Zielkomplexes **6** mit Chlorid als Gegenion. Im ersten Schritt sollte die Zwischenstufe **21** isoliert werden (MeOH, RT, a: 1 d; b: 4 d). Im zweiten Schritt sollte die Zwischenstufe **21** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) versetzt werden, um den Komplex **6** zu erhalten (a: MeOH, RT, 1 h).

In Tabelle 4.3 sind die berechneten sowie gemessenen Werte der CHNS-Analyse für Ansatz a von **21** gezeigt. Wie zu erkennen, weicht der gemessene Kohlenstoffwert noch um 1.23 % vom berechneten Wert ab, während die Differenzen bei H (0.18 %) und N (0.48 %) hingegen sehr gering sind. Im IR-Spektrum, was in Abbildung 4.12 in rot zu sehen ist, sind die charakteristischen Banden des tridentaten Liganden (schwarzes Spektrum) zu erkennen. Im Bereich von 1600 bis 1400 cm⁻¹ liegen beim Liganden **3** typischerweise die C=C- und C=N-Valenzschwingungen, die sich hier in Form von zwei Doppelbanden (1589 cm⁻¹, 1568 cm⁻¹ und 1472 cm⁻¹, 1432 cm⁻¹) zeigen. Genau diese Doppelbanden sind beim Komplex [Fe(trident)Cl₂] (**21**) im selben Intensitätsverhältnis bei leicht höheren Wellenzahlen zu sehen (rotes Spektrum). Auch sind beim Liganden **3** im schwarzen Spektrum Banden bei 759 cm⁻¹ und 699 cm⁻¹ vorhanden, die ebenfalls beim Komplex **21** vorkommen und typisch für C-H-Deformationsschwingungen monosubstituierter Aromaten sind.^[173] Zusätzlich konnte das gewünschte Zwischenprodukt **21** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens konnte die NMR-Spektroskopie nicht als Nachweis herangezogen werden, sodass lediglich aufgrund der Elementaranalyse, der IR-Spektroskopie und der ESI-MS-Spektroskopie von einem Erhalt von **21** ausgegangen wurde.

Tabelle 4.3: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des Ansatzes a des Zwischenproduktes **21**.

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{FeCl}_2$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	54.84	4.60	10.10
gefunden	53.61	4.78	9.62
Differenz	1.23	0.18	0.48

Als Nächstes wurde das Zwischenprodukt **21** in Methanol bei Raumtemperatur mit 2,2'-Bipyridin (**7**) versetzt und der Zielkomplex **6** als dunkelroter Feststoff erhalten, wenn auch nur mit einer Ausbeute von 12 % (vgl. Abbildung 4.11). Auch hier wurde insbesondere zum Vergleich mit der Zwischenstufe **21** die IR-Spektroskopie herangezogen, was in Abbildung 4.12 in blau dargestellt ist. Im Bereich von 1600 bis 1400 cm^{-1} liegen auch beim Komplex **6** die charakteristischen Doppelbanden des Trident-Liganden **3** der C=C- und C=N-Valenzschwingungen vor und auch hier sind sie aufgrund der Koordination zu höheren Wellenzahlen verschoben. Ebenfalls sind die Banden der C-H-Deformationsschwingungen monosubstituierter Aromaten zu sehen. Im Vergleich zum Trident-Liganden **3** und des Komplexes **21** ist hierbei allerdings eine weitere Bande bei 816 cm^{-1} zu sehen, die C-H-Deformationsschwingungen im 2,2'-Bipyridin (**7**) zugeordnet werden kann. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit beider Liganden konnten aber keine weiteren charakteristischen Unterschiede in den IR-Spektren ausgemacht werden.

**Abbildung 4.12:** Gezeigt sind die IR-Spektren des Trident-Liganden **3** (schwarz), des Zwischenproduktes **21** (rot) und des Ziel-Komplexes **6** mit Chlorid als Gegenion (blau).

Zusätzlich konnte der gewünschte Komplex **6** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Dabei konnte neben dem Molekülpeak von **6** ($[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$: m/z = 250.6) auch ein Massenpeak gefunden werden, der zum Komplex **6** mit nur einem Chlorid passen würde ($[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})\text{Cl}]^+$: m/z = 536.1). Dies deutet prinzipiell darauf hin, dass wahrscheinlich die sechste Koordinationsstelle mit einem Chlorid abgedeckt ist, lässt sich aber mittels der Massenspektrometrie nicht exakt nachweisen. Des Weiteren sind in Tabelle 4.4 die berechneten sowie gemessenen Werte der CHNS-Analyse und die daraus gebildete Differenz aufgezeigt. Während der Kohlenstoffwert noch eine Abweichung von 1.21 % aufweist, entsprechen die Werte für H und N fast den theoretischen Werten, weshalb nur von leichten Verunreinigungen auszugehen ist. Aufgrund des Paramagnetismus¹ konnte auch beim Komplex **6** nicht die NMR-Spektroskopie als weitere Analytik herangezogen werden. Der Komplex **6** wurde anschließend für weitere Untersuchungen hinsichtlich des CISSS-Effekts verwendet (vgl. Abschnitt 4.1.4).

Tabelle 4.4: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des Komplexes **6** mit Chlorid als Gegenion.

$\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{FeN}_5\text{Cl}_2$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	60.86	4.76	12.24
gefunden	59.65	4.94	12.24
Differenz	1.21	0.18	0.00

4.1.3.4 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})](\text{BF}_4)_2$

Obwohl der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$ (**6**) erhalten werden konnte, stellte sich bei den Untersuchungen hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung heraus, dass das Chlorid wahrscheinlich koordiniert (vgl. Abschnitt 4.1.4). Dadurch steht keine weitere freie Koordinationsstelle für Pyridin als axialen Ligand zur Verfügung, weshalb versucht wurde, das Gegenion Chlorid mittels Umsalzen auszutauschen. Hierbei wurde zunächst Tetrafluoroborat als Gegenion gewählt. Wie in Abbildung 4.13 gezeigt, ist dabei von der Zwischenstufe **21** ausgegangen worden. In einem Schritt ist dann sowohl 2,2'-Bipyridin (**7**) als auch Natriumtetrafluoroborat zugegeben und bei Raumtemperatur für eine Stunde in Methanol gerührt worden.

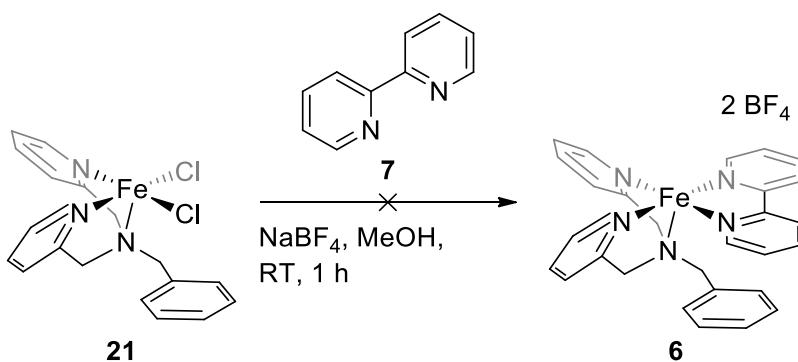


Abbildung 4.13: Syntheseschmied zur Generierung des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **6** mit Tetrafluoroborat als Gegenion. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})\text{Cl}_2]$ (**21**) sollte in einem Schritt mit 2,2'-Bipyridin (**7**) und Natriumtetrafluoroborat in Methanol bei Raumtemperatur umgesetzt werden.

Bei diesem Reaktionsansatz konnte ein dunkelroter Feststoff isoliert werden, wobei allerdings der gewünschte Komplex **6** nicht nachgewiesen werden konnte. Massenspektrometrisch konnte stattdessen erneut der homoleptische Komplex und zusätzlich der Komplex **6** mit nur einem Chlorid identifiziert werden. Auch eine Chloridanalyse zeigte, dass noch 3.54 % Chlorid in der Probe enthalten sind. Da sich bei den Untersuchungen zur Spinschaltung in Lösung (vgl. Kapitel 4.1.4) zeigte, dass sich bei dem Komplex **6** mit Chlorid kein CISSS-Effekt nachweisen ließ, wurden in diesem Fall keine Aufreinigungsversuche unternommen. Stattdessen wurde gleich versucht, ein anderes schwach koordinierendes Gegenion zu verwenden.

4.1.3.5 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2$

Ein weiteres schwach koordinierendes Gegenion bot die Verwendung von Tetraphenylborat. Wie in Abbildung 4.14 dargestellt, wurde auch hier von der Zwischenstufe **21** ausgegangen. In einem Schritt wurde sowohl das 2,2'-Bipyridin (**7**) als auch Natriumtetraphenylborat zugegeben und der Reaktionsansatz für eine Stunde bei Raumtemperatur in Methanol gerührt.

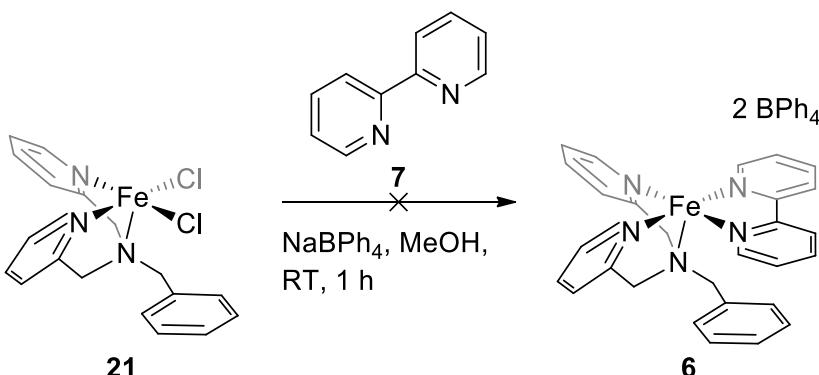


Abbildung 4.14: Syntheseschmied zur Generierung des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **6** mit Tetraphenylborat als Gegenion. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})\text{Cl}_2]$ (**21**) sollte in einem Schritt mit 2,2'-Bipyridin (**7**) und Natriumtetraphenylborat in Methanol bei Raumtemperatur umgesetzt werden.

Es konnte zwar ein dunkelroter Feststoff isoliert werden, allerdings ließ sich lediglich der homoleptische Bipyridin-Komplex nachweisen.

Da bei der Verwendung schwach koordinierender Gegenionen der gewünschte Komplex **6** nicht erhalten werden konnte und die Verwendung eines koordinierenden Gegenions zu Problemen bei der Untersuchung hinsichtlich des CISSS-Effekts führten (vgl. Abschnitt 4.1.4), ist auf weitere Syntheseversuche des Komplexes **6** verzichtet worden.

4.1.4 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung

Der in Abschnitt 4.1.3.3 vorgestellte Komplex **6** mit Chlorid als Gegenion sollte gemäß Abbildung 4.15 hinsichtlich des CISSS-Effekts untersucht werden. Dabei kann die Assoziationskonstante K_s (S = Spinzustandsänderung) ermittelt werden, um Aussagen über die Bindungsaffinität des Komplexes zu axialen Liganden zu treffen.

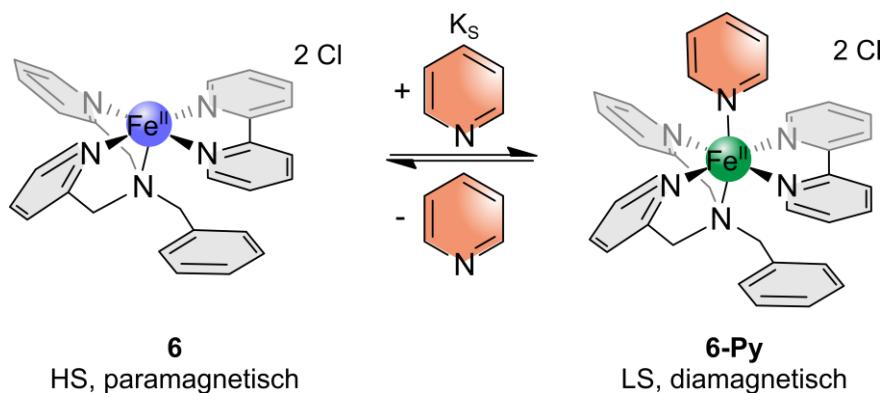


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des CISSS-Effektes anhand von Komplex **6** mit Chlorid als Gegenion: Der paramagnetische HS-Komplex **6** (links) soll durch Koordination von Pyridin in den diamagnetischen LS-Komplex **6-Py** (rechts) übergehen. Die Assoziationskonstante K_s (S = Spinzustandsänderung) gibt Informationen über die Bindungsaffinität zu axialen Liganden.

Um die Spinschaltung in Lösung zu untersuchen und die Assoziationskonstante K_s zu bestimmen, kann sowohl die UV/Vis- als auch die EVANS-NMR-Spektroskopie verwendet werden. Im Folgenden sollen beide Untersuchungsmethoden vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert werden.

4.1.4.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des CISSS-Effekts

Bei der Koordination eines axialen Liganden sind neben den strukturellen auch elektronische Änderungen eines Komplexes zu erwarten. Einerseits sollte die Änderung der Koordinationsumgebung sowie Komplexgeometrie zu veränderten oder verschobenen UV-Banden führen. Andererseits nimmt die Intensität von MLCT-Banden beim HS-LS-Übergang aufgrund des geringeren Metall-Ligand-Bindungsabstandes zu. Entsprechend sollten sich auch die Absorptionsspektren der beiden Komplexe **6** und **6-Py** voneinander unterscheiden, sodass die UV/Vis-Spektroskopie zur Untersuchung der Spinschaltung in Lösung eingesetzt und der Komplex **6** mit Chlorid als Gegenion sowohl in Dichlormethan (DCM) als auch in Pyridin

gemessen wurde. Dabei sollte der Komplex **6** gemäß Abbildung 4.15 in DCM als fünffach-koordinierter HS-Komplex **6** vorliegen und in Pyridin durch die Koordination des Pyridins in den sechsfach-koordinierten LS-Komplex **6-Py** übergehen. Durch das Durchführen einer Pyridinitratation kann zusätzlich mithilfe der Schenker-Auswertung die Assoziationskonstante K_s experimentell bestimmt werden. Dabei wird die Menge an zugegebenem Pyridin sukzessive erhöht, wodurch sich bei erfolgreicher Koordination des Pyridins auch die Konzentration des Komplexes **6-Py** erhöht. Sollte dabei ein Spinzustandswechsel stattfinden, kann mithilfe der damit einhergehenden Veränderung der Intensität der MLCT-Banden in Abhängigkeit der Komplexkonzentration die Bindungsaffinität zu Pyridin bestimmt werden.^[135,174]

Die erhaltenen UV-Spektren sind in Abbildung 4.16 abgebildet, wobei das Spektrum in DCM in rot und das in Pyridin in schwarz dargestellt ist. In DCM (rotes Spektrum) weist der Komplex **6** zwei Absorptionsbanden bei 265 nm ($18150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie 389 nm ($2192 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf, die typisch für Eisen(II)-Komplexe mit pyridinhaltigen Liganden sind.^[175] Insbesondere bei der MLCT-Bande bei 389 nm ist die Intensität und Lage abhängig von der Anzahl an Pyridin-Liganden. So wird diese mit zunehmender Pyridinanzahl intensiver und verschiebt sich zu höheren Wellenlängen.^[175] Entsprechend wurde erwartet, dass die MLCT-Bande an Intensität zunimmt, da durch Koordination von Pyridin sowohl die Anzahl der pyridinhaltigen N-Donor-Liganden steigt als auch ein Übergang vom HS zum LS-Komplex stattfinden sollte.

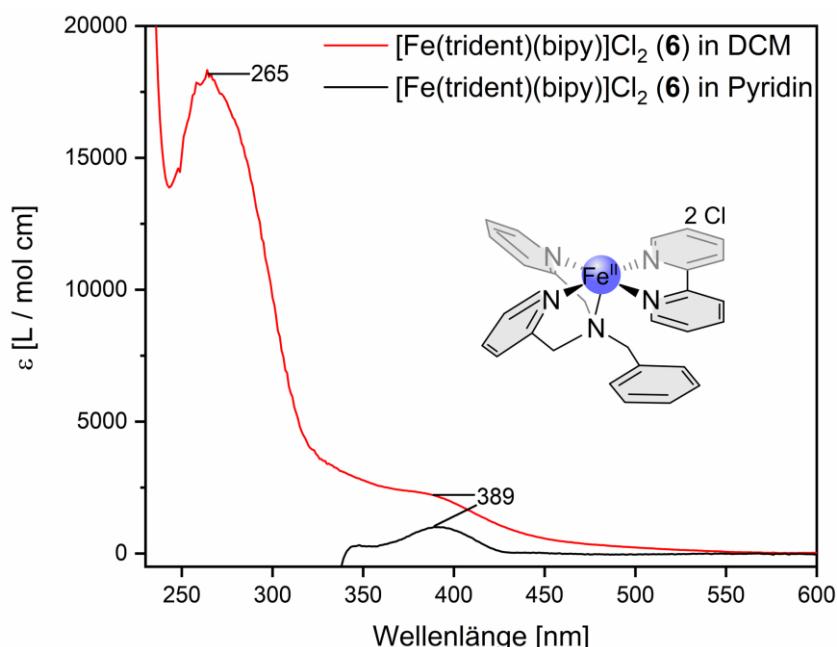


Abbildung 4.16: Gezeigt sind die UV-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$ (**6**) in DCM (rot, $c = 0.030 \text{ mmol/L}$) und in Pyridin (schwarz, $c = 0.021 \text{ mmol/L}$).

Im Pyridin-Spektrum von **6** (schwarzes Spektrum) ist diese MLCT-Bande ebenfalls bei 389 nm ($1002 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Aufgrund dessen, dass Pyridin selbst im Bereich von ca. 450-220 nm absorbiert und die Absorptionsbanden der Probe überdeckt, muss das gemessene Pyridinspektrum vom Probenspektrum abgezogen werden. Aus diesem Grund erscheinen die Intensitäten im gemessenen Spektrum von **6** in Pyridin weniger intensiv, was den Vergleich der Intensitäten unmöglich macht. Zusätzlich ist die Absorptionsbande im Bereich von 265 nm gar nicht mehr zu sehen. Dennoch ist zu erkennen, dass sich die MLCT-Bande bei 389 nm nicht verschoben oder anderweitig verändert hat, weshalb generell erstmal nicht von einer Veränderung des Spektrums ausgegangen worden ist. Dies würde aber auch bedeuten, dass die Koordination des Pyridins nicht stattgefunden hätte. Wie in Abschnitt 4.1.3.3 diskutiert, ist eine Koordination von Chlorid an der sechsten Koordinationsstelle des Komplexes **6** sehr wahrscheinlich. Dies könnte dazu führen, dass das Chlorid so stark koordiniert, wodurch für das Pyridin keine Koordinationsstelle mehr frei ist und der gewünschte Komplex **6-Py** nicht gebildet werden kann. Aus diesem Grund wurde auf die Durchführung einer Pyridintitration verzichtet. Um stattdessen einen weiteren Einblick in das Koordinationsverhalten des Komplexes zu bekommen, wurden EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt näher erläutert werden sollen.

4.1.4.2 EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung

Um die Änderung des Spinzustands von Komplex **6** bei Zugabe von Pyridin zu untersuchen, wurden NMR-Suszeptibilitätsmessungen nach EVANS durchgeführt. Diese Methode macht sich die Tatsache zunutze, dass die Verschiebung eines Signals von der Suszeptibilität der umgebenden Lösung abhängt.^[176,177] Dabei werden zwei ineinander befindliche Röhrchen verwendet, die beide das Lösungsmittel und eine Referenz, hier 3 % Tetramethylsilan (TMS), enthalten. Ein Röhrchen enthält zusätzlich die Probe und sollte diese paramagnetisch sein, wird eine Tieffeldverschiebung des TMS-Referenzsignals hervorgerufen. Durch die Verwendung von zwei ineinander befindlichen Röhrchen werden schließlich zwei TMS-Signale erhalten, wie es in Abbildung 4.17 dargestellt ist. Sollte die Probe hingegen diamagnetisch sein, würden beide TMS-Signale exakt übereinander bei 0 ppm liegen.

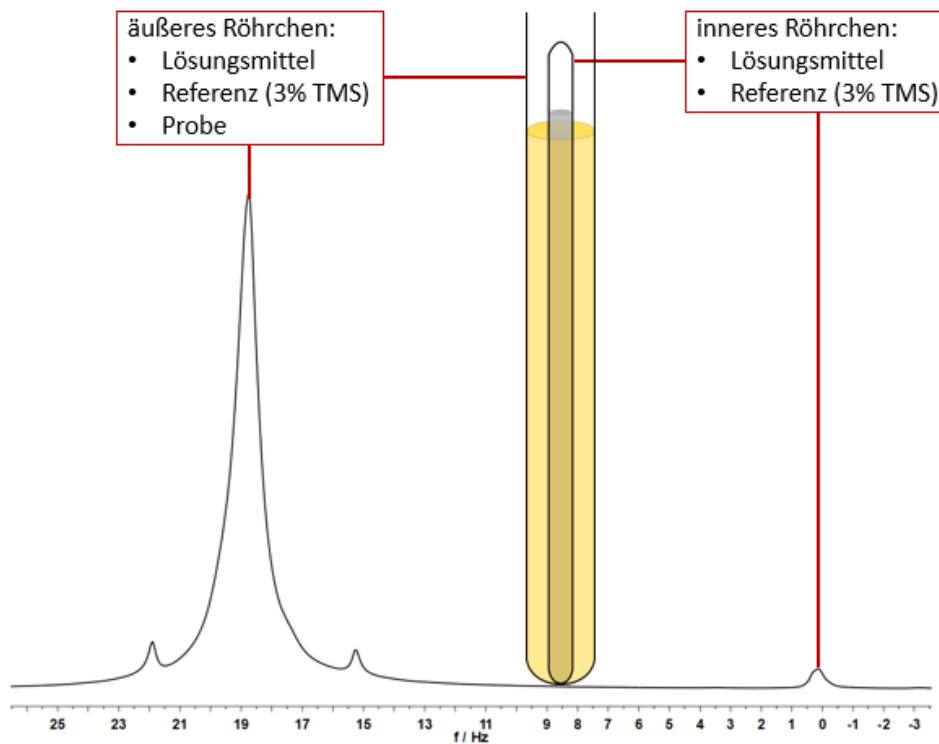


Abbildung 4.17: Gezeigt ist das Prinzip der EVANS-NMR-Suszeptibilitätsmessung: Zwei ineinander befindliche Röhrchen enthalten jeweils Lösungsmittel und ca. 3 % Referenz (hier TMS). Ein Röhrchen enthält zusätzlich die Probe. Bei paramagnetischen Proben verschiebt sich das TMS-Signal ins Tieffeld.^[176,177]

Gemäß Gleichung (3) lässt sich mithilfe der Verschiebung der TMS-Signale die magnetische Grammsuszeptibilität $\chi_{g,para}$ berechnen:

$$\chi_{g,para} = \frac{3 \cdot \Delta f}{4\pi \cdot f \cdot m} - \chi_{g,dia} \quad (3)$$

Dabei ist Δf die Frequenzverschiebung der Referenz (TMS, Hz), f die Frequenz des NMR-Spektrometers (Hz), m die Konzentration der Probe (g/cm^3), $3/4\pi$ der Entmagnetisierungsfaktor für eine zylindrische Probe parallel zum Hochfeld eines Kryomagneten^[178] und $\chi_{g,dia}$ die diamagnetische Korrektur der Probe, berechnet mithilfe der Pascal-Konstanten.^[179] Schließlich lässt sich die molare magnetische Suszeptibilität χ_m (cm^3/mol) und das effektive magnetische Moment μ_{eff} (B.M.) mit den Gleichungen (4) und (5) bestimmen:

$$\chi_m = \chi_{g,para} \cdot M \quad (4)$$

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_m \cdot T} \quad (5)$$

Hierbei entspricht M der molaren Masse (g/mol) und T der Temperatur (K). Auch bei der EVANS-NMR-Suszeptibilitätsmessung lässt sich durch das Durchführen einer Pyridintitration die Assoziationskonstante K_s ermitteln.^[131–135]

Es zeigte sich, dass es sehr wichtig ist, dass beide Röhrchen absolut luftdicht verschlossen sind. Da Sauerstoff paramagnetische Eigenschaften aufweist, führt Luft in einem der beiden Röhrchen zu falschen Verschiebungen des TMS-Signals und somit zu verfälschten Ergebnissen. Aus diesem Grund wurde als äußeres Röhrchen ein herkömmliches J. YOUNG NMR-Röhrchen verwendet; als inneres Referenzröhren wurde eine Kapillare verwendet, die luftdicht zugeschmolzen wurde (vgl. Kapitel 8.3.1).

Um allgemein die Genauigkeit dieser Methode zu untersuchen, wurde auf die beschriebene Art und Weise die molare Suszeptibilität von Eisen(II)sulfat-Heptahydrat bestimmt und mit dem Literaturwert verglichen (vgl. Abschnitt B.3 im Anhang).^[180,181] Die so erhaltenen Standardabweichungen für $\chi_{g,para}$, χ_m und μ_{eff} sind bei allen Messungen in dieser Arbeit angegeben.

Für die EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **6** mit Chlorid als Gegenion ist eine Probe in DCM ($c = 0.0011 \text{ g/mL}$) und eine in Pyridin ($c = 0.0012 \text{ g/mL}$) gemessen worden, was in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Dabei ist unten in rot die Messung in DCM und oben in schwarz die Messung in Pyridin dargestellt. Wie zu erkennen, sind beide Proben jeweils paramagnetisch, weshalb jeweils ein Shift für das TMS-Signal erhalten wurde. Für die Messung in DCM konnte ein Wert für den TMS-Shift von 34.08 Hz ermittelt werden. Mit den Gleichungen (3) - (5) wird so ein Wert von $5.12 \pm 0.2 \text{ B.M.}$ für μ_{eff} erhalten, was sehr gut zu paramagnetischen Eisen(II)-Komplexen passt. Dabei ist für die diamagnetische Korrektur $\chi_{g,dia}$ mithilfe der Pascal-Konstanten ein Wert von $-6.2107 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ berechnet worden.^[179]

Für die Probe in Pyridin konnte ein Wert für den TMS-Shift von 36.72 Hz bestimmt werden, was $5.09 \pm 0.2 \text{ B.M.}$ entspricht und somit ebenfalls ein paramagnetischer Eisen(II)-HS-Komplex vorliegt. Bei einem CISSS-Effekt wäre durch Koordination von Pyridin ein diamagnetischer LS-Komplex mit $\mu_{eff} = 0 \text{ B.M.}$ erwartet worden. Da mit 5.09 B.M. eine rein paramagnetische Probe erhalten wurde, koordiniert Pyridin entweder gar nicht oder der Komplex liegt auch mit koordinierten Pyridin als HS-Komplex vor. Weil allerdings bereits die massenspektrometrischen Ergebnisse als auch die UV/Vis-Messung darauf hingedeutet haben (vgl. Abschnitte 4.1.3.3 und 4.1.4.1, dass das Pyridin nicht koordiniert, wird auch die EVANS-Untersuchung als Bestätigung dafür angesehen. Aus diesen Gründen ist auch von der Durchführung einer Pyridintitration abgesehen worden.

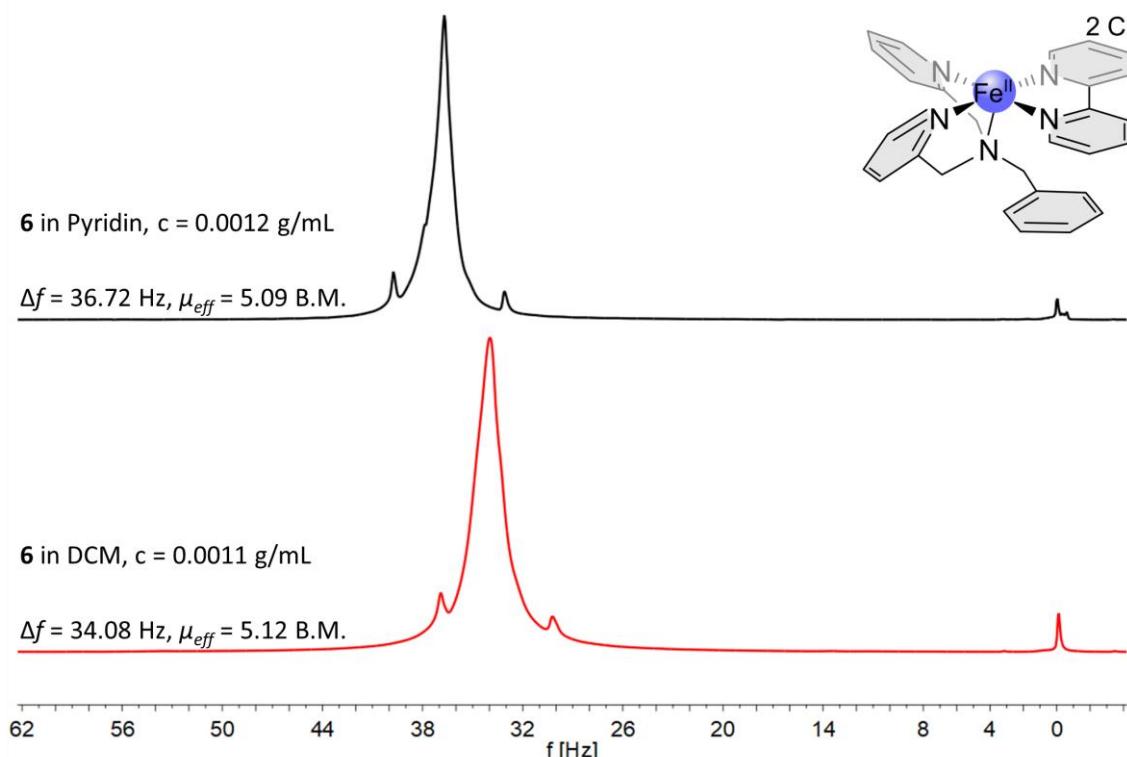


Abbildung 4.18: Gezeigt sind die gemessenen NMR-Spektren nach der EVANS-NMR-Methode: Unten ist die Probe von **6** in DCM (rot, $c = 0.0011 \text{ g/mL}$) und oben die Probe von **6** in Pyridin (schwarz, $c = 0.0011 \text{ g/mL}$) gezeigt.

4.1.5 Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit bipy als bidentater Coligand

Für das Zielsystem **6** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentater Coligand wurden zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei konnte bestimmt werden, dass die *fac*-1-Geometrie die energetisch günstigste sein sollte. Zusätzlich konnte theoretisch gezeigt werden, dass die Koordination von Pyridin eine Spinzustandsänderung vom HS- zum LS-Zustand induzieren und somit ein CISSS-Effekt nachweisbar sein sollte.

Zu den Syntheseversuchen vom Zielkomplex **6** lässt sich zusammenfassend sagen, dass vor allem die Konkurrenzreaktion der Bildung des homoleptischen 2,2'-Bipyridin-Komplexes als großes Problem aufgetreten ist. Um dies zu umgehen, ist versucht worden, eine Zwischenstufe zu isolieren, bei der lediglich der tridentate Ligand **3** und Lösungsmittel koordiniert und dafür sind zunächst Perchlorat und Triflat als Gegenion eingesetzt worden. Da in diesen Fällen die Zwischenstufe nicht isoliert und lediglich der homoleptische 2,2'-Bipyridin-Komplex erhalten werden konnte, wurde als Nächstes Chlorid als Gegenion eingesetzt. Der gewünschte Komplex **6** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentater Coligand und Chlorid als Gegenion konnte zwar synthetisch mit einer Ausbeute von 12 % erhalten werden, es zeigte sich aber, dass die sechste Koordinationsstelle, wie in Abbildung 4.19 gezeigt, durch ein Chlorid besetzt ist und dieses so

stark koordiniert, dass Pyridin nicht koordinieren kann. So konnte sowohl UV/Vis-spektroskopisch als auch mittels der EVANS-NMR-Spektroskopie keine Spinschaltung in Lösung nachgewiesen werden.

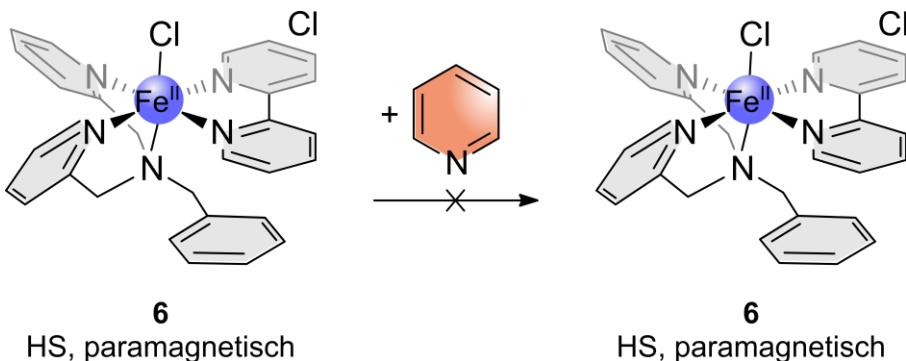


Abbildung 4.19: Gezeigt ist der 2,2'-Bipyridin-Komplex **6** mit Chlorid als Gegenion und Chlorid koordinierend an der sechsten Koordinationsstelle. Eine Koordination von Pyridin ist dadurch nicht möglich und der Komplex verbleibt im HS-Zustand.

Anschließend ist versucht worden, das Chlorid als Gegenion mittels Umsalzen mit Tetrafluoroborat oder Tetraphenylborat auszutauschen. Im Fall des Tetrafluoroborats konnte lediglich eine Mischung aus dem homoleptischen Bipyridin-Komplex und dem gewünschten Komplex **6** mit einem Chlorid, wahrscheinlich auch koordinierend, erhalten werden. Beim Ansatz mit Tetraphenylborat konnte hingegen nur der homoleptische Bipyridin-Komplex nachgewiesen werden; es sind anschließend keine weiteren Versuche unternommen worden, den Komplex **6** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentaten Coliganden zu erhalten. Stattdessen wurden andere bidentate Liganden verwendet, was in den folgenden Abschnitten präsentiert werden soll.

4.2 Fe(II)-CISSS-System mit Acetylacetonat als bidentater Coligand

Im vorherigen Kapitel konnte anhand des Systems **6** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) verdeutlicht werden, dass Gegenionen sowohl einen Einfluss auf die synthetische Zugänglichkeit als auch auf das Koordinationsverhalten eines Komplexes haben können. Um diesen Einfluss minimal zu halten, wurde versucht, mit einem geladenen bidentaten Coliganden die Ladung des Komplexes und damit die Anzahl der Gegenionen zu verkleinern. Dabei wurde Acetylacetonat (acac, **9**) als einfach negativ geladener bidentater Coligand eingesetzt und somit das Ziel-CISSL-System **8** in Abbildung 4.20 entwickelt. Hier liegt ein einfach positiv geladener Komplex mit einem Gegenion X^- vor.

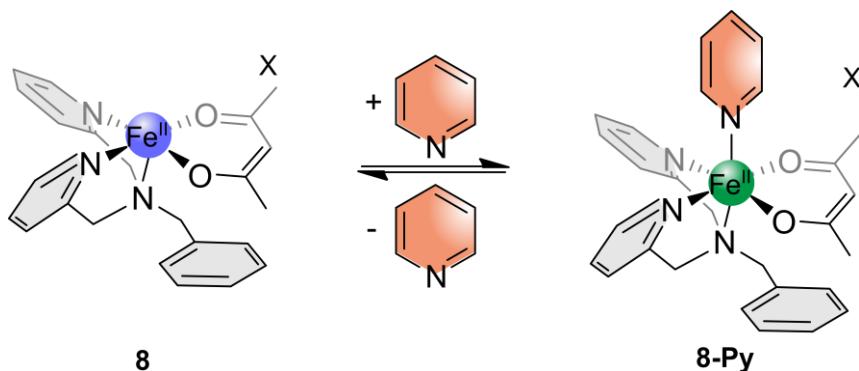


Abbildung 4.20: Gezeigt ist der Ziel-Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{acac})]\text{X}$ **8** mit trident = Bis(2-pyridylmethyl)-benzylamin (**3**) und acac = Acetylacetonat (**9**) (linke Struktur, blau = HS). Durch Koordination von Pyridin soll der rechts gezeigte Komplex **8-Py** entstehen und der CISSS-Effekt nachgewiesen werden (grün = LS).

Es wurden zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um theoretische Informationen über einen möglichen CISSS-Effekt zu erhalten. Die DFT-Rechnungen sowie die durchgeführten Synthesen sollen im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden.

4.2.1 Quantenchemische Berechnungen

Mithilfe der Gleichungen (1) und (2) (vgl. Abbildung 4.2, Seite 31) wurden für das System **8** die Bindungsenthalpien für die Koordination von Pyridin für die drei möglichen Isomere *fac-1*, *fac-2* und *mer* berechnet. Für den Pyridin-Komplex **8-Py** sind jeweils der HS- sowie der LS-Zustand berechnet worden, um abzuschätzen, ob ein Spinübergang energetisch begünstigt ist. Sämtliche erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sind im Anhang in Abschnitt B.1 in Tabelle B.2 aufgeführt. Beim *fac-1*-Isomer konnte bei der Geometrieeoptimierung keine sinnvolle Struktur des fünffachkoordinierten Komplexes erhalten werden, weshalb keine Enthalpie und somit keine Bindungsenthalpie berechnet werden konnte. Daher können nur die Ergebnisse der DFT-Rechnungen für das *fac-2*- sowie das *mer*-Isomer wiedergegeben werden.

In Abbildung 4.21 sind die berechneten Bindungsenthalpien graphisch dargestellt, wobei die HS-Zustände in blau und die LS-Zustände in grün gezeigt sind. Die dazugehörigen Strukturen von **8-Py** sind jeweils unter den Bindungsenthalpien abgebildet, wobei links das *fac-2*-Isomer und rechts das *mer*-Isomer gezeigt ist. Für beide Isomere ist zu erkennen, dass jeweils die LS-Zustände energetisch günstiger sind. Im Fall des *fac-2*-Isomers betragen die Bindungsenthalpien -4.92 kcal/mol für den LS-Zustand und -3.31 kcal/mol für den HS-Zustand. Daher sollte die Bindung des Pyridins sowohl begünstigt sein als auch einen Spinübergang induzieren. Bei dem *mer*-Isomer hingegen liegen mit 3.16 kcal/mol für den HS-Zustand sowie 1.64 kcal/mol für den LS-Zustand positive Werte vor, sodass die Bindung des Pyridins nicht begünstigt ist.

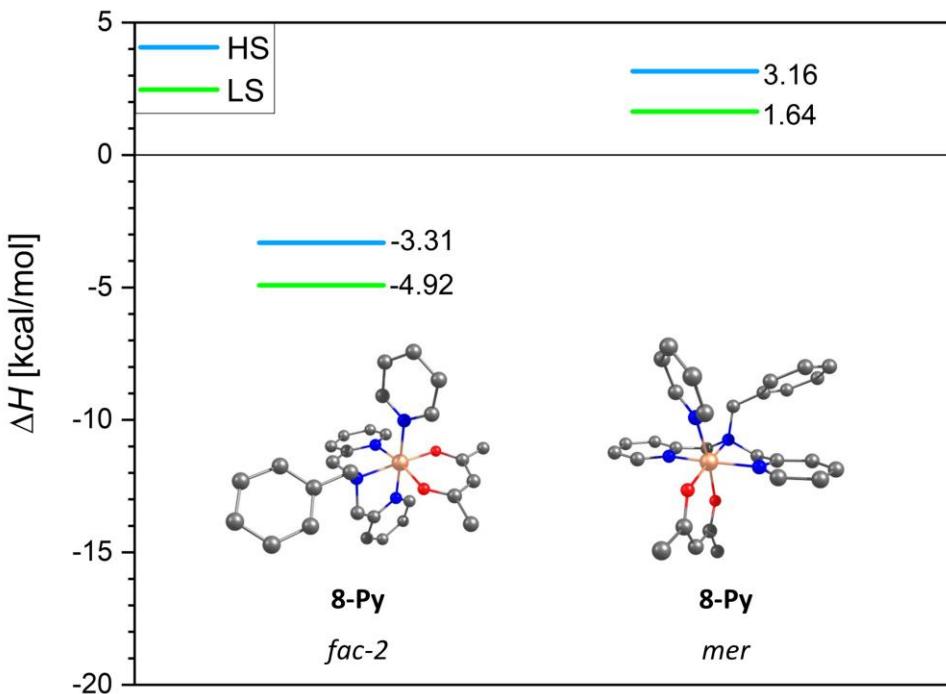
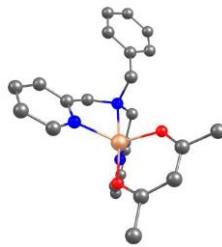
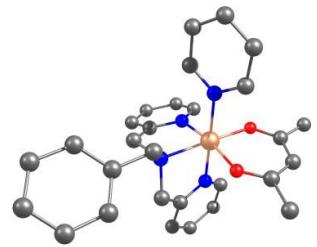


Abbildung 4.21: Unten sind die Strukturen der sechsfach-koordinierten Komplexisomere vom acac-CISSL-Zielkomplex **8** gezeigt: Links ist das *fac*-2- und rechts das *mer*-Isomer zu sehen. Darüber sind graphisch die berechneten Bindungsenthalpien der jeweiligen Isomere und der unterschiedlichen Spinzustände (HS: blau, LS: grün) dargestellt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Zusätzlich wurden mittels der Geometrieoptimierung auch für das acac-Zielsystem **8-Py** der Fe-N-Bindungsabstand sowie der Fe-N-C_p-Winkel bestimmt, was neben den berechneten Geometrien und der erhaltenen Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ in Tabelle 4.5 für das *fac*-2-Isomer zusammengefasst ist. Es konnte ein Fe-N-Bindungsabstand von 2.03 Å erhalten werden, was sehr gut zum LS-Zustand passt. Auch liegt der Fe-N-C_p-Winkel mit 177.8° dicht an den idealen 180°.

Es wurden für alle Isomere und Spinzustände der Bindungsabstand und Fe-N-C_p-Winkel berechnet (vgl. Abschnitt B.1.2, Tabelle B.8 und Tabelle B.9 im Anhang). Dabei konnten für alle LS-Komplexe sinnvolle Fe-N-Bindungslängen von ca. 2 Å und für alle HS-Komplexe von ca. 2.2 Å erhalten werden. Auch die Fe-N-C_p-Winkel liegen bei allen Isomeren dicht an den idealen 180° und sind im LS-Zustand größer und damit günstiger als in den jeweiligen HS-Zuständen.

Tabelle 4.5: Gezeigt sind die berechneten Strukturen des quadratisch-pyramidalen HS- und des oktaedrischen LS-Komplexes des *fac*-2-Isomers von **8** und **8-Py**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **8-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
				
8 <i>fac</i> -2	8-Py <i>fac</i> -2	-4.91	2.03	177.8

Obwohl die Bindungsenthalpie für das *fac*-1-Isomer nicht berechnet werden konnte, ist anzunehmen, dass dieses auch im Fall des acac-Komplexes **8** das energetisch günstigste Isomer wäre. Verglichen zu 2,2'-Bipyridin (**7**) ist Acetylacetonat (**9**) zwar ein schwächerer π -Akzeptor-, dafür aber ein π -Donor-Ligand, der ebenfalls äquatorial gelegen die beste Orbitalüberlappung mit den t_{2g}-Orbitalen des Metallzentrums aufweist. Auch nimmt hier das Amin als σ -Donor axial die günstigste Position ein. Verglichen mit den Bindungsenthalpien der anderen Isomere, kann entsprechend für das *fac*-1-Isomer eine negative Bindungsenthalpie erwartet werden. Aber auch an dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Ergebnisse der DFT-Rechnungen aufgrund fehlender experimenteller Daten nicht verifiziert werden konnten.

4.2.2 Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit acac als bidentater Coligand

Für die Synthese des Zielkomplexes **8** mit Acetylacetonat **9** als bidentater Coligand wurde dies bei jeder Synthese *in situ* deprotoniert. Dazu wurde Acetylaceton in stöchiometrischen Mengen in abs. Methanol mit Kaliumacetat versetzt und so bei jedem Komplexansatz vorgegangen.^[182] Der tridentate Ligand **3** wurde, wie zuvor in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, synthetisiert und eingesetzt. Es sind verschiedene Ansätze mit unterschiedlichen Gegenionen durchgeführt worden, wobei Triflat, Perchlorat sowie Tetraphenylborat als Gegenionen eingesetzt worden sind, was im Folgenden jeweils näher erläutert wird.

4.2.2.1 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{acac})]\text{CF}_3\text{SO}_3$

Als Erstes wurde versucht, den Zielkomplex **8** mit Triflat als Gegenion zu erhalten. Wie in Abbildung 4.22 gezeigt, sollte dafür der Trident-Ligand **3** in abs. Methanol mit Eisen(II)triflat umgesetzt und im zweiten Schritt mit Kaliumacetylacetonat (**9**) versetzt werden. Aufgrund der Erfahrungen bei den Syntheseversuchen des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **6** ist in diesem Fall darauf verzichtet worden, eine Zwischenstufe zu isolieren. Stattdessen ist im ersten Reaktionsschritt direkt länger (Ansatz a: zwei Tage, Ansätze b und c: drei Tage) bei Raumtemperatur gerührt worden. Damit sollte die Koordination des tridentaten Liganden **3** gewährleistet und die Bildung eines homoleptischen acac-Komplexes im zweiten Reaktionsschritt verhindert werden. Dazu wurde ebenfalls im zweiten Reaktionsschritt bei allen Ansätzen lediglich eine Stunde gerührt.

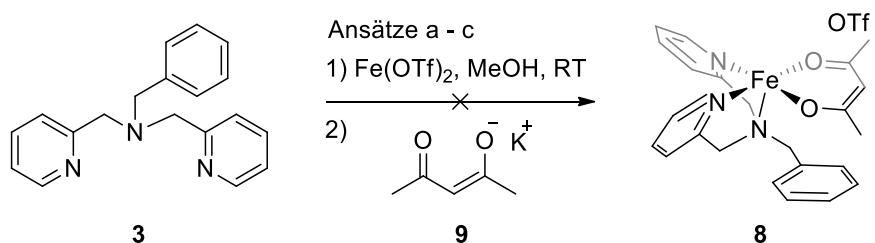


Abbildung 4.22: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **8** mit Triflat als Gegenion: Als Erstes sollte der Trident-Ligand **3** mit Eisen(II)triflat umgesetzt (MeOH, RT, a: 2 d; b: 3 d, c: 3 d) und anschließend Acetylacetonat (**9**) hinzugegeben werden (a - c: MeOH, RT, 1 h).

In keinem der Reaktionsansätze ist nach Zugabe des Acetylacetonats (**9**) ein Feststoff ausgefallen, weshalb jeweils auf ca. die Hälfte des Volumens im Vakuum eingeengt, mit Diethylether überschichtet und in der Kälte gelagert wurde. Auch dadurch konnte kein Feststoff isoliert werden. Bei Ansatz c ist das Lösungsmittel komplett im Vakuum entfernt worden, um das so erhaltene Reaktionsgemisch hinsichtlich des Zielkomplexes **8** massenspektrometrisch zu untersuchen. Dabei konnte lediglich der tridentate Ligand **3** im Massenspektrum zugeordnet werden; alle weiteren erhaltenen Massenpeaks konnten keinem möglichen Produkt zugeordnet werden. Da der gewünschte Komplex nicht nachgewiesen und generell kein Feststoff isoliert werden konnte, wurde auf weitere Syntheseversuche mit Triflat als Gegenion verzichtet.

4.2.2.2 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{acac})]\text{ClO}_4$

Als Nächstes wurde versucht, den acac-Komplex **8** mit Perchlorat als Gegenion zu generieren. Hierbei wurde, wie in Abbildung 4.23 dargestellt, vorgegangen und zunächst der Trident-Ligand **3** mit Eisen(II)perchlorat-Hydrat versetzt. In einem zweiten Reaktionsschritt wurde Kalium-acetylacetonat (**9**) hinzugegeben. Dabei wurde aus den bereits genannten Gründen (Kapitel 4.1) auf die Isolierung einer Zwischenstufe verzichtet und beim ersten Reaktionsschritt länger (Ansatz a und b: 3 Tage) gerührt. Ebenso wurde bei beiden Ansätzen im zweiten Reaktionsschritt nach Zugabe von Acetylacetonat (**9**) lediglich eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt.

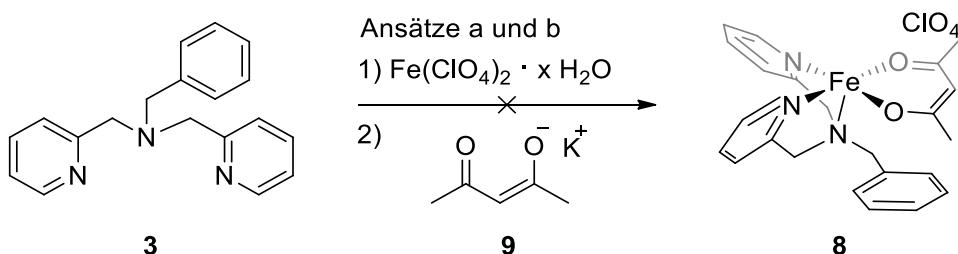


Abbildung 4.23: Syntheseschema zur Darstellung des Komplexes **8** mit Perchlorat als Gegenion: Als Erstes sollte der Trident-Ligand **3** mit Eisen(II)perchlorat-Hydrat umgesetzt werden (a: MeOH, RT, 3 d; b: DCM, RT, 3 d); anschließend sollte Acetylacetonat (**9**) hinzugegeben werden (a: MeOH, RT, 1 h, b: DCM, RT, 1 h).

Beim Reaktionsansatz a sind beide Reaktionsschritte in abs. Methanol als Lösungsmittel durchgeführt worden. Dieser Reaktionsansatz wurde auf ungefähr die Hälfte des Volumens im Vakuum eingeengt und in der Kälte gelagert. Es konnte allerdings kein Feststoff isoliert werden. Beim Reaktionsansatz b sind die beiden Reaktionsschritte jeweils in abs. DCM durchgeführt worden. Anschließend wurde ebenfalls im Vakuum auf die Hälfte des Volumens eingeengt und die Reaktionslösung in der Kälte gelagert. Auch hier konnte kein Feststoff isoliert werden, weshalb auf weitere Syntheseversuche verzichtet wurde.

4.2.2.3 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{acac})]\text{BPh}_4$

Da weder mit Triflat noch mit Perchlorat als Gegenion ein Feststoff isoliert werden konnte, wurde als Nächstes versucht, den Komplex **8** durch Austausch des Gegenions aus der Reaktionslösung zu fällen. Dabei wurde, wie in Abbildung 4.24 gezeigt, erneut Eisen(II)-perchlorat-Hydrat als Eisen(II)salz eingesetzt und in abs. Methanol zum Trident-Liganden **3** gegeben. Nachdem bei Raumtemperatur drei Tage lang gerührt wurde, sind in einem Schritt Acetylacetonat (**9**) sowie Natriumtetraphenylborat hinzugegeben worden. Nachdem insgesamt für einen Tag gerührt wurde, konnte ein gelber Feststoff erhalten und isoliert werden.

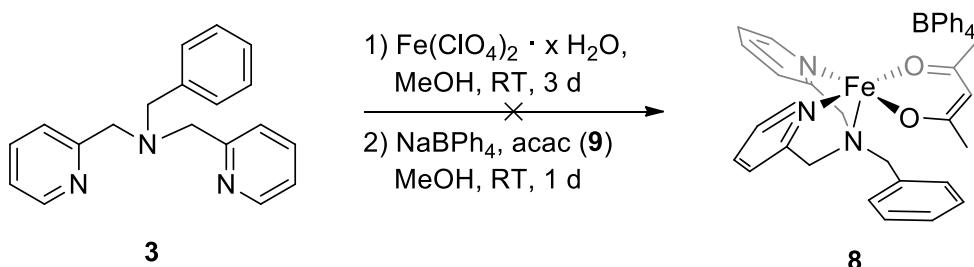


Abbildung 4.24: Syntheseschema des Ziel-Komplexes **8** mit Tetraphenylborat als Gegenion: Als Erstes sollte der Trident-Ligand **3** mit Eisen(II)perchlorat-Hydrat umgesetzt werden. Anschließend sollte Acetylacetonat (**9**) zugegeben werden und gleichzeitig mit Natriumtetraphenylborat umgesalzen werden.

Massenspektrometrisch konnte das gewünschte Produkt nicht nachgewiesen werden und auch die Elementaranalyse wies zu große Abweichungen auf. Der Feststoff wurde anschließend erneut mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen und wieder getrocknet, doch es konnte weiterhin kein Produkt nachgewiesen werden.

Auf weitere Versuche, den Zielkomplex **8** mit acac **9** als bidentaten Coliganden herzustellen, wurde verzichtet.

4.2.3 Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit acac als bidentater Coligand

Für den acac-Ziel-CISSL-Komplex **8** wurden zunächst für alle drei möglichen Isomere *fac-1*, *fac-2* und *mer* quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Dabei konnte bei den Geometrieoptimierungen keine Struktur für das *fac-1*-Isomer erhalten werden, weshalb hier keine Bindungsenthalpien berechnet werden konnten. Im Vergleich zwischen dem *fac-2*- und dem *mer*-Isomer zeigte sich, dass das *fac-2*-Isomer erwartungsgemäß begünstigter ist und auch, dass ein CISSL-Effekt durch Koordination von Pyridin möglich wäre.

Es ist versucht worden, den acac-Komplex **8** mit Triflat sowie Perchlorat als Gegenion zu synthetisieren. Es konnte aber in keinem Fall das gewünschte Produkt **8** erhalten werden. Des Weiteren ist versucht worden, das Gegenion mittels Umsalzen durch Tetraphenylborat auszutauschen. Dabei konnte zwar ein Feststoff erhalten, das gewünschte Produkt **8** allerdings nicht nachgewiesen werden. Aufgrund der Erfahrung vom 2,2'-Bipyridin-Komplex **6** mit stärker koordinierenden Gegenionen ist der Einsatz von Chlorid oder ähnlichem nicht versucht worden.

4.3 Fe(II)-CISSS-Systeme mit 2,2'-Bisimidazol als bidentater Coligand

Neben den bisher vorgestellten Ziel-CISSL-Systemen mit 2,2'-Bipyridin (**7**) und Acetylacetonat (**9**) sind auch Bisimidazole als bidentate Liganden eingesetzt worden. Dabei wurde mit dem in Abbildung 4.25 gezeigten Komplex **10** begonnen, der 2,2'-Bisimidazol (**11**) als Coliganden enthält. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu dem literaturbekannten, oktaedrischen SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{TPMA})(\text{bim})](\text{ClO}_4)_2$ (TPMA = Tris(2-pyridylmethyl)amin) von HAUSER *et al.* wurde eine bessere synthetische Zugänglichkeit erhofft. Bei dem genannten System von HAUSER *et al.* sind insgesamt drei Pyridinringe über Methyl an ein Amin gebunden, womit ein tetradentater Ligand vorliegt.^[183] Im Vergleich dazu sollten aufgrund der Phenylsubstitution des Amins im Trident-Liganden **3** im System **10** bessere σ -Donor-/ π -Akzeptor-Eigenschaften vorliegen, weshalb das System **10-Py** durch Koordination von Pyridin den LS-Zustand aufweisen sollte (vgl. Abbildung 4.25).

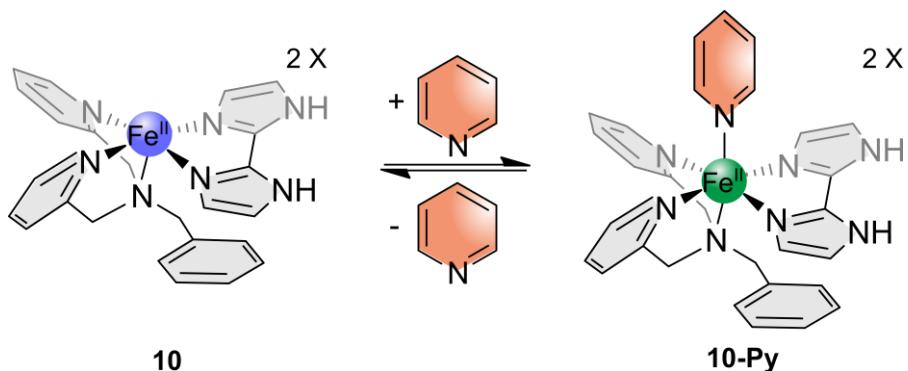


Abbildung 4.25: Gezeigt ist der Ziel-Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})]\text{X}_2$ **10** mit trident = Bis(2-pyridylmethyl)-benzylamin (**3**) und bim = 2,2'-Bisimidazol (**11**) (linke Struktur, blau = HS). Durch Koordination von Pyridin soll der rechts gezeigte Komplex **10-Py** entstehen und der CISSS-Effekt nachgewiesen werden (grün = LS).

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen vorgestellt und anschließend wird auf die Synthesen und Untersuchungen des Systems **10** eingegangen. Dabei konnte KÜPRA YILDIZ im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter meiner Anleitung erste Synthesen und auch Untersuchungen hinsichtlich des CISSS-Effektes durchführen.^[184] Auf die Synthesen von KÜPRA YILDIZ wird verwiesen, alle weiteren Synthesen sowie die Untersuchungen der Spinschaltung in Lösung sind von mir reproduziert und weiterentwickelt worden.

4.3.1 Quantenchemische Berechnungen

Mithilfe der Gleichungen (1) und (2) (vgl. Abbildung 4.2, Seite 31) wurden die Enthalpien für die drei möglichen Isomere *fac*-1, *fac*-2 und *mer* des fünffach-koordinierten Komplexes **10** und des sechsfach-koordinierten Komplexes **10-Py** berechnet und so die Bindungsenthalpien für die Bindung des Pyridins bestimmt. Bei den sechsfach-koordinierten Komplexen von **10-Py** wurden die Enthalpien jeweils für den LS- als auch für den HS-Zustand berechnet, um zu ermitteln, ob ein CISSS-Effekt möglich wäre. In Abbildung 4.26 sind unten von links nach rechts die gerechneten Strukturen des *fac*-1-, *fac*-2- und des *mer*-Isomers des sechsfach-koordinierten Komplexes **10-Py** abgebildet. Darüber sind jeweils die berechneten Bindungsenthalpien graphisch dargestellt, wobei die HS-Zustände in blau und die LS-Zustände in grün gezeigt sind.

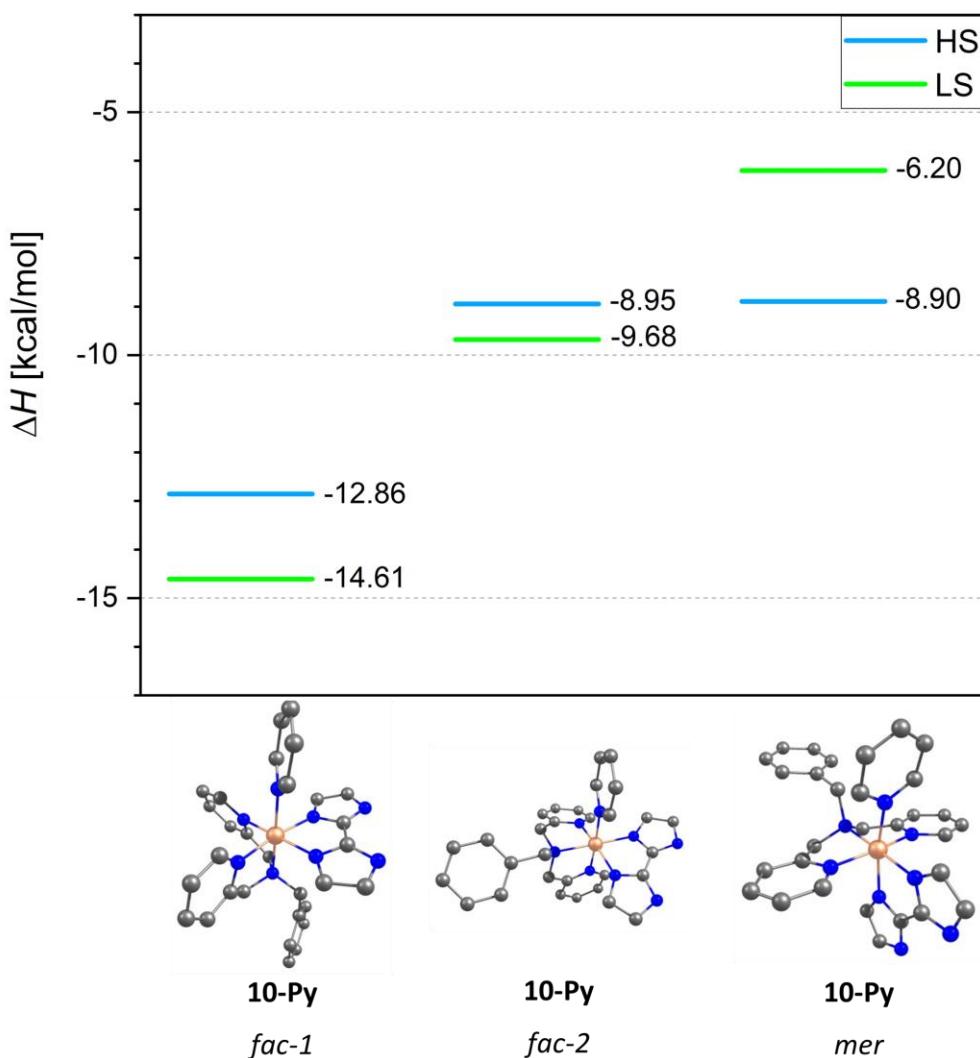


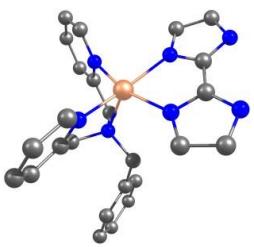
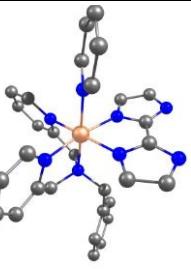
Abbildung 4.26: Unten sind die Strukturen der sechsfach-koordinierten Komplexisomere des bim-CISSL-Zielkomplexes **10** gezeigt: Links ist das *fac-1*-, in der Mitte das *fac-2*- und rechts das *mer*-Isomer zu sehen. Oben sind graphisch die berechneten Bindungsenthalpien der jeweiligen Isomere und der unterschiedlichen Spinzustände (HS: blau, LS: grün) dargestellt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Wie schon bei dem 2,2'-Bipyridin-Komplex **6** ist das *fac-1*-Isomer das energetisch günstigste Isomer. Auch hier liegen in der *fac-1*-Geometrie die stärksten π -Akzeptoren äquatorial und das Amin als stärkster σ -Donor axial, was insgesamt die beste Orbitalüberlappung mit den t_{2g} sowie e_g -Orbitalen des Metallzentrums ermöglicht. Zusätzlich wird im Fall des *fac-1*-Isomers deutlich, dass mit -14.61 kcal/mol der LS-Zustand energetisch günstiger als der HS-Zustand mit -12.86 kcal/mol ist. Dabei wird ebenfalls die Ähnlichkeit zum 2,2'-Bipyridin-System **6** deutlich, bei dem der LS-Zustand vergleichbare -15.87 kcal/mol aufwies. In der *mer*-Geometrie sind die σ -Donor-/ π -Akzeptor-Eigenschaften am schwächsten, weshalb dieses Isomer am ungünstigsten ist. Während beim *fac-2*-Isomer ebenfalls der LS-Zustand stabiler ist (HS: -8.95 kcal/mol, LS: -9.68 kcal/mol), ist beim *mer*-Isomer (HS: -8.90 kcal/mol,

LS: -6.20 kcal/mol) der HS-Komplex energetisch günstiger. Im Abschnitt B.1 in Tabelle B.3 im Anhang sind alle erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sämtlicher Isomere und Spinzustände zusammengefasst.

Mittels der Geometrieoptimierung wurden auch für das bim-Zielsystem **10-Py** der Fe-N-Bindungsabstand sowie der Fe-N-C_p-Winkel bestimmt, was neben den berechneten Geometrien und der erhaltenen Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} in Tabelle 4.6 für das *fac-1*-Isomer zusammengefasst ist. Es konnte ein Fe-N-Bindungsabstand von 2.05 Å erhalten werden, was sehr gut zum LS-Zustand passt. Auch ist der Fe-N-C_p-Winkel mit 174.3° zwar kleiner als bei den bisherigen Systemen, aber dennoch ein sinnvoller Wert für die Bindung eines axialen Liganden.

Tabelle 4.6: Gezeigt sind die berechneten Strukturen des quadratisch-pyramidalen HS- und des oktaedrischen LS-Komplexes des *fac-1*-Isomers von **10** und **10-Py**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **10-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
 10 <i>fac-1</i>	 10-Py <i>fac-1</i>	-14.61	2.05	174.3

Es wurden für alle Isomere und Spinzustände der Bindungsabstand und Fe-N-C_p-Winkel berechnet (vgl. Abschnitt B.1.2, Tabelle B.10 und Tabelle B.11 im Anhang). Dabei konnten für alle LS-Komplexe sinnvolle Fe-N-Bindungslängen von ca. 2 Å und für alle HS-Komplexe von ca. 2.2 Å erhalten werden. Auch liegen die Fe-N-C_p-Winkel bei allen Isomeren dicht an den idealen 180° und sind im LS-Zustand größer und damit optimaler als in den jeweiligen HS-Zuständen.

Insgesamt betrachtet konnten mittels DFT-Rechnungen vergleichbare Ergebnisse zum bipy-System **6** erhalten werden, was sehr gut zu den ähnlichen σ-Donor-/π-Akzeptor-Eigenschaften des 2,2'-Bisimidazol-Komplexes **10** passt. Auch hier sollte das *fac-1*-Isomer energetisch am günstigsten sein und ebenfalls einen Spinübergang bei Koordination von Pyridin erlauben.

4.3.2 Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit bim als bidentater Coligand

In den Abschnitten 4.1 und 4.2 ist deutlich geworden, dass die Schwierigkeit bei der Synthese des CISSS-Systems darin liegt, dass einerseits die Bildung eines homoleptischen Komplexes mit dem bidentaten Liganden bevorzugt abläuft oder andererseits die Isolierung der Zielsysteme schwierig ist. Angelehnt an das System von HAUSER *et al.* kann beim 2,2'-Bisimidazol-System **10**, wie in Abbildung 4.27 gezeigt, vorgegangen werden.^[183] Dabei wird im ersten Reaktionsschritt nicht der tridentate Ligand **3**, sondern der bidentate Ligand 2,2'-Bisimidazol (**11**) mit dem Eisen(II)salz versetzt. Hierbei wird die schlechte Löslichkeit von **11** ausgenutzt, sodass dieses in einem Methanol-/Ethanol-Gemisch suspendiert vorliegt. Zusätzlich werden nur sehr geringe Reaktionszeiten benötigt, weshalb im ersten Reaktionsschritt nur 30 Sekunden und im zweiten Reaktionsschritt 60 Sekunden gerührt wird. Anschließend kann das überschüssige unkoordinierte 2,2'-Bisimidazol (**11**) abfiltriert werden. So soll insgesamt die Bildung des homoleptischen 2,2'-Bisimidazol-Komplexes vermieden werden.

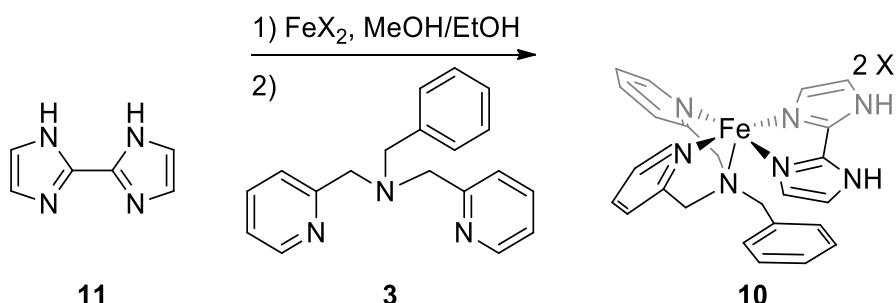


Abbildung 4.27: Synthesestrategie nach HAUSER *et al.* zur Generierung des 2,2'-Bisimidazol-CISSL-Ziel-Systems **10**: Im ersten Reaktionsschritt soll der bidentate Ligand 2,2'-Bisimidazol (**11**) mit einem Eisen(II)salz versetzt werden; im zweiten Schritt soll der tridentate Ligand **3** hinzugegeben werden.^[183]

Der Ligand 2,2'-Bisimidazol (**11**) wurde von KÜPRA YILDIZ nach einer literaturbekannten Synthese synthetisiert und konnte für alle von mir durchgeföhrten Komplekssynthesen in diesem Kapitel eingesetzt werden.^[184,185] Der tridentate Ligand **3** wurde, wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben, synthetisiert und verwendet.

In Tabelle 4.7 sind die von KÜPRA YILDIZ durchgeföhrten Komplekssynthesen zusammengefasst.^[184] Dabei ist sie wie in Abbildung 4.27 gezeigt bei jedem Ansatz vorgegangen und hat das eingesetzte Eisen(II)salz bzw. das Gegenion mittels Umsalzen variiert. So wurde bei Ansatz a Eisen(II)sulfat-Heptahydrat, bei Ansatz b Eisen(II)bromid, bei Ansatz c Eisen(II)tetrafluoroborat, bei Ansatz d Eisen(II)triflat und bei Ansatz e Eisen(II)perchlorat-Hydrat eingesetzt, wobei bei keinem dieser Ansätze der Zielkomplex **10** erhalten werden konnte. Bei Ansatz f ist ebenfalls von Eisen(II)perchlorat-Hydrat ausgegangen worden, aber im zweiten Reaktionsschritt versucht worden, das Gegenion durch Hinzugabe von Natriumhexafluorophosphat auszutauschen. Allerdings konnte auch bei diesem Reaktionsansatz der Komplex **10** nicht nachgewiesen werden.

Tabelle 4.7: Von KÜPRA YILDIZ durchgeführte Komplexsynthesen des Ziel-CISSL-Systems **10** mit 2,2'-Bisimidazol (**11**) als bidentater Coligand mit den Ansätzen a-j.^[184]

Ansatz	Eisen(II)salz	Zielkomplex	Produkt
a	Fe(SO) ₄ · 7 H ₂ O	[Fe(trident)(bim)]SO ₄	-
b	FeBr ₂	[Fe(trident)(bim)]Br ₂	-
c	Fe(BF ₄) ₂	[Fe(trident)(bim)](BF ₄) ₂	-
d	Fe(CF ₃ SO ₃) ₂	[Fe(trident)(bim)](CF ₃ SO ₃) ₂	-
e	Fe(ClO ₄) ₂ · x H ₂ O	[Fe(trident)(bim)](ClO ₄) ₂	-
f	Fe(ClO ₄) ₂ · x H ₂ O + NaBF ₄	[Fe(trident)(bim)](BF ₄) ₂	-
g	FeCl ₂ + NaPF ₆	[Fe(trident)(bim)](PF ₆) ₂	Verunreinigungen vorhanden
h	FeCl ₂ + NaBF ₄	[Fe(trident)(bim)](BF ₄) ₂	Verunreinigungen vorhanden
i	Fe(CF ₃ SO ₃) ₂ + NaPF ₆	[Fe(trident)(bim)](PF ₆) ₂	23 %
j	Fe(ClO ₄) ₂ · x H ₂ O + NaBPh ₄	[Fe(trident)(bim)](BPh ₄) ₂	11 %

Bei den Ansätzen g und h wurde jeweils Eisen(II)chlorid eingesetzt, obwohl hier wie beim 2,2'-Bipyridin-Komplex **6** die Gefahr besteht, dass das Chlorid koordiniert. Daher ist gleich versucht worden, das Gegenion durch den Einsatz von Natriumhexafluorophosphat (Ansatz g) bzw. Natriumtetrafluoroborat (Ansatz h) auszutauschen. Der Zielkomplex **10** konnte bei diesen beiden Ansätzen nicht sauber isoliert werden. Des Weiteren wiesen beide Proben noch Chlorid auf, weshalb nicht von einem vollständigen Austausch des Gegenions ausgegangen werden kann. Beim Ansatz i ist KÜPRA YILDIZ von Eisen(II)triflat ausgegangen und hat im zweiten Reaktionsschritt Natriumhexafluorophosphat zugegeben, wodurch der 2,2'-Bisimidazol-Komplex **10** mit PF₆⁻ als Gegenion mit einer Ausbeute von 23 % erhalten werden konnte. Ebenfalls konnte der Zielkomplex **10** mit Tetraphenylborat als Gegenion durch den Einsatz von Eisen(II)perchlorat-Hydrat und anschließendem Umsalzen mit Natriumtetraphenylborat mit einer Ausbeute von 11 % synthetisiert werden.

KÜPRA YILDIZ konnte mit dem Komplex **10** mit PF₆⁻ erste Untersuchungen hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung durchführen. Für weitere Untersuchungen sind die Systeme [Fe(trident(bim))]X₂ (**10**) mit PF₆⁻ sowie mit BPh₄⁻ als Gegenion von mir nachsynthetisiert worden. Die Synthesen und anschließenden Untersuchungen des CISSS-Effektes werden im Folgenden diskutiert.

4.3.2.1 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{PF}_6)_2$

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{PF}_6)_2$ (**10**) wurde gemäß Abbildung 4.28 nach HAUSER *et al.* bzw. KÜPRA YILDIZ synthetisiert.^[183,184] Dabei wurde der bidentate Ligand 2,2'-Bisimidazol (**11**) in abs. Ethanol suspendiert und mit einer Lösung von Eisen(II)triflat in abs. Methanol versetzt. Nachdem für 30 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, ist der in abs. Methanol gelöste tridentate Ligand **3** hinzugegeben worden.

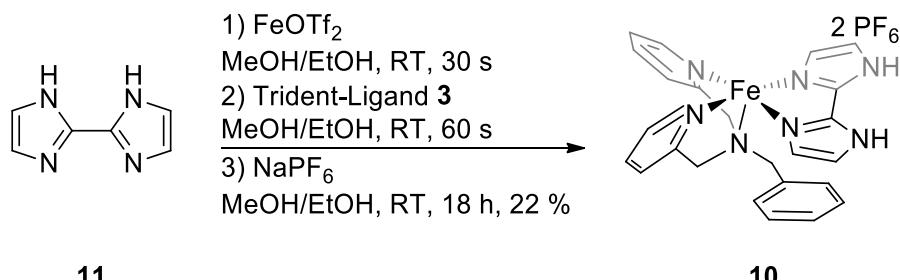


Abbildung 4.28: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **10** mit PF_6^- als Gegenion: Als Erstes wurde 2,2'-Bisimidazol (**11**) mit Eisen(II)triflat umgesetzt und im zweiten Schritt der tridentate Ligand **3** hinzugegeben. Im dritten Reaktionsschritt wurde durch Zugabe von Natriumhexafluorophosphat umgesalzen, sodass der Komplex **10** mit einer Ausbeute von 22 % erhalten werden konnte.^[183,184]

Die erhaltene dunkelrote Lösung ist filtriert worden, um noch überschüssiges 2,2'-Bisimidazol (**11**) abzutrennen und so die Bildung eines homoleptischen Bisimidazol-Komplexes zu vermeiden. Zu der dunkelroten Lösung ist eine Lösung von Natriumhexafluorophosphat in abs. Methanol gegeben und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt worden. Das dabei ausgefallene Natriumtriflat wurde abfiltriert und das Filtrat in der Kälte gelagert. Der gewünschte Komplex **10** mit PF_6^- als Gegenion konnte als dunkelroter Feststoff mit einer Ausbeute von 22 % erhalten werden. In Tabelle 4.8 sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die daraus gebildeten Differenzen der CHNS-Analyse zusammengefasst. Wie ersichtlich wird, sind die jeweiligen Abweichungen (C: 0.64 %, H: 0.13 %, N: 0.23 %) sehr gering, was für eine Bildung des Zielkomplexes **10** und eine gute Reinheit spricht. Zusätzlich konnte der gewünschte Komplex **10** massenspektrometrisch nachgewiesen werden, während der Massenpeak des homoleptischen Bisimidazol-Komplex nicht gefunden werden konnte.

Tabelle 4.8: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des 2,2'-Bisimidazol-Komplexes **10** mit PF_6^- als Gegenion.

C₂₅H₂₅F₁₂FeN₇P₂	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	39.03	3.28	12.75
gefunden	39.67	3.41	12.98
Differenz	0.64	0.13	0.23

Zusätzlich ist ein IR-Spektrum aufgenommen worden, das in Abbildung 4.29 im Vergleich zu den IR-Spektren der Liganden **3** und **11** gezeigt ist. Dabei ist das IR-Spektrum des tridentaten Liganden **3** in schwarz, des bidentaten Liganden 2,2'-Bisimidazol (**11**) in rot und des Zielkomplexes **10** in blau dargestellt.

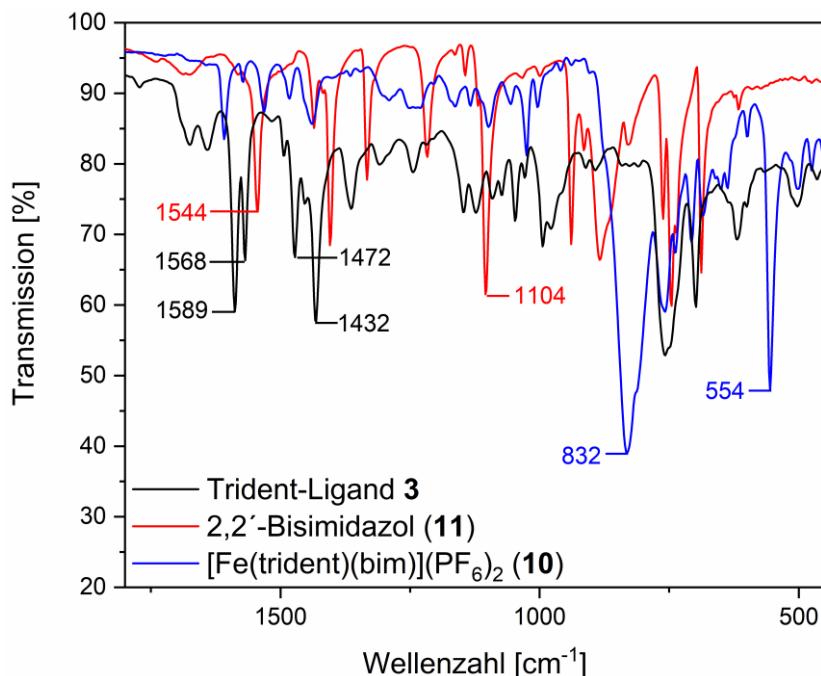


Abbildung 4.29: Gezeigt sind die IR-Spektren des Trident-Liganden **3** (schwarz), des bidentaten Liganden 2,2'-Bisimidazol (**11**, rot) und des Ziel-Komplexes **10** mit PF_6^- als Gegenion (blau).

Die für den tridentaten Liganden **3** charakteristischen Banden der C=C- und C=N-Valenzschwingungen in Form von zwei Doppelbanden (1589 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} und 1472 cm^{-1} , 1432 cm^{-1}) sind auch im IR-Spektrum des Komplexes **10** wiederzufinden. Zusätzlich sind auch Übereinstimmungen mit charakteristischen C=C- bzw. C=N-Schwingungen des 2,2'-Bisimidazols (**11**) zu erkennen (1544 cm^{-1} und 1104 cm^{-1}). Neben der Koordination beider Liganden lassen sich mithilfe des IR-Spektrums auch Hinweise auf einen erfolgreichen Austausch des Gegenions von Triflat zu Hexafluorophosphat erkennen. So liegen Triflat-Signale typischerweise bei 1224 cm^{-1} und 1035 cm^{-1} , die hier nicht zu sehen sind. Dafür sind bei 832 cm^{-1} sowie 554 cm^{-1} die für PF_6^- typischen Banden zu erkennen. Mithilfe der Elementaranalyse, der Massenspektrometrie sowie der IR-Spektroskopie konnte der gewünschte Komplex **10** mit PF_6^- nachgewiesen werden. Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens konnte keine NMR-Spektroskopie als Analytikmethode herangezogen werden.

4.3.2.2 Synthese von [Fe(trident)(bim)](BPh₄)₂

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{BPh}_4)_2$ (**10**) wurde ebenfalls nach einer Vorschrift von HAUSER *et al.* bzw. KÜPRA YILDIZ synthetisiert. Dabei wurde wie in Abbildung 4.30 gezeigt vorgegangen.^[183,184] Wie bei der vorherigen Synthese ist auch hier zunächst eine Suspension des bidentaten Liganden **11** in abs. Ethanol mit dem Eisen(II)salz, hier Eisen(II)perchlorat-Hydrat gelöst in abs. Methanol, versetzt worden. Nachdem für 30 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, ist eine Lösung des Trident-Liganden **3** in abs. Methanol hinzugegeben und nach 60 Sekunden überschüssiges 2,2'-Bisimidazol (**11**) abfiltriert worden. Zum Filtrat ist anschließend festes Natriumtetraphenylborat gegeben und der dabei direkt ausgefallene dunkelrote Feststoff abfiltriert, mit abs. Diethylether und abs. Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet worden.

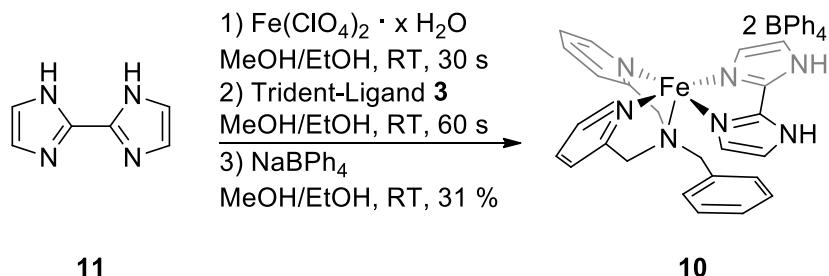


Abbildung 4.30: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **10** mit BPh_4^- als Gegenion: Als Erstes wurde 2,2'-Bisimidazol (**11**) mit Eisen(II)perchlorat-Hydrat umgesetzt und im zweiten Schritt der tridentate Ligand **3** hinzugegeben. Im dritten Reaktionsschritt wurde durch Zugabe von Natriumtetraphenylborat umgesalzen, sodass der Komplex **10** mit einer Ausbeute von 31 % erhalten werden konnte.^[183,184]

Der gewünschte Komplex **10** konnte mit einer Ausbeute von 31 % erhalten und massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Auch konnten im Massenspektrum keine Hinweise auf die Bildung eines homoleptischen Komplexes gefunden werden.

In Tabelle 4.9 sind die berechneten und gemessenen Werte der CHNS-Analyse und die daraus gebildeten Differenzen gezeigt. Während der Kohlenstoff-Wert mit einer Abweichung von 1.02 % noch eine geringe Abweichung vom theoretischen Wert aufweist, sind die Differenzen des Wasserstoff- (0.39 %) sowie des Stickstoffwertes (0.56 %) vernachlässigbar klein. Zusätzlich konnte mithilfe einer Chlorid-Analyse nachgewiesen werden, dass sich kein Perchlorat mehr in der Probe befindet und der Austausch des Gegenions zu Tetraphenylborat somit erfolgreich gewesen sein muss.

Tabelle 4.9: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS- und Chloridanalyse des 2,2'-Bisimidazol-Komplexes **10** mit BPh_4^- als Gegenion.

$\text{C}_{73}\text{H}_{65}\text{B}_2\text{FeN}_7$	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
berechnet	78.44	5.86	8.77	0.00
gefunden	77.42	5.47	8.21	0.00
Differenz	1.02	0.39	0.56	0.00

In Abbildung 4.31 sind die gemessenen IR-Spektren des tridentaten Liganden **3** (schwarz), des bidentaten Liganden 2,2'-Bisimidazol (**11**, rot) und des Komplexes **10** (blau) gezeigt. Wie schon zuvor beim PF_6^- -Komplex **10** (vgl. Abbildung 4.29) sind die typischen Doppelbanden der C=C- und C=N-Valenzschwingungen des tridentaten Liganden **3** im Bereich zwischen 1600 und 1400 cm^{-1} zu erkennen. Ebenfalls lässt sich die charakteristische C=N-Valenzschwingungsbande von 2,2'-Bisimidazol (**11**) bei 1544 cm^{-1} wiederfinden, sodass auch beim BPh_4^- -Komplex **10** von einer Koordination beider Liganden **3** und **11** ausgegangen werden kann. Auch der Austausch des Gegenions lässt sich hier IR-spektroskopisch nachweisen, da die typischen sehr intensiven Banden des Perchlorats bei 3491 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} und 1049 cm^{-1} fehlen. Da auch der bim-Komplex **10** mit Tetraphenylborat als Gegenion paramagnetisch ist, konnte ebenfalls keine NMR-Spektroskopie als Nachweis verwendet werden.

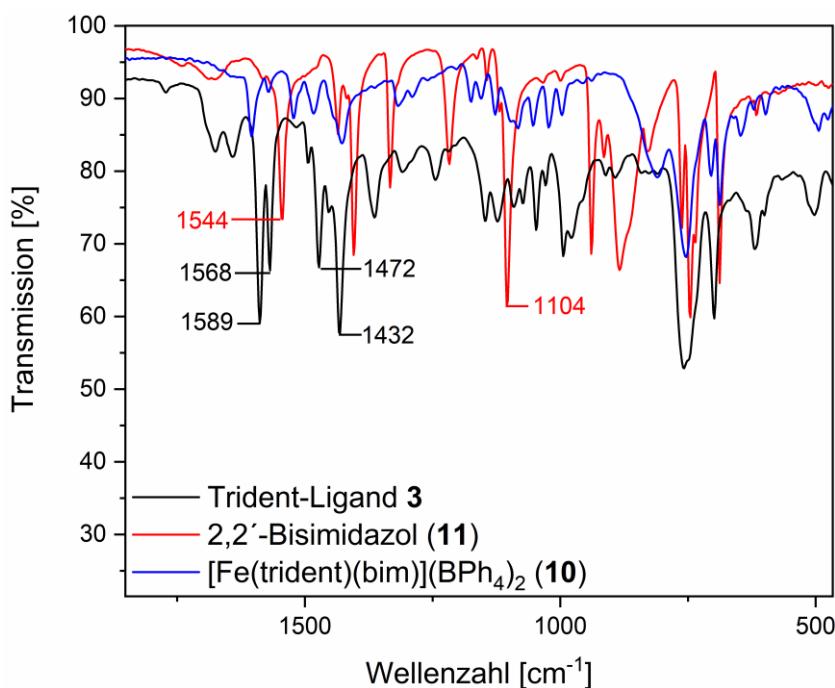


Abbildung 4.31: Gezeigt sind die IR-Spektren des Trident-Liganden **3** (schwarz), des bidentaten Liganden 2,2'-Bisimidazol (**11**, rot) und des Ziel-Komplexes **10** mit BPh_4^- als Gegenion.

4.3.3 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung

Wie in Abschnitt 4.1.4 erklärt, sollte auch der 2,2'-Bisimidazol-Komplex **10** mittels UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung untersucht werden. Dabei wird der Komplex **10** mit Pyridin versetzt, wodurch dieses koordinieren und dadurch der in Abbildung 4.32 rechts gezeigte oktaedrische LS-Komplex **10-Py** erhalten werden soll. Durch das Durchführen einer Titrationsreihe, also der Variation der Pyridinkonzentration, kann zusätzlich die Assoziationskonstante K_S bestimmt werden, die Informationen über die Bindungsaffinität des Komplexes **10** zu axialen Liganden liefert.

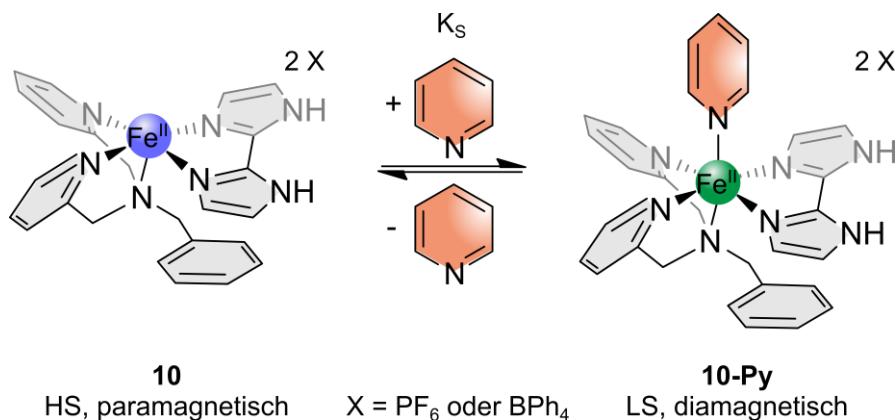


Abbildung 4.32: Schematische Darstellung des CISSS-Effektes anhand von Komplex **10** mit $X = \text{PF}_6^-$ oder BPh_4^- . Der paramagnetische HS-Komplex **10** (links) soll durch Koordination von Pyridin in den diamagnetischen LS-Komplex **10-Py** (rechts) übergehen. Die Assoziationskonstante K_S (S = Spinzustandsänderung) gibt Informationen über die Bindungsaffinität zu axialen Liganden.

KÜPRA YILDIZ konnte in ihrer Bachelorarbeit erste Untersuchungen mittels der EVANS-NMR-Spektroskopie durchführen, worauf im Abschnitt 4.4.3.2 hingewiesen wird.^[184] Die von mir hergestellten Komplexe $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{PF}_6)_2$ sowie $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{BPh}_4)_2$ sind von mir mittels der UV/Vis- als auch der EVANS-NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung untersucht worden. Die Ergebnisse hierzu werden im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

4.3.3.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des CISSS-Effekts

Für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Spinschaltung in Lösung sind die Komplexe **10** mit PF_6^- bzw. BPh_4^- als Gegenion sowohl in DCM als auch in Pyridin gemessen worden. In DCM sollten die Komplexe jeweils als fünffach-koordinierte, quadratisch-planare HS-Komplexe und in Pyridin durch die Koordination von Pyridin als sechsach-koordinierte, oktaedrische LS-Komplexe vorliegen (vgl. Abbildung 4.32). Die erhaltenen UV-Spektren sind in Abbildung 4.33 gezeigt, wobei links die UV-Spektren des Komplexes **10** mit PF_6^- als Gegenion und rechts die des Komplexes **10** mit BPh_4^- als Gegenion zu sehen sind. Die Spektren der Messungen in DCM sind jeweils in rot und in Pyridin in schwarz dargestellt.

Beim 2,2'-Bisimidazol-Komplex **10** mit PF_6^- als Gegenion sind im Spektrum des HS-Komplexes in DCM (Abbildung 4.33 links, rot, $c = 0.064 \text{ mmol/L}$) zwei Banden bei 284 nm ($21256 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 362 nm ($1128 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Zusätzlich zeichnen sich noch zwei Schultern bei 300 nm sowie 335 nm ab. Wie bereits im Abschnitt 4.1.4.1 beim 2,2'-Bipyridin-System **6** erläutert, sind diese MLCT-Banden typisch für Eisen(II)-Komplexe mit pyridinhaltigen Liganden, wobei vor allem die Lage und Intensität der Bande im Bereich von 400 nm vom Pyridingehalt des Systems abhängt.^[175] Im Vergleich zu dieser MLCT-Bande des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **6** (389 nm, $2192 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, vgl. Abbildung 4.16 in Abschnitt 4.1.4.1) ist die des 2,2'-Bisimidazol-Komplexes **10** mit PF_6^- als Gegenion (362 nm, $1128 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu kleineren Wellenlängen verschoben und weniger intensiv. Das passt sehr gut dazu, dass die MLCT-Bande im Bereich von 400 nm mit steigender Anzahl an Pyridinringen zu höheren Wellenlängen verschoben ist und intensiver wird, da der 2,2'-Bipyridin-Komplex **6** mehr Pyridinringe enthält als der 2,2'-Bisimidazol-Komplex **10**.^[175] Entsprechend ist auch hier erwartet worden, dass durch Koordination von Pyridin die Bande bei 362 nm an Intensität zunimmt und sich die Lage zu höheren Wellenlängen verändert. In schwarz ist dazu das gemessene UV-Spektrum vom Komplex **10** mit PF_6^- als Gegenion gezeigt (Abbildung 4.33, schwarz, $c = 0.064 \text{ mmol/L}$). Hier ist eine MLCT-Bande bei 312 nm ($26779 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Schulter bei 335 nm zu sehen. Zunächst lässt das Pyridin-Spektrum vermuten, dass Pyridin erfolgreich koordinierte und der oktaedrische Komplex **10-Py** entstanden sein könnte, da sich das Spektrum stark von der Messung in DCM unterscheidet. Allerdings müsste dafür die MLCT-Bande bei 362 nm zu höheren Wellenlängen mit einer größeren Intensität verschoben sein. Eine solche Bande fehlt im Pyridinspektrum des Komplexes **10** mit PF_6^- als Gegenion komplett. Die für pyridinhaltige Liganden typische MLCT-Bande in diesem Bereich scheint sogar völlig verschwunden zu sein. Dafür scheint sich die Bande von 284 nm zu 312 nm verschoben zu haben und intensiver geworden zu sein. Die EVANS-NMR-Messungen (vgl. Abschnitt 4.3.3.2) und die Ergebnisse zum bmik-System **14** (vgl. Kapitel 4.5) legen die Vermutung nahe, dass das System in Pyridin zerfällt. Wahrscheinlich dekoordiniert dabei der bidentate Coligand, sodass so viel Pyridin koordiniert, bis auch der tridentate Ligand dekoordiniert. Während hierzu für das System **14** eine Pyridintitration durchgeführt wurde, ist dies beim 2,2'-Bisimidazol-Komplex **10** nicht getan worden, da zu dem Zeitpunkt der vorliegenden Messungen noch nicht verstanden wurde, was zum veränderten Pyridinspektrum führt.

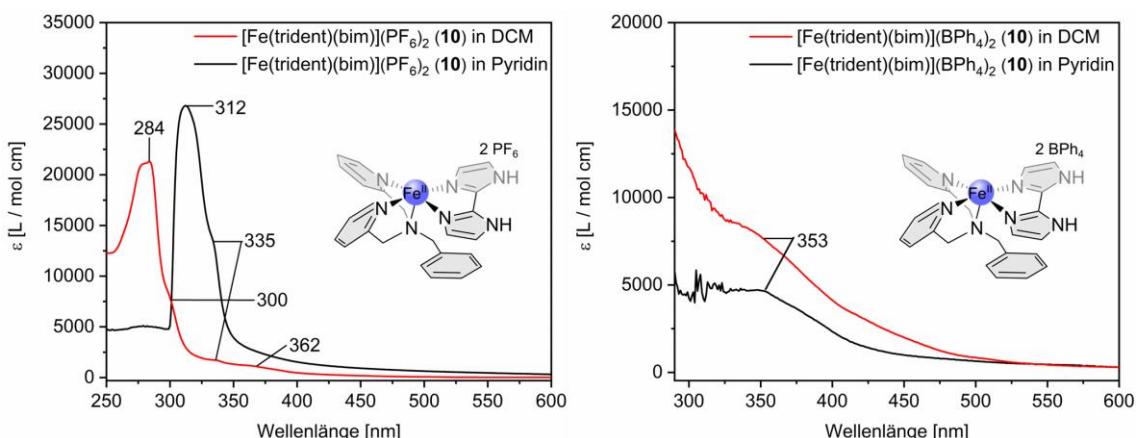


Abbildung 4.33: Links sind die UV/Vis-Spektren des 2,2'-Bisimidazol-Komplexes **10** mit PF₆⁻ als Gegenion in DCM (rot, c = 0.064 mmol/L) und in Pyridin (schwarz, c = 0.064 mmol/L) gezeigt. Rechts sind die UV/Vis-Spektren des 2,2'-Bisimidazol-Komplexes **10** mit BPh₄⁻ als Gegenion in DCM (rot, c = 0.016 mmol/L) und in Pyridin (schwarz, c = 0.017 mmol/L) gezeigt.

Bei den UV/Vis-Spektren des 2,2'-Bisimidazol-Komplexes **10** mit BPh₄⁻ als Gegenion, die in Abbildung 4.33 rechts gezeigt sind, überlagern die Banden des BPh₄⁻-Gegenions die MLCT-Banden des Komplexes **10**. So ist im DCM-Spektrum (rot, c = 0.016 mmol/L) lediglich die MLCT-Bande bei 353 nm (7665 L mol⁻¹ cm⁻¹) zu erkennen. Durch die starke Überlagerung der Bande des BPh₄⁻ sind allerdings genaue Aussagen über die Lage und Intensität der MLCT-Bande des Komplexes **10** mit BPh₄⁻ als Gegenion unmöglich und erlauben daher keinen Vergleich mit anderen Systemen. Das Spektrum der Messung in Pyridin (Abbildung 4.33 rechts, schwarz, c = 0.017 mmol/L) zeigt ebenfalls nur die MLCT-Bande bei 353 nm (4592 L mol⁻¹ cm⁻¹). Durch die Subtraktion des reinen Pyridin-Spektrums erscheinen die Intensitäten hier geringer, weshalb der Intensitätsvergleich zum DCM-Spektrum nicht möglich ist. Allgemein lässt sich aber nicht erkennen, dass sich diese MLCT-Bande zu höheren Wellenlängen verschoben hat, was, wie bereits erwähnt, bei Koordination von Pyridin zu erwarten gewesen wäre. Ob auch hier der Komplex zerfällt und sich entsprechend wie beim Komplex **10** mit PF₆⁻ als Gegenion eine MLCT-Bande im Bereich von 300 nm zu höheren Wellenlängen verschiebt, lässt sich in diesen Spektren durch die BPh₄⁻-Banden ebenfalls nicht sagen. Um daher weitere Einblicke in das Koordinationsverhalten des Komplexes **10** zu bekommen, sind als Nächstes EVANS-NMR-Messungen in DCM und Pyridin vorgenommen worden.

4.3.3.2 EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung

Um Informationen über den Spinzustand eines Komplexes zu erhalten, eignet sich die NMR-Suszeptibilitätsmessung nach EVANS. Wie in Kapitel 4.1.4.2 beschrieben, sind dafür die Komplexe **10** mit PF₆⁻ und BPh₄⁻ jeweils in DCM und in Pyridin untersucht worden. So zeigt Abbildung 4.34 die erhaltenen Spektren des Komplexes **10** mit PF₆⁻ als Gegenion, wobei unten das Spektrum in DCM (rot, c = 0.0007 g/mL) und oben in Pyridin (schwarz, c = 0.0006 g/mL) abgebildet ist.

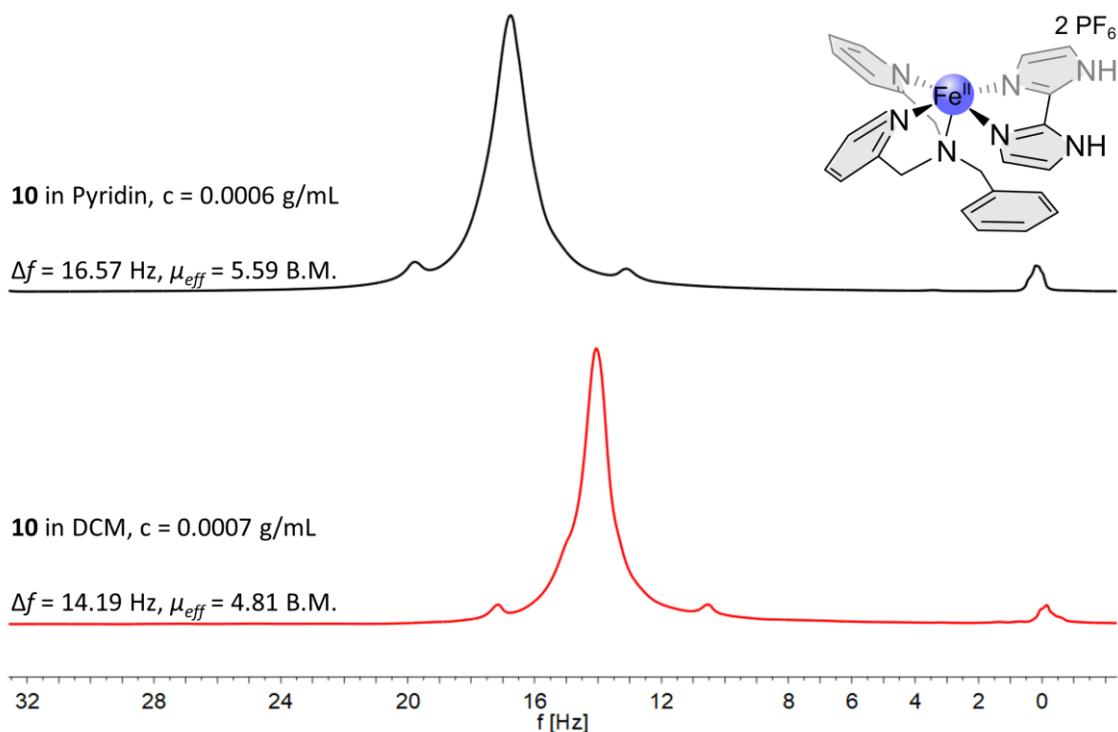


Abbildung 4.34: Gezeigt sind die gemessenen NMR-Spektren nach der EVANS-NMR-Methode: Unten ist die Probe von **10** mit PF₆⁻ als Gegenion in DCM (rot, $c = 0.0007 \text{ g/mL}$) und oben die Probe von **10** mit PF₆⁻ als Gegenion in Pyridin (schwarz, $c = 0.0006 \text{ g/mL}$) gezeigt.

Bei der Messung in Dichlormethan konnte ein TMS-Shift von 14.19 Hz erhalten werden, was einem Wert für μ_{eff} von 4.81 B.M. entspricht und sehr gut zu paramagnetischen Eisen(II)-HS-Systemen passt. Für die Berechnung sind die Gleichungen (3) - (5) aus Kapitel 4.1.4.2 verwendet worden. Für die diamagnetische Korrektur $\chi_{g,\text{dia}}$ wurde mithilfe der Pascal-Konstanten ein Wert von $-4.9858 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ berechnet.^[179] Bei der Messung in Pyridin (Abbildung 4.34, oben, schwarz) konnte ein TMS-Shift von 16.57 Hz bestimmt werden. Dies ergibt einen Wert für μ_{eff} von 5.59 B.M., womit die Probe in Pyridin paramagnetischer geworden zu sein scheint. Den Komplex mit PF₆⁻ als Gegenion konnte bereits KÜPRA YILDIZ in ihrer Bachelorarbeit mittels der EVANS-Methode untersuchen.^[184] Zum Vergleich sind die erhaltenen Werte für die magnetischen Momente in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Wie zu erkennen, hatte KÜPRA YILDIZ in DCM einen Wert von 2.11 B.M. und in Pyridin 3.18 B.M. bestimmt. Für Eisen(II)-HS-Komplexe sind diese Werte jeweils zu niedrig, weshalb zum Zeitpunkt von KÜPRA YILDIZ Bachelorarbeit vermutet worden ist, dass die Komplexe teilweise als LS-Komplexe vorliegen. Später stellte sich, wie bereits erwähnt, heraus, dass die EVANS-Methode sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff ist. Sobald im Proben- und Referenzröhren unterschiedliche Mengen an Sauerstoff enthalten sind, sind die TMS-Verschiebungen nicht mehr richtig und können verfälschte Ergebnisse liefern. Erst die Weiterentwicklung der Probenpräparation (vgl. Abschnitt 8.3.1) führte dazu, dass die

Proben- und Referenzröhren luftdicht verwendet werden konnten. Daher kann bei den Ergebnissen von KÜPRA YILDIZ davon ausgegangen werden, dass Luft in den Proben enthalten war und die Werte für μ_{eff} dadurch zu niedrig sind. Dennoch kann auch hier bereits gesehen werden, dass die gemessene Probe in Pyridin paramagnetischer zu werden scheint, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt. Da bei dem fünffach-koordinierten Komplex **10** davon ausgegangen werden kann, dass dieser im HS-Zustand vorliegt, sollten die erhaltenen 4.81 B.M. der DCM-Messung dem Wert des reinen HS-Komplexes entsprechen. Daher ergibt es keinen Sinn, dass die Pyridinprobe einen größeren Wert für das magnetische Moment aufweist. Bereits das veränderte UV/Vis-Spektrum der Pyridinprobe weist auf eine starke Veränderung der Koordinationsumgebung des Komplexes hin. Ebenfalls konnte beim bmik-Komplex **14** (vgl. Kapitel 4.5) herausgefunden werden, dass dieser in Pyridin zerfällt und dadurch die Werte des magnetischen Moments größer werden. Die größeren Werte von μ_{eff} sind dabei darauf zurückzuführen, dass bei der Berechnung des magnetischen Moments die Konzentration sowie molare Masse des Komplexes verwendet werden. Sind diese nicht bekannt, kann das magnetische Moment entsprechend nicht mehr berechnet werden bzw. werden falsche Werte erhalten, wenn die falsche Konzentration/Masse eingesetzt wird. Daher kann beim Komplex **10** mit PF_6^- als Gegenion davon ausgegangen werden, dass auch dieser Komplex in Pyridin zerfällt. Um dies weiter zu untersuchen, bietet sich eine Pyridintritration an, bei der die Konzentration des Pyridins variiert wird. Dabei kann ermittelt werden, ab welcher Menge Pyridin der Komplex zerfällt und ob evtl. trotzdem bei geringen Konzentrationen der oktaedrische Komplex **10-Py** erhalten werden kann. Zum Zeitpunkt der vorliegenden Messungen ist noch nicht bekannt gewesen, dass der Komplex vermutlich in Pyridin zerstört wird. Daher ist davon ausgegangen worden, dass die Koordination von Pyridin keine Spinzustandsänderung induziert, weshalb keine weiteren Messungen an diesem System vorgenommen worden sind.

Tabelle 4.10: Gezeigt sind die erhaltenen Werte des magnetischen Moments in B.M. für Komplex **10** mit PF_6^- von KÜPRA YILDIZ^[184] und Komplex **10** mit PF_6^- und BPh_4^- aus dieser Arbeit. Die Komplexe sind jeweils in DCM und in Pyridin gemessen worden. Zur Berechnung des magnetischen Moments sind die Gleichungen (3) – (5) verwendet worden.

Komplex	in DCM $\mu_{eff} \pm 0.02$ B.M.	in Pyridin $\mu_{eff} \pm 0.02$ B.M.
10 mit PF_6^- von KÜPRA YILDIZ	2.11	3.18
10 mit PF_6^-	4.81	5.59
10 mit BPh_4^-	4.65	6.19

Auch der Komplex **10** mit BPh_4^- als Gegenion wurde von mir mittels der EVANS-NMR-Methode in DCM und Pyridin untersucht. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.35 und die erhaltenen Werte des magnetischen Moments in Tabelle 4.10 gezeigt. Für die Berechnung sind die Gleichungen (3) - (5) und ein Wert für die diamagnetische Korrektur von $-6.3517 \text{ cm}^3/\text{g}$ verwendet worden. Bei der Messung in DCM (Abbildung 4.35, unten, rot, $c = 0.00062 \text{ g/mL}$) konnte ein TMS-Shift von 7.75 Hz und damit ein Wert für μ_{eff} von 4.65 B.M. erhalten werden. Dieser Wert passt sehr gut zu dem erhaltenen Wert der DCM-Probe des Komplexes **10** mit PF_6^- als Gegenion. Die Messung in Pyridin (Abbildung 4.35, oben, $c = 0.00064 \text{ g/mL}$) ist in schwarz gezeigt und ergab einen Shift des TMS-Signals von 14.62 Hz. Mit dem daraus berechneten Wert von 6.19 B.M. konnte folglich auch hier eine Vergrößerung des magnetischen Moments bestimmt werden. Entsprechend kann auch beim Komplex **10** mit BPh_4^- als Gegenion von einer Zersetzung des Komplexes in Pyridin ausgegangen werden. Aus den bereits genannten Gründen ist aber auch hier keine weitere Untersuchung vorgenommen worden.

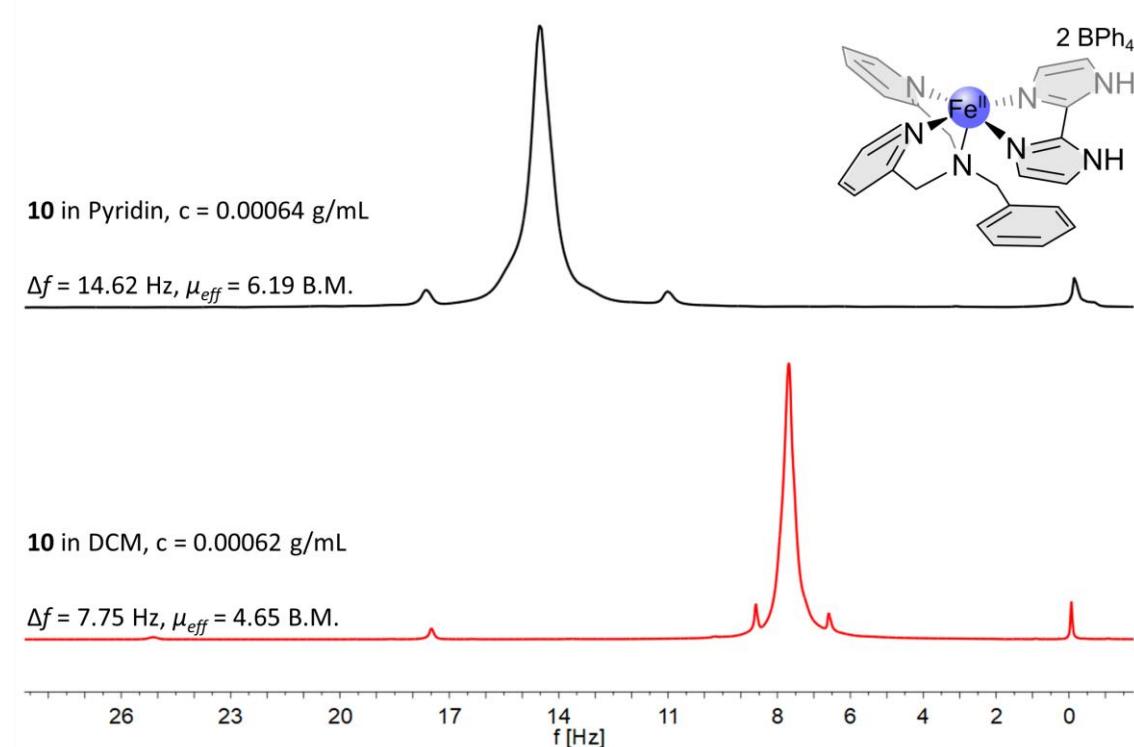


Abbildung 4.35: Gezeigt sind die gemessenen NMR-Spektren nach der EVANS-NMR-Methode: Unten ist die Probe von **10** mit BPh_4^- als Gegenion in DCM (rot, $c = 0.00062 \text{ g/mL}$) und oben die Probe von **10** mit BPh_4^- als Gegenion in Pyridin (schwarz, $c = 0.00064 \text{ g/mL}$) gezeigt.

4.3.4 Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit bim als bidentater Coligand

Für das CISSS-Zielsystem **10** mit 2,2'-Bisimidazol (**11**) als bidentater Coligand sind zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt worden, um theoretisch zu ermitteln, ob eine koordinationsinduzierte Spinschaltung möglich wäre. Dabei konnte gezeigt werden, dass das *fac*-1-Isomer gegenüber dem *fac*-2- sowie *mer*-Isomer energetisch günstiger ist. Auch konnte für den oktaedrischen Komplex **10-Py** bestimmt werden, dass der LS-Zustand der stabilere Zustand ist und somit ein CISSS-Effekt theoretisch möglich wäre.

Durch die strukturelle Ähnlichkeit eines literaturbekannten Systems von HAUSER *et al.* wurde eine bessere synthetische Zugänglichkeit des Komplexes **10** erhofft.^[183] Tatsächlich gelang es bereits KÜPRA YILDIZ in ihrer Bachelorarbeit, den Komplex mit PF_6^- sowie mit BPh_4^- als Gegenion zu erhalten.^[184] Die Synthesen konnten in der vorliegenden Arbeit erfolgreich reproduziert werden und der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{PF}_6)_2$ (**10**) mit einer Ausbeute von 22 % und der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{BPh}_4)_2$ (**10**) mit einer Ausbeute von 31 % erhalten werden.

Beide Komplexe **10** wurden anschließend hinsichtlich der koordinationsinduzierten Spinschaltung in Lösung untersucht. Dafür wurden die Komplexe sowohl bei der UV/Vis- als auch bei der EVANS-NMR-Messung jeweils in Dichlormethan und in Pyridin gemessen. Für beide Komplexe **10** konnte erfolgreich ermittelt werden, dass sie in Dichlormethan wie erwartet paramagnetisch und damit als HS-Komplexe vorliegen. So konnte für $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{PF}_6)_2$ (**10**) ein Wert für μ_{eff} von 4.81 ± 0.02 B.M. und für $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{BPh}_4)_2$ (**10**) ein Wert von 4.65 ± 0.02 B.M. erhalten werden, womit beide Werte sowohl sehr gut zueinander als auch generell zu Eisen(II)-Systemen im HS-Zustand passen. Durch die Koordination von Pyridin sollte das System in den LS-Zustand übergehen und somit diamagnetisch werden. Das konnte für keines der beiden Systeme **10** gezeigt werden; somit konnte kein CISSS-Effekt nachgewiesen werden. Stattdessen sind für beide Komplexe **10** in Pyridin größere Werte für das magnetische Moment bestimmt worden (PF_6^- : 5.59 ± 0.02 B.M., BPh_4^- : 6.19 ± 0.02 B.M.). Auch unterschied sich das UV/Vis-Spektrum von **10** mit PF_6^- als Gegenion in Pyridin stark von dem in DCM gemessenem Spektrum. Zusammen mit den Erkenntnissen aus Kapitel 4.5 für das bmik-System **14** muss auch bei dem 2,2'-Bisimidazol-System **10** davon ausgegangen werden, dass dieses in Pyridin zerfällt.

4.4 Fe(II)-CISSS-Systeme mit 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol als bidentater Coligand

Neben 2,2'-Bisimidazol (**11**) als bidentater Ligand sollte auch der substituierte Bisimidazol-Ligand xbim (1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (**13**)) als Coligand eingesetzt werden, um den in Abbildung 4.36 gezeigten Komplex **12** zu erhalten. Dieser Ligand wurde ebenfalls von HAUSER *et al.* für den literaturbekannten SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{TPMA})(\text{xbim})](\text{ClO}_4)_2$ (TPMA = Tris(2-pyridylmethyl)amin) verwendet, sodass auch im Fall des xbim-Komplexes **12** eine bessere synthetische Zugänglichkeit erhofft wurde.^[183] Im Vergleich zu 2,2'-Bisimidazol (**11**) sollte xbim **13** ein etwas schwächerer Ligand sein. Dennoch wurde aufgrund der insgesamt guten π -Akzeptor-/ σ -Donor-Eigenschaften des Trident-Liganden **3** und des xbim-Liganden **13** erwartet, dass die Koordination von Pyridin gemäß Abbildung 4.36 zu dem oktaedrischen LS-Komplex **12-Py** führen sollte.

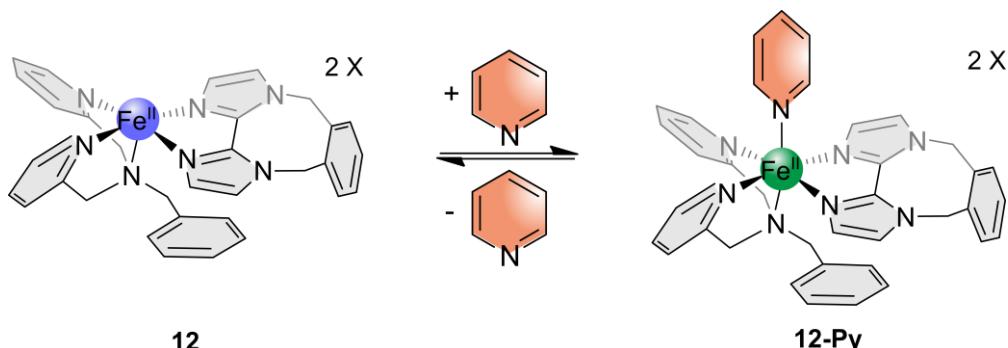


Abbildung 4.36: Gezeigt ist der Ziel-Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{xbim})]\text{X}_2$ **12** mit trident = Bis(2-pyridylmethyl)-benzylamin (**3**) und xbim = 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (**13**) (linke Struktur, blau = HS). Durch Koordination von Pyridin soll der rechts gezeigte Komplex **12-Py** entstehen und der CISSS-Effekt nachgewiesen werden (grün = LS).

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse quantenchemischer Berechnungen vorgestellt und anschließend auf die Synthesen und Untersuchungen des Systems **12** eingegangen. Dabei konnte KÜPRA YILDIZ im Rahmen ihrer Bachelorarbeit unter meiner Anleitung erste Synthesen und auch Untersuchungen hinsichtlich des CISSS-Effektes durchführen.^[184] Auf die Synthesen von KÜPRA YILDIZ wird verwiesen, alle weiteren Synthesen sowie die Untersuchungen der Spinschaltung in Lösung sind von mir reproduziert und weiterentwickelt worden.

4.4.1 Quantenchemische Berechnungen

Auch für das System **12** wurden zunächst mithilfe der Gleichungen (1) und (2) (Abbildung 4.2, Seite 31) die Bindungsenthalpien für die Koordination von Pyridin für die drei möglichen Isomere *fac*-1, *fac*-2 und *mer* berechnet. Für den Pyridin-Komplex **12-Py** sind jeweils der HS- sowie der LS-Zustand berechnet worden, um abzuschätzen, ob ein Spinübergang energetisch begünstigt ist. Sämtliche erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sind im Anhang in Abschnitt B.1 in Tabelle B.4 aufgeführt. Beim *fac*-1-Isomer konnte bei der Geometrieoptimierung keine sinnvolle Struktur des fünffach-koordinierten Komplexes erhalten werden, weshalb keine Enthalpie und somit keine Bindungsenthalpie berechnet werden konnte. Daher können nur die Ergebnisse der DFT-Rechnungen für das *fac*-2- sowie das *mer*-Isomer wiedergegeben werden.

In Abbildung 4.37 sind die berechneten Bindungsenthalpien graphisch dargestellt, wobei die HS-Zustände in blau und die LS-Zustände in grün gezeigt sind. Die dazugehörigen Strukturen von **12-Py** sind jeweils unter den Bindungsenthalpien abgebildet; dabei ist links das *fac*-2-Isomer und rechts das *mer*-Isomer gezeigt. Im Fall des *fac*-2-Isomers betragen die Bindungsenthalpien -6.88 kcal/mol für den LS-Zustand und -6.48 kcal/mol für den HS-Zustand. Damit ist der LS-Zustand zwar energetisch minimal günstiger als der HS-Zustand und somit theoretisch ein Spinübergang bei Koordination von Pyridin möglich, allerdings liegt ein so geringer Unterschied im Bereich des Fehlers der Rechnungen (ca. 1-2 kcal/mol^[168]), sodass hier keine Aussage über eine mögliche Spinschaltung getroffen werden kann. Für das *mer*-Isomer konnten mit -7.25 kcal/mol für den HS-Zustand sowie -4.85 kcal/mol für den LS-Zustand geringere Werte erhalten werden, sodass das *mer*-Isomer erneut energetisch ungünstiger ist. Hier wäre auch der HS-Zustand begünstigt, wodurch theoretisch kein CISSS-Effekt nachweisbar wäre. Zusätzlich kann auch im Vergleich zum 2,2'-Bisimidazol-System **10** gesehen werden, dass generell für das xbim-System **12** geringere Werte für die Bindungsenthalpie erhalten worden sind. Dies kann mit der Benzylsubstitution des xbim-Liganden **13** und der daraus resultierenden leicht schwächeren Bindungsaffinität aufgrund erhöhter Elektronendichte im Metallzentrum erklärt werden.

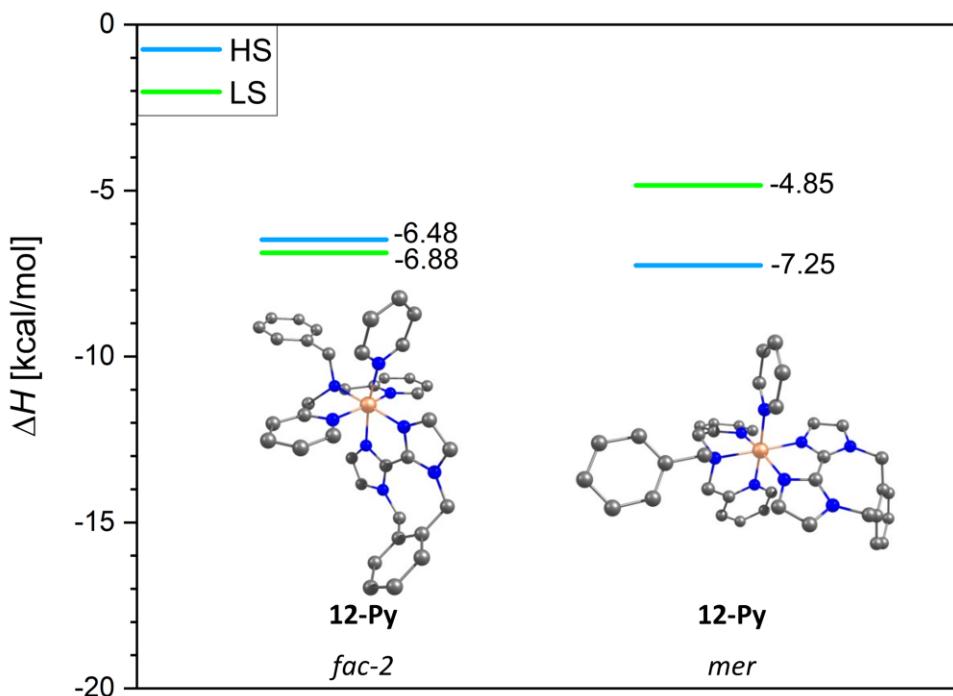
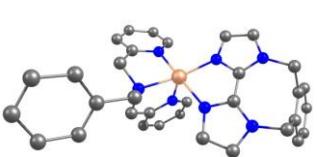
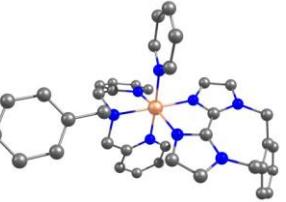


Abbildung 4.37: Unten sind die Strukturen der sechsfach-koordinierten Komplexisomere vom xbim-CISSL-Zielkomplex **12** gezeigt: Links ist das *fac*-2- und rechts das *mer*-Isomer zu sehen. Darüber sind graphisch die berechneten Bindungsenthalpien der jeweiligen Isomere und der unterschiedlichen Spinzustände (HS: blau, LS: grün) dargestellt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Zusätzlich wurden auch für das xbim-Zielsystem **12-Py** mittels der Geometrieoptimierung der Fe-N-Bindungsabstand sowie der Fe-N- C_p -Winkel bestimmt, was neben den berechneten Geometrien und der erhaltenen Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ in Tabelle 4.11 für das *fac*-2-Isomer zusammengefasst ist. Dabei konnte ein Fe-N-Bindungsabstand von 2.04 Å erhalten werden, was sehr gut zum LS-Zustand passt und auch der Fe-N- C_p -Winkel mit 177.0° liegt dicht an den idealen 180°. So wurden für alle Isomere und Spinzustände der Bindungsabstand und Fe-N- C_p -Winkel berechnet (vgl. Abschnitt B.1.2, Tabelle B.12 und Tabelle B.13 im Anhang). Es konnten für alle LS-Komplexe sinnvolle Fe-N-Bindungslängen von ca. 2 Å und für alle HS-Komplexe von ca. 2.2 Å erhalten werden. Auch die Fe-N- C_p -Winkel liegen bei allen Isomeren dicht an den idealen 180°.

Im Fall des xbim-Komplexes **12** kann ebenfalls angenommen werden, dass das *fac*-1-Isomer das energetisch günstigste Isomer wäre, auch wenn die Bindungsenthalpie für das *fac*-1-Isomer nicht berechnet werden konnte. Verglichen mit den Bindungsenthalpien der anderen Isomere kann entsprechend für das *fac*-1-Isomer eine negative Bindungsenthalpie erwartet werden. Aber auch an dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die Ergebnisse der DFT-Rechnungen aufgrund fehlender experimenteller Daten nicht verifiziert werden können.

Tabelle 4.11: Gezeigt sind die berechneten Strukturen des quadratisch-pyramidalen HS- und des oktaedrischen LS-Komplexes des *fac*-1-Isomers von **12** und **12-Py**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **12-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidal Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-6.88	2.04	177.0
12 <i>fac-2</i>	12-Py <i>fac-2</i>			

4.4.2 Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit xbim als bidentater Coligand

Wie schon zuvor beim 2,2'-Bisimidazol-System **10** (vgl. Abschnitt 4.3.2) sollte auch das xbim-System **12** gemäß Abbildung 4.38 nach HAUSER *et al.* generiert werden.^[183] Die Synthese erfolgt hierbei in einem Methanol/Ethanol-Lösungsmittelgemisch und es wird zunächst der xbim-Ligand **13** mit einem Eisen(II)salz versetzt. Nach 30 Sekunden Rühren bei Raumtemperatur soll dann der tridentate Ligand **3** hinzugegeben und so der gewünschte Komplex **12** erhalten werden. Durch die kurzen Reaktionszeiten und die schlechte Löslichkeit des xbim-Liganden **13** soll die Bildung eines homoleptischen xbim-Komplexes verhindert werden.

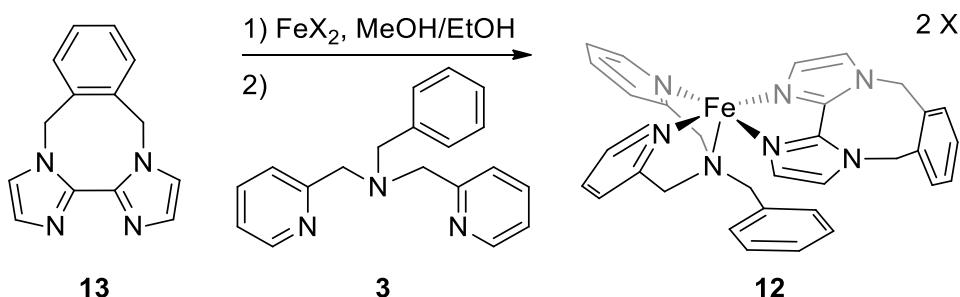


Abbildung 4.38: Synthesestrategie nach HAUSER *et al.* zur Generierung des xbim-CISSL-Ziel-Systems **12**: Im ersten Reaktionsschritt soll der bidentate Ligand xbim **13** (1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol) in einem Methanol/Ethanol-Gemisch mit einem Eisen(II)salz versetzt werden. Im zweiten Reaktionsschritt soll der tridentate Ligand **3** hinzugegeben werden.^[183]

Der Ligand 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (xbim, **13**) wurde von KÜPRA YILDIZ nach einer literaturbekannten Synthese^[183] synthetisiert, aber abweichend von der Literatur säulenchromatographisch aufgereinigt.^[184] Der Ligand **13** konnte für alle von mir durchgeführten Komplexsynthesen in diesem Kapitel eingesetzt werden. Der tridentate Ligand **3** wurde wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben synthetisiert und verwendet.

KÜPRA YILDIZ hat analog zum Syntheseschema in Abbildung 4.38 drei Reaktionsansätze zur Darstellung des xbim-Komplexes **12** durchgeführt, die in Tabelle 4.12 zusammengefasst sind. So ist sie bei Ansatz a von Eisen(II)perchlorat-Hydrat ausgegangen, konnte den gewünschten Komplex **12** mit Perchlorat als Gegenion allerdings nicht sauber isolieren. Aus diesem Grund hat sie im Ansatz b versucht, den gewünschten Komplex **12** durch Umsalzen mit Natriumtetrafluoroborat zu erhalten. Auch hier konnte das Produkt nicht sauber erhalten werden. Bei Ansatz c ist KÜPRA YILDIZ ebenfalls von Eisen(II)perchlorat-Hydrat ausgegangen und hat versucht, den xbim-Komplex **12** mit BPh_4^- als Gegenion durch Austausch des Gegenions zu isolieren. In diesem Fall konnte das Produkt mit einer Ausbeute von 39 % erhalten werden.

Tabelle 4.12: Von KÜPRA YILDIZ durchgeführte Komplexsynthesen des Ziel-CISSL-Systems **12** mit xbim **13** als bidentater Coligand mit den Ansätzen a-c.^[184]

Ansatz	Eisen(II)salz	Zielkomplex	Produkt
a	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}(\text{trident})(\text{xbim})](\text{ClO}_4)_2$	Verunreinigungen vorhanden
b	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O} + \text{NaBF}_4$	$[\text{Fe}(\text{trident})(\text{xbim})](\text{BF}_4)_2$	Verunreinigungen vorhanden
c	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O} + \text{NaBPh}_4$	$[\text{Fe}(\text{trident})(\text{xbim})](\text{BPh}_4)_2$	39 %

KÜPRA YILDIZ konnte mit dem Komplex **12** mit BPh_4^- als Gegenion aus Ansatz c erste Untersuchungen hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung durchführen. Für weitere Untersuchungen ist das System von mir, wie in Abbildung 4.39 gezeigt, nachsynthetisiert worden. Dafür wurde ein abs. Methanol/Ethanol-Lösungsmittelgemisch (9/1) hergestellt und verwendet. Der bidentate Ligand xbim **13** wurde zunächst mit Eisen(II)perchlorat-Hydrat versetzt und nach 30 Sekunden Röhren bei Raumtemperatur erfolgte die Zugabe des tridentaten Liganden **3**. Nachdem für weitere 60 Sekunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, ist Natriumtetraphenylborat zugegeben worden, wodurch der Zielkomplex **12** direkt als dunkelroter Feststoff ausfiel. Das Produkt wurde filtriert und mit wenig abs. Methanol sowie abs. Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet, sodass der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{xbim})](\text{BPh}_4)_2$ (**12**) mit einer Ausbeute von 45 % erhalten werden konnte.

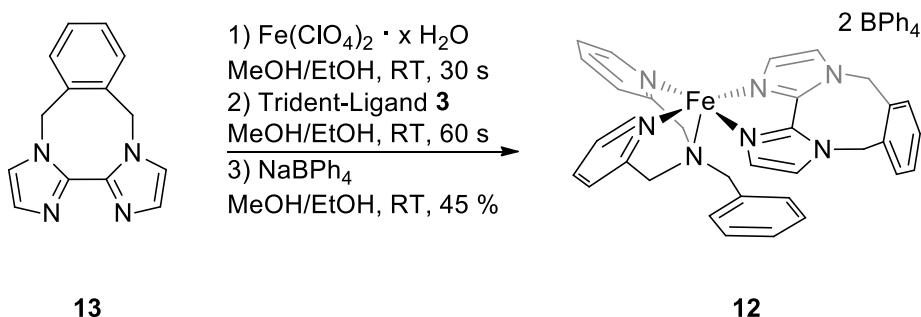


Abbildung 4.39: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **12** mit BPh_4^- als Gegenion: Als Erstes wurde xbim (**13**) mit Eisen(II)perchlorat-Hydrat umgesetzt und im zweiten Schritt der tridentate Ligand **3** hinzugegeben. Im dritten Reaktionsschritt wurde durch Zugabe von Natriumtetraphenylborat umgesalzen, sodass der Komplex **12** mit einer Ausbeute von 45 % erhalten werden konnte.^[183,184]

In Tabelle 4.13 sind die berechneten und gemessenen Werte der Elementaranalyse bzw. Chloridanalyse und die daraus gebildeten Abweichungen zusammengefasst. Wie zu erkennen, liegt beim Kohlenstoffwert mit 1.11 % noch eine geringe Abweichung vor, während die Wasserstoff- (0.23 %) und Stickstoffwerte (0.27 %) dicht an den berechneten Werten sind. Chlorid konnte gar nicht in der Probe nachgewiesen werden, was für einen erfolgreichen Austausch des Gegenions von Perchlorat zu Tetraphenylborat spricht.

Tabelle 4.13: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS- und Chloridanalyse des xbim-Komplexes **12** mit BPh_4^- als Gegenion.

$\text{C}_{81}\text{H}_{71}\text{B}_2\text{FeN}_7$	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
berechnet	79.75	5.87	8.04	0.00
gefunden	78.64	5.64	8.31	0.00
Differenz	1.11	0.23	0.27	0.00

Zusätzlich konnte der Komplex erfolgreich mittels hochauflösender Massenspektrometrie nachgewiesen werden; es konnten keine Massenpeaks eines möglichen homoleptischen xbim-Komplexes gefunden werden. In Abbildung 4.40 ist das IR-Spektrum des Komplexes **12** mit BPh_4^- als Gegenion in blau zusammen mit den IR-Spektren des Trident-Liganden **3** (schwarz) und des xbim-Liganden **13** (rot) gezeigt. Auch bei diesem System lassen sich die typischen Doppelbanden (1589 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} und 1472 cm^{-1} , 1432 cm^{-1}) der C=C- sowie C=N-Valenzschwingungen des Trident-Liganden **3** erkennen. Zusätzlich sind charakteristische C=C- und C=N-Valenzschwingungsbanden des xbim-Liganden **13** (1481 cm^{-1} , 1418 cm^{-1} und 1371 cm^{-1}) zu sehen. Zudem wird auch im IR durch das Fehlen der Banden des Perchlorats bei 3491 cm^{-1} , 1612 cm^{-1} und 1049 cm^{-1} deutlich, dass der Austausch des Gegenions mit Tetraphenylborat erfolgreich gewesen ist.

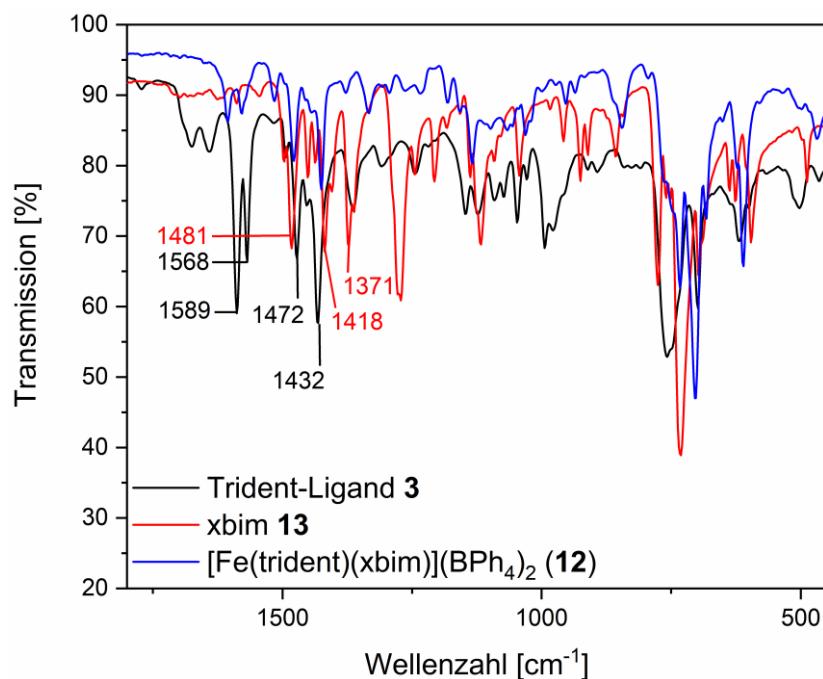


Abbildung 4.40: Gezeigt sind die IR-Spektren des Trident-Liganden **3** (schwarz), des bidentaten Liganden xbitm **13** (rot) und des Ziel-Komplexes **12** mit BPh₄⁻ als Gegenion (blau).

Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens des Komplexes **12** konnte die NMR-Spektroskopie zur weiteren Charakterisierung des Systems nicht herangezogen werden. Mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie- und IR-Spektroskopie konnte der Komplex **12** dennoch nachgewiesen und im Folgenden hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung untersucht werden.

4.4.3 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung

Gemäß Abbildung 4.41 und den Erläuterungen aus Abschnitt 4.1.4 sollte der xbim-Komplex **12** mittels UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung untersucht werden. Durch Koordination von Pyridin soll der paramagnetische, quadratisch-pyramidalen Komplex **12** (Abbildung 4.41 links) in den diamagnetischen, oktaedrischen Komplex **12-Py** (Abbildung 4.41 rechts) übergehen.

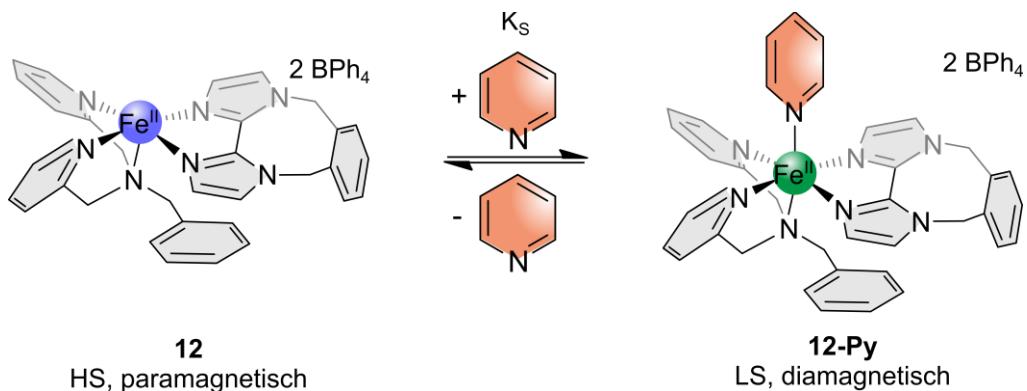


Abbildung 4.41: Schematische Darstellung des CISSS-Effekts anhand von Komplex **12** mit BPh_4^- als Gegenion. Der paramagnetische HS-Komplex **12** (links) soll durch Koordination von Pyridin in den diamagnetischen LS-Komplex **12-Py** (rechts) übergehen. Die Assoziationskonstante K_s ($S = \text{Spinzustandsänderung}$) gibt Informationen über die Bindungsaffinität zu axialen Liganden.

Die Assoziationskonstante K_s kann sowohl UV/Vis- als auch NMR-spektroskopisch mithilfe einer Pyridintitrationsreihe ermittelt und so bezüglich eines analogen LD-CISSL-Systems Informationen über die Bindungsaffinitäten zu einem sechsten Liganden erhalten werden.

KÜPRA YILDIZ konnte in ihrer Bachelorarbeit erste Untersuchungen mittels der EVANS-NMR-Spektroskopie durchführen, worauf im Abschnitt 4.4.3.2 hingewiesen wird.^[184] Der von mir reproduzierte Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{xbim})](\text{BPh}_4)_2$ (**12**) wurde von mir mittels der UV/Vis- als auch der EVANS-NMR-Spektroskopie experimentell untersucht. Die Ergebnisse hierzu werden im Folgenden erläutert.

4.4.3.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des CISSS-Effekts

Für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des CISSS-Effekts sind vom xbim-Komplex **12** mit BPh_4^- als Gegenion Messungen in Dichlormethan und Pyridin durchgeführt worden. Abbildung 4.42 zeigt das erhaltene DCM-Spektrum in rot ($c = 0.017 \text{ mmol/L}$) und das erhaltene Pyridin-Spektrum in schwarz ($c = 0.017 \text{ mmol/L}$). Wie schon beim 2,2'-Bisimidazol-Komplex **10** mit BPh_4^- als Gegenion werden auch hier die Banden des Komplexes überwiegend von den Tetraphenylborat-Banden überdeckt. Im DCM-Spektrum ist daher nur eine Bande bei 376 nm ($3166 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und Schultern bei 300 nm sowie 335 nm zu erkennen. Das erhaltene Spektrum in Dichlormethan passt dennoch sehr gut zu den DCM-Spektren der Systeme **6** und **10**.

(vgl. Abschnitte 4.1.4.1 und 4.3.3.1) und allgemein zu Eisen(II)-Systemen mit pyridinhaltigen Liganden.^[175] Das Pyridinspektrum zeigt zwei Banden bei 318 nm ($19807 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 376 nm ($4865 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie eine Schulter bei 335 nm. Somit weist der Komplex damit zwar in Pyridin ein verändertes Spektrum auf, allerdings deuten wie schon beim Komplex **10** auch hier die verschobene Bande bei 318 nm und die EVANS-Messung (vgl. Abschnitt 4.4.3.2) darauf hin, dass der Komplex zerfällt und nicht der gewünschte oktaedrische Komplex **12-Py** erhalten wird. Es wurden daher keine weiteren UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt.

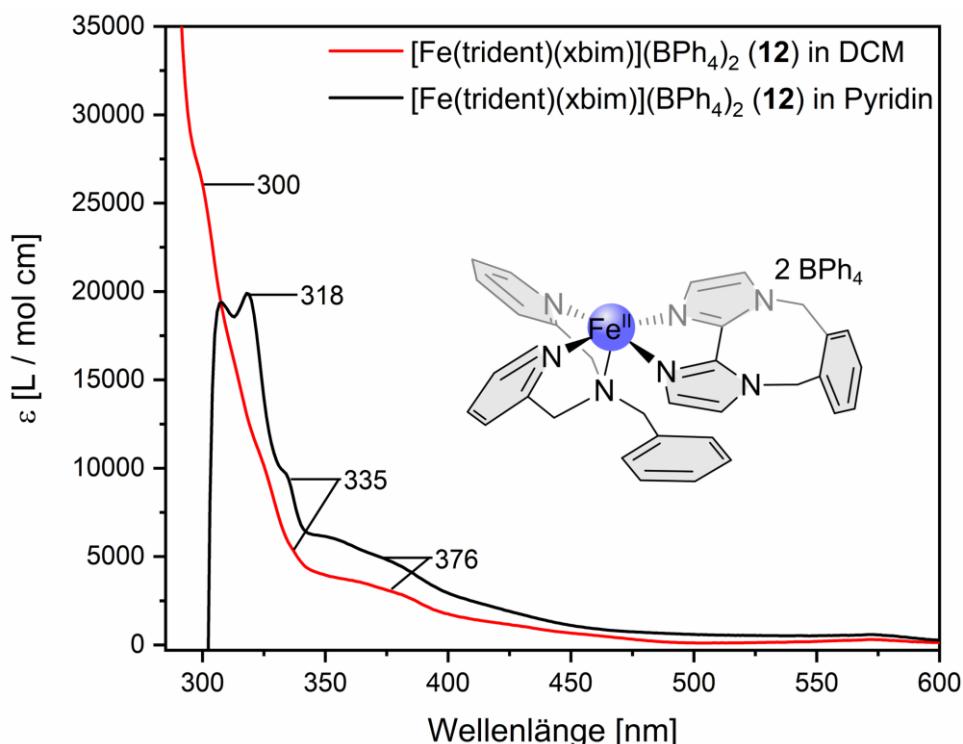


Abbildung 4.42: Gezeigt sind die UV-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{xbim})](\text{BPh}_4)_2$ (**12**) in DCM (rot, $c = 0.017 \text{ mmol/L}$) und in Pyridin (schwarz, $c = 0.017 \text{ mmol/L}$).

4.4.3.2 EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung

Um einen weiteren Einblick in das Koordinationsverhalten des Komplexes **12** mit BPh_4^- als Gegenion zu erhalten, wurden, wie in 4.1.4.2 erläutert, EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchen vorgenommen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 4.43 gezeigt, wobei unten in rot die Messung in Dichlormethan ($c = 0.0011 \text{ g/mL}$) und oben in schwarz die Messung in Pyridin ($c = 0.0010 \text{ g/mL}$) zu sehen ist. Es ist zu erkennen, dass bei beiden Proben TMS-Shifts erhalten wurden und somit beide Proben paramagnetisch sind. Bei der Messung in Dichlormethan konnte so ein Shift für das TMS-Signal von 17.84 Hz erhalten werden. Mit den Gleichungen (3) - (5) wird so ein Wert von $5.43 \pm 0.2 \text{ B.M.}$ für μ_{eff} erhalten. Für die Berechnung wurde die diamagnetische Korrektur $\chi_{g,\text{dia}}$ mithilfe der Pascal-Konstanten berechnet und dabei

ein Wert von $-6.4321 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ erhalten.^[179] Der erhaltene Wert von 5.43 B.M. passt tendenziell gut zu paramagnetischen Eisen(II)-Systemen, auch wenn dieser Wert verglichen zu den anderen Eisen(II)-Komplexen aus dieser Arbeit etwas höher liegt. Zudem hatte KÜPRA YILDIZ im Rahmen ihrer Bachelorarbeit mit 4.68 B.M. einen deutlichen geringeren Wert für die Messung in DCM erhalten.^[184] Hier kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass bei der damaligen Messung Luft im Röhrchen gewesen sein könnte und daher der Wert niedriger als der in dieser Arbeit ermittelte ist.

Für die Probe in Pyridin konnte ein Wert für den TMS-Shift von 20.49 Hz bestimmt werden, was $6.10 \pm 0.2 \text{ B.M.}$ entspricht. Dieser Wert ist auch größer als der, den KÜPRA YILDIZ (5.69 B.M.) bestimmen konnte.^[184] Allerdings konnte damit auch beim Komplex **12** mit BPh_4^- als Gegenion bestätigt werden, dass die Probe bei Zugabe von Pyridin paramagnetischer wird. Auch in diesem Fall ist der erhaltene Wert größer als es für Eisen(II)-Komplexe üblich ist. Zusammen mit den UV/Vis-Spektren und den Ergebnissen der Untersuchungen des bmik-Systems **14** (vgl. Kapitel 4.5) kann bei dem Komplex **12** ebenfalls davon ausgegangen werden, dass der Komplex in der Pyridinlösung zerfällt. Zum Zeitpunkt dieser Messungen ist dies aber noch nicht bekannt gewesen und bei den erhaltenen paramagnetischen Ergebnissen wurde davon ausgegangen, dass eine Koordination von Pyridin keine Spinschaltung induziert und der Komplex im HS-Zustand verlebt. Aus diesen Gründen wurden keine weiteren Untersuchungen wie beim bmik-System **14** durchgeführt.

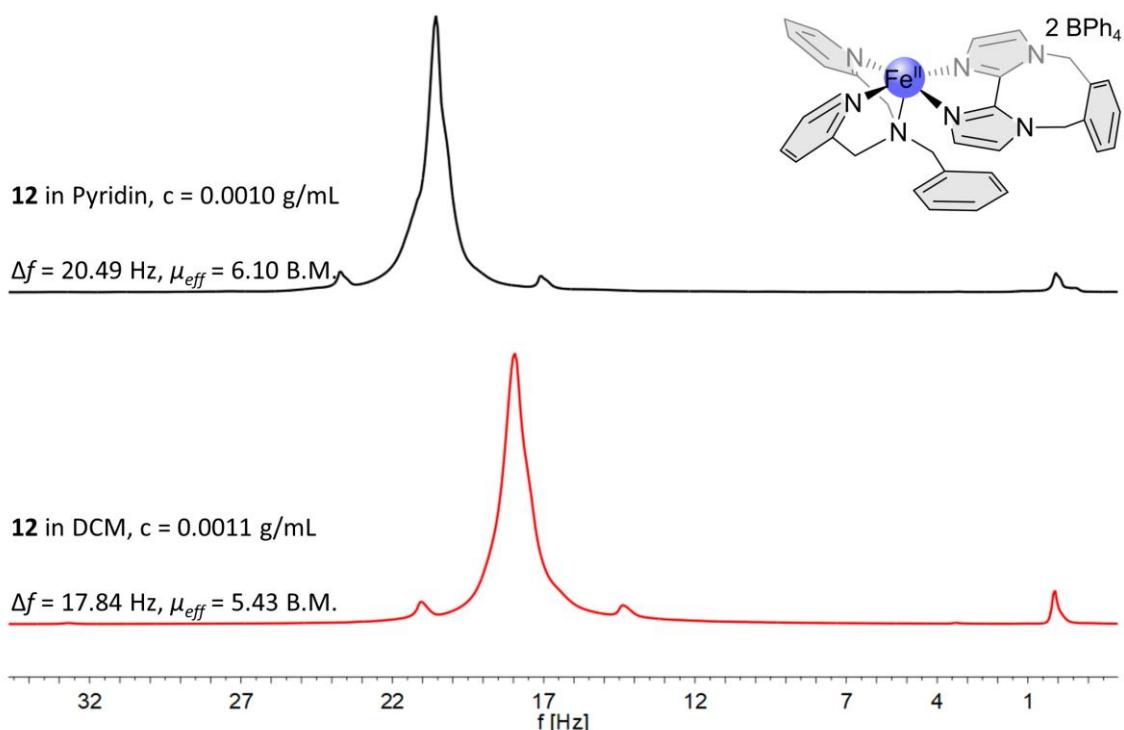


Abbildung 4.43: Gezeigt sind die gemessenen NMR-Spektren nach der EVANS-NMR-Methode: Unten ist die Probe von **12** in DCM (rot, $c = 0.0011 \text{ g/mL}$) und oben die Probe von **12** in Pyridin (schwarz, $c = 0.0010 \text{ g/mL}$) gezeigt.

4.4.4 Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit xbim als bidentater Coligand

Für den xbim-Komplex **12** wurden zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt, um einerseits zu bestimmen, welches Isomer das energetisch günstigste Isomer ist und andererseits, ob durch Koordination von Pyridin ein Spinübergang induziert werden kann. Dabei konnten nur Bindungsenthalpien für das *fac*-2- sowie *mer*-Isomer erhalten werden, da beim *fac*-1-Isomer keine sinnvolle Struktur des fünffach-koordinierten Komplexes ermittelt werden konnte. Verglichen zum *mer*-Isomer erwies sich das *fac*-2-Isomer als energetisch günstiger. Ebenfalls konnte berechnet werden, dass die Koordination von Pyridin zum LS-Zustand führen sollte. Allerdings lagen in diesem Fall die erhaltenen Bindungsenthalpien des HS- und des LS-Zustandes so dicht beieinander, dass die Differenz im Bereich der Genauigkeit der Rechnung liegt. Daher ist eine Aussage über einen theoretisch möglichen CISSS-Effekt nur schwer zu treffen.

Wie schon beim 2,2'-Bisimidazol-System **10** ähnelt der xbim-Komplex **12** einem literaturbekannten System von HAUSER *et al.*, weshalb auch hier eine leichtere synthetische Zugänglichkeit erhofft wurde.^[183] KÜPRA YILDIZ konnte in ihrer Bachelorarbeit den Komplex [Fe(trident)(xbim)(BPh₄)₂] (**12**) generieren und nach ihrer Vorschrift das System in dieser vorliegenden Arbeit erfolgreich mit einer Ausbeute von 45 % nachsynthetisiert werden.^[184]

Um das System **12** bezüglich der koordinationsinduzierten Spinschaltung in Lösung zu untersuchen, sind UV/Vis- sowie EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchungen in Dichlormethan und Pyridin durchgeführt worden. Es konnte bestätigt werden, dass der Komplex in DCM als paramagnetischer HS-Komplex vorliegt, mit einem magnetischen Moment von 5.43 ± 0.02 B.M.. Auch bei dem System **12** deutete schon das UV/Vis-Spektrum in Pyridin auf eine Zersetzung des Komplexes hin. Und so konnte ebenfalls durch die EVANS-NMR-Messung in Pyridin mit 6.10 ± 0.02 B.M. ein zu hoher und unrealistischer Wert für das magnetische Moment bestimmt werden, was die Zersetzung des Komplexes bestätigt.

4.5 Fe(II)-CISSS-Systeme mit Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton als bidentater Coligand

Neben dem unsubstituierten 2,2'-Bisimidazol (**11**, Kapitel 4.3) und dem substituierten Bisimidazol-Liganden xbim **13** (Kapitel 4.4) wurde auch der substituierte Bisimidazol-Ligand Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (bmik, **15**) als bidentater Coligand eingesetzt. So sollte das in Abbildung 4.44 links gezeigte CISSS-System **14** generiert und durch Koordination von Pyridin der rechts gezeigte oktaedrische LS-Komplex **14-Py** erhalten werden.

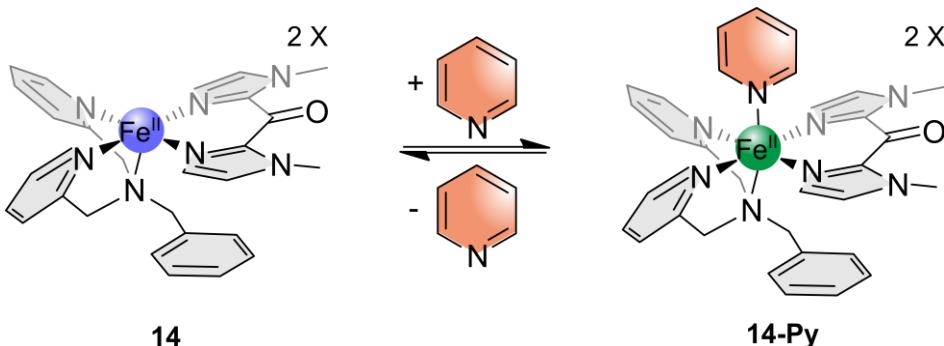


Abbildung 4.44: Gezeigt ist der Ziel-Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bmik})]\text{X}_2$ **14** mit trident = Tridentat = Bis(2-pyridylmethyl)-benzylamin (**3**) und bmik = Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (**15**) (linke Struktur, blau = HS). Durch Koordination von Pyridin soll der rechts gezeigte Komplex **14-Py** entstehen und der CISSS-Effekt nachgewiesen werden (grün = LS).

Im Folgenden sollen zunächst die Ergebnisse theoretischer DFT-Studien vorgestellt und anschließend auf die Synthesen und Untersuchungen des Systems **14** eingegangen werden. Dabei konnte BASTIAN FISCHER im Rahmen seiner Bachelorarbeit unter meiner Anleitung erste Synthesen und auch Untersuchungen hinsichtlich des CISSS-Effektes durchführen.^[186] Auf die Synthesen und Untersuchungen von BASTIAN FISCHER wird verwiesen, alle weiteren Synthesen sowie die Untersuchungen der Spinschaltung in Lösung sind von mir reproduziert und weiterentwickelt worden.

4.5.1 Quantenchemische Berechnungen

Wie zu Beginn des Kapitels in Abbildung 4.2 und den Gleichungen (1) und (2) beschrieben, wurden die Enthalpien für die drei möglichen Isomere des fünffach-koordinierten Komplexes **14** und des sechsfach-koordinierten Komplexes **14-Py** berechnet und so die Bindungsenthalpien für die Bindung des Pyridins bestimmt. Bei den sechsfach-koordinierten Komplexen wurden die Enthalpien jeweils für den LS- als auch für den HS-Zustand berechnet. So lässt sich bei den erhaltenen Bindungsenthalpien erkennen, welcher Spinzustand der energetisch günstigere ist und ob prinzipiell ein CISSS-Effekt möglich wäre. Sämtliche erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sind im Anhang in Abschnitt B.1 in Tabelle B.5 aufgeführt. Beim *fac*-2-Isomer ist bei der Geometrieeoptimierung des fünffach-koordinierten Komplexes die *fac*-1-Geometrie erhalten worden, weshalb keine Bindungsenthalpie für das *fac*-2-Isomer berechnet werden konnte. Daher können nur die Ergebnisse der DFT-Rechnungen für das *fac*-1- sowie das *mer*-Isomer vorgestellt werden. In Abbildung 4.45 sind die berechneten Bindungsenthalpien dargestellt, wobei die HS-Zustände in blau und die LS-Zustände in grün gezeigt sind. Die dazugehörigen Strukturen von **14-Py** sind jeweils unter den Bindungsenthalpien abgebildet; links ist das *fac*-1- und rechts das *mer*-Isomer gezeigt.

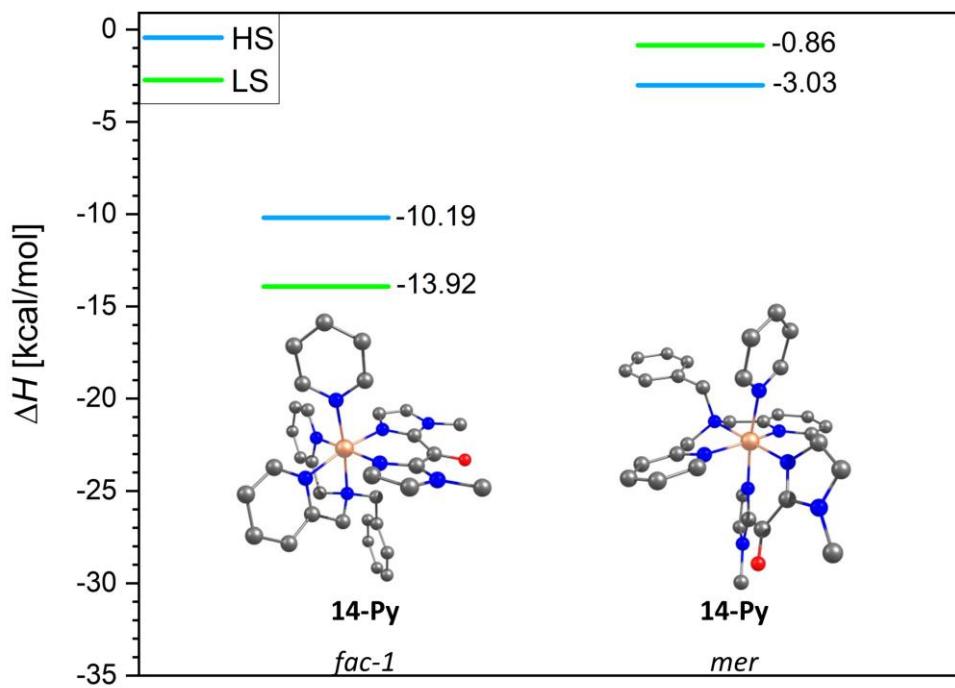
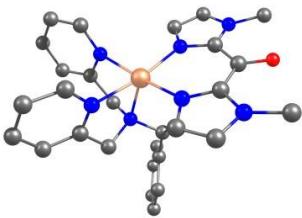
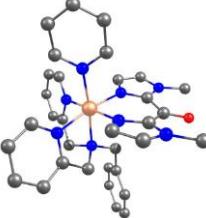


Abbildung 4.45: Unten sind die Strukturen der sechsfach-koordinierten Komplexisomere vom bmik-CISSL-Zielkomplex **14** gezeigt: Links ist das *fac*-1- und rechts das *mer*-Isomer zu sehen. Darüber sind graphisch die berechneten Bindungsenthalpien der jeweiligen Isomere und der unterschiedlichen Spinzustände (HS: blau, LS: grün) dargestellt. H-Atome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Generell ist auch im Fall des bmik-Systems **14** zu erkennen, dass das *fac-1*-Isomer das energetisch günstigste Isomer ist. Hier liegen ebenfalls die stärksten π -Akzeptoren äquatorial und das Amin als stärkster σ -Donor axial, was insgesamt die beste Orbitalüberlappung mit den t_{2g} - sowie e_g -Orbitalen des Metallzentrums ermöglicht. Auch ist der LS-Zustand mit -13.92 kcal/mol gegenüber dem HS-Zustand mit einer Bindungsenthalpie von -10.19 kcal/mol beim *fac-1*-Isomer energetisch begünstigt, sodass ein Spinzustandswechsel durch die Koordination von Pyridin induziert werden müsste. Verglichen mit dem unsubstituierten 2,2'-Bisimidazol **11** wäre aufgrund des Ketons beim bmik-Liganden **15** eine leicht höhere Bindungsaffinität des Komplexes **14** zu axialen Liganden zu erwarten gewesen. Für das bim-System **10** konnte mit $\Delta H_{HS-LS} = -14.61$ kcal/mol aber eine leicht geringere Bindungsenthalpie berechnet werden. Allerdings liegt auch diese Differenz im Bereich des Fehlers der Rechnungen,^[168] weshalb es hier schwierig ist, eine Aussage darüber zu treffen, welches System die geringere Bindungsenthalpie zu Pyridin aufweist. Wie schon bei den anderen Bisimidazol-Systemen zuvor wurde auch für das *mer*-Isomer eine kleinere Bindungsenthalpie für den HS-Zustand (-3.03 kcal/mol) erhalten (LS: -0.86 kcal/mol), wodurch hier theoretisch kein Spinübergang erfolgen würde. Verglichen mit den bisherigen Ergebnissen quantenchemischer Berechnungen der anderen Systeme wäre auch beim bmik-System **14** zu erwarten, dass das *fac-2*-Isomer energetisch zwischen dem *fac-1* und dem *mer*-Isomer liegen würde.

Mithilfe der Geometrieoptimierung wurden auch für das bmik-Zielsystem **14-Py** der Fe-N-Bindungsabstand sowie der Fe-N-C_p-Winkel bestimmt, was neben den berechneten Geometrien und der erhaltenen Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} in Tabelle 4.14 für das *fac-1*-Isomer zusammengefasst ist. Es konnte ein Fe-N-Bindungsabstand von 2.04 Å erhalten werden, was sehr gut zum LS-Zustand passt. Auch liegt der Fe-N-C_p-Winkel mit 178.2° sehr dicht an den idealen 180°. So wurden für alle Isomere und Spinzustände der Bindungsabstand und Fe-N-C_p-Winkel berechnet (vgl. Abschnitt B.1.2, Tabelle B.14 und Tabelle B.15 im Anhang). Dabei konnten für alle LS-Komplexe sinnvolle Fe-N-Bindungslängen von ca. 2 Å und für alle HS-Komplexe von ca. 2.2 Å erhalten werden; auch die Fe-N-C_p-Winkel liegen bei allen Isomeren dicht an den idealen 180°.

Tabelle 4.14: Gezeigt sind die berechneten Strukturen des quadratisch-pyramidalen HS- und des oktaedrischen LS-Komplexes des *fac*-1-Isomers von **14** und **14-Py**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **14-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
				
14 <i>fac-1</i>	14-Py <i>fac-1</i>	-13.92	2.04	178.2

4.5.2 Synthese des Fe(II)-CISSS-Systems mit bmik als bidentater Coligand

Für die Synthese des Eisen(II)-Zielsystems **14** mit bmik **15** als bidentater Coligand sollte nach dem allgemeinen Syntheseschema aus Abbildung 4.46 vorgegangen werden. Dabei sollte im ersten Reaktionsschritt ein Eisen(II)salz mit dem tridentaten Liganden **3** versetzt werden, gefolgt von der Zugabe des bidentaten Coliganden bmik **15** im zweiten Reaktionsschritt. Da bmik **15** im Vergleich zum bim- **11** bzw. xbim-Liganden **13** eine bessere Löslichkeit aufweist, konnte die Vorschrift für die Komplexbildung nach HAUSER *et al.* nicht angewendet werden (vgl. Abschnitte 4.3.2 und 4.4.2).^[183] Um dennoch die Bildung eines homoleptischen Komplexes zu vermeiden, sollte im ersten Reaktionsschritt mindestens 3 Tage gerührt werden, damit die Koordination des tridentaten Liganden gewährleistet wird.

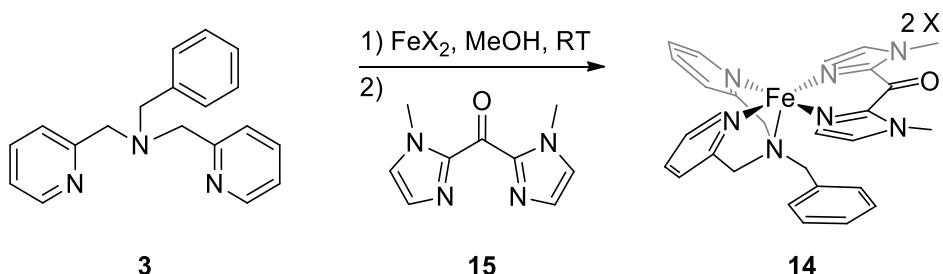


Abbildung 4.46: Allgemeines Reaktionsschema für die Synthese des Ziel-CISSL-Komplexes **14**. Im ersten Schritt sollte ein Eisen(II)salz mit dem tridentaten Liganden **3** versetzt und im zweiten Schritt der bidentate Coligand bmik **15** zugegeben werden. Je nach eingesetztem Eisen(II)salz variiert das Gegenion X⁻.

Der Ligand Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (bmik, **15**) wurde von BASTIAN FISCHER nach einer literaturbekannten Synthese synthetisiert und konnte für alle von mir durchgeföhrten Komplexsynthesen in diesem Kapitel eingesetzt werden.^[186,187] Der tridentate Ligand **3** wurde wie in Abschnitt 4.1.2 beschrieben synthetisiert und verwendet.

BASTIAN FISCHER hat während seiner Bachelorarbeit gemäß Abbildung 4.46 mehrere Syntheseversuche des Komplexes **14** durchgeführt. Dabei ist er von verschiedenen Eisen(II)salzen ausgegangen, was mit den Ansätzen a-e in Tabelle 4.15 zusammengefasst ist.^[186] So wurde bei Ansatz a Eisen(II)tetrafluoroborat eingesetzt; hier konnte aber lediglich der homoleptische bmik-Komplex nachgewiesen werden. Beim Ansatz b ist von Eisen(II)chlorid ausgegangen worden. Hier konnte der gewünschte Zielkomplex nicht nachgewiesen und beim erhaltenen Feststoff generell nicht identifiziert werden, um was es sich handeln könnte. Bei den Ansätzen c und d wurde versucht, ausgehend von Eisen(II)chlorid (Ansatz c) bzw. Eisen(II)-perchlorat-Hydrat (Ansatz d), das Gegenion mit Tetraphenylborat auszutauschen. Aber auch hier konnte weder der Zielkomplex **14** nachgewiesen noch irgendein anderes Nebenprodukt identifiziert werden. Bei Ansatz e hat BASTIAN FISCHER Eisen(II)perchlorat-Hydrat als Eisen(II)salz verwendet und insgesamt drei Versuche durchgeführt. Beim ersten Versuch ist beim ersten Reaktionsschritt nur einen Tag bei Raumtemperatur gerührt worden. Beim zweiten Versuch wurde im ersten Reaktionsschritt einen Tag bei 80 °C gerührt. In beiden Fällen konnte der gewünschte Komplex nicht und stattdessen der homoleptische bmik-Komplex erhalten werden. Im dritten Versuch ist im ersten Syntheseschritt vier Tage bei Raumtemperatur gerührt worden, bis der bmik-Ligand **15** zugegeben wurde. Hier ist auch nur ein halbes Äquivalent des bmik-Liganden **15** verwendet worden, sodass der bmik-Zielkomplex **14** mit einer Ausbeute von 52 % erhalten werden konnte.

Tabelle 4.15: Von BASTIAN FISCHER durchgeführte Komplexsynthesen des Ziel-CISSL-Systems **14** mit bmik **15** als bidentater Coligand mit den Ansätzen a-e.^[186]

Ansatz	Eisen(II)salz	Zielkomplex	Produkt
a	Fe(BF ₄) ₂	[Fe(trident)(bmik)](BF ₄) ₂	[Fe(bmik) ₃](BF ₄) ₂
b	FeCl ₂	[Fe(trident)(bmik)]Cl ₂	-
c	FeCl ₂ + NaBPh ₄	[Fe(trident)(bmik)](BPh ₄) ₂	-
d	Fe(ClO ₄) ₂ · x H ₂ O + NaBPh ₄	[Fe(trident)(bmik)](ClO ₄) ₂	-
e	Fe(ClO ₄) ₂ · x H ₂ O	[Fe(trident)(bmik)](ClO ₄) ₂	52 %

Ausgehend von Eisen(II)perchlorat-Hydrat ist analog zu der Synthese von BASTIAN FISCHER aus Ansatz e der Komplex [Fe(trident)(bmik)](ClO₄)₂ (**14**) entsprechend der in Abbildung 4.47 gezeigten Reaktion nachsynthetisiert worden.^[186] Dabei ist das Eisen(II)salz zunächst in abs. Methanol mit dem tridentaten Liganden **3** versetzt und der Reaktionsansatz vier Tage bei

Raumtemperatur gerührt worden. Anschließend wurde der bidentate Coligand **bmik 15**, ebenfalls in abs. Methanol gelöst, hinzugegeben und der Ansatz weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene hellblaue Feststoff, bei dem es sich um den homoleptischen bmik-Komplex handelte, wurde abfiltriert und mit abs. Methanol gewaschen. Das Volumen des Filtrats wurde auf 2 mL reduziert und das Filtrat in der Kälte gelagert. Der entstandene dunkelblaue Feststoff ist abfiltriert, mit abs. Methanol und abs. Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet worden. Der bmik-Komplex **14** konnte hier ebenfalls mit einer Ausbeute von 52 % erhalten und erfolgreich mittels hochauflösender HR-Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

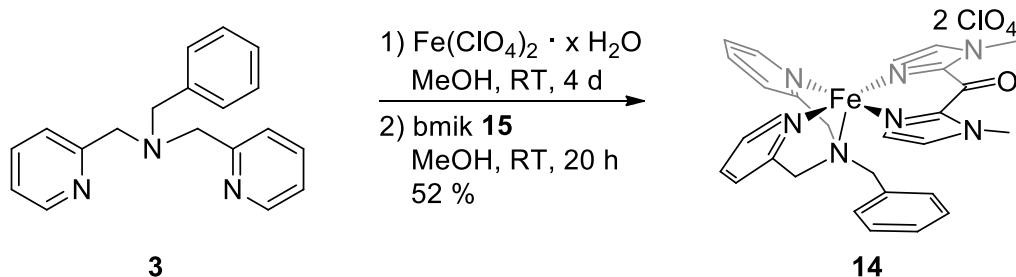


Abbildung 4.47: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **14** mit ClO_4^- als Gegenion: Als Erstes wurde der Trident-Ligand **3** mit Eisen(II)perchlorat-Hydrat umgesetzt und im zweiten Schritt der bidentate Ligand **bmik 15** zugegeben. Der Komplex **14** wurde mit einer Ausbeute von 52 % erhalten.^[186]

In Tabelle 4.16 sind die berechneten sowie gemessenen Werte der CHNS-Analyse und die daraus gebildeten Differenzen gezeigt. Wie zu erkennen, liegen alle erhaltenen Werte sehr dicht an den theoretischen Werten. So weicht der Kohlenstoffwert nur um 0.41 %, der Wasserstoffwert um 0.05 % und der Stickstoffwert um 0.30 % ab.

Tabelle 4.16: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des bmik-Komplexes **14** mit ClO_4^- als Gegenion.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{FeN}_7\text{O}_9$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	45.80	3.98	13.35
gefunden	46.21	4.03	13.05
Differenz	0.41	0.05	0.30

Zusätzlich wurde der Komplex mittels IR-Spektroskopie untersucht, was in Abbildung 4.48 gezeigt ist. Das IR-Spektrum des bmik-Komplexes **14** ist in blau, das des tridentaten Liganden **3** in schwarz und das des bidentaten Liganden **bmik 15** in rot dargestellt. Wie bei den vorherigen Systemen lassen sich auch beim bmik-Komplex **15** die typischen Doppelbanden (1589 cm^{-1} , 1568 cm^{-1} und 1472 cm^{-1} , 1432 cm^{-1}) der C=C- sowie C=N-Valenzschwingungen des Trident-

Liganden **3** erkennen. Zusätzlich sind in diesem Bereich die charakteristischen C=C- und C=N-Valenzschwingungsbanden des bmik-Liganden **15** (1518 cm^{-1} und 1417 cm^{-1}) zu sehen. Typisch ist auch die Carbonyl-Bande des bmik-Liganden **15** bei 1629 cm^{-1} . Abschließend lässt sich auch die starke, breite Perchlorat-Bande bei 1079 cm^{-1} wiederfinden, sodass insgesamt von einer Koordination beider Liganden und der Bildung des bmik-Komplexes **14** mit ClO_4^- als Gegenion ausgegangen werden kann.

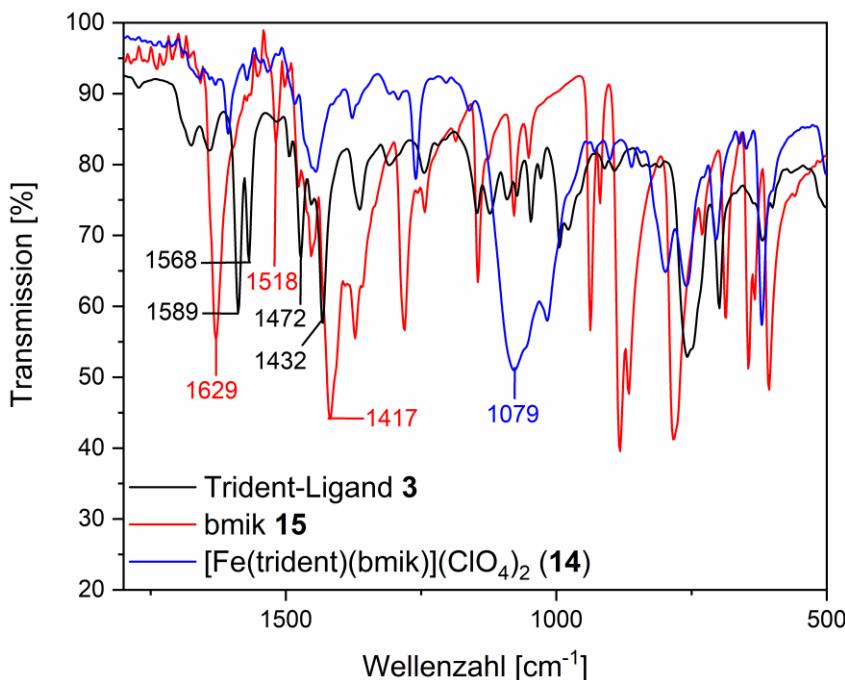


Abbildung 4.48: Gezeigt sind die IR-Spektren des Trident-Liganden **3** (schwarz), des bidentaten Liganden bmik **15** (rot) und des Ziel-Komplexes **14** mit ClO_4^- als Gegenion (blau).

Auch bei diesem System konnte die NMR-Spektroskopie aufgrund des paramagnetischen Verhaltens nicht zur Charakterisierung des Komplexes herangezogen werden. Um dies zu ermöglichen, ist versucht worden, einen analogen diamagnetischen Zink-Komplex zu generieren, was im nächsten Abschnitt erläutert wird. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) ist hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung untersucht worden, was in Abschnitt 4.5.4 vorgestellt wird.

4.5.3 Synthese des Zn(II)-Komplexes mit bmik als bidentater Coligand

Um einen CISSS-Zielkomplex komplett diamagnetisch zu erhalten und entsprechend auch die NMR-Spektroskopie für die Charakterisierung nutzen zu können, sollte der Komplex $[\text{Zn}(\text{trident})(\text{bmik})](\text{BF}_4)_2$ (**22**) generiert werden. Hier wurde zunächst versucht, den Komplex mit BF_4^- anstelle von ClO_4^- als Gegenion zu erhalten. Analog zur Synthese des bmik-Eisen(II)-Komplexes **14** ist dabei gemäß Abbildung 4.49 vorgegangen worden.

Auch hier ist in einem ersten Reaktionsschritt der tridentate Ligand **3** für vier Tage in Methanol mit Zink(II)tetrafluoroborat-Monohydrat bei Raumtemperatur gerührt worden, bis in einem zweiten Reaktionsschritt der bmik-Ligand **15** zugegeben worden ist. Es ist zunächst ein Feststoff ausgefallen und abfiltriert worden, der sich als homoleptischer bmik-Zink-Komplex herausstellte. Dennoch konnte aus dem Filtrat ein beiger Feststoff isoliert werden, bei dem sich mittels hochauflösender Massenspektrometrie der gewünschte bmik-Zink-Komplex **22** nachweisen ließ. Da sowohl die NMR-Spektroskopie als auch die Elementaranalyse Verunreinigungen aufzeigten, ist der Feststoff mehrfach mit verschiedenen Lösungsmitteln gewaschen worden. Trotz verschiedener Aufreinigungsversuche konnte der Komplex **22** nicht rein erhalten werden, weshalb auf eine Angabe der Ausbeute verzichtet wird. Dennoch sollen im Folgenden die analytischen Ergebnisse vorgestellt werden.

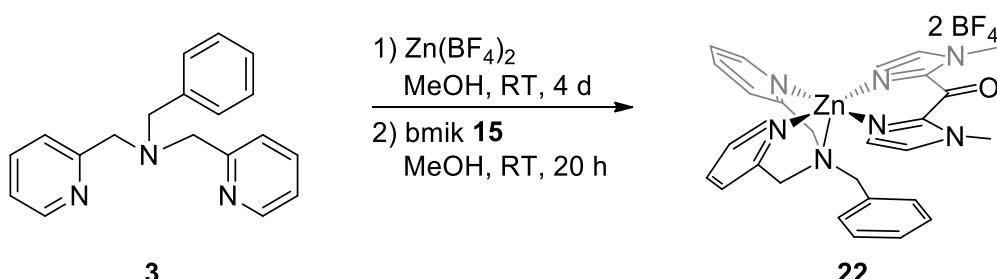


Abbildung 4.49: Syntheseschema zur Darstellung des bmik-Zink-Komplexes **22** mit BF_4^- als Gegenion: Als Erstes wurde der Trident-Ligand **3** mit Zink(II)tetrafluoroborat-Monohydrat umgesetzt und im zweiten Schritt der bidentate Ligand bmik **15** zugegeben.

So zeigt beispielsweise Tabelle 4.17 die berechneten und gemessenen Werte der Elementaranalyse und die daraus gebildete Differenz der jeweiligen Werte. Wie zu erkennen, liegen mit 3.93 % für den C-Wert, 1.24 % für den H-Wert und 2.32 % für den N-Wert größere Abweichungen zu den theoretischen Werten vor. Aber insbesondere die Differenz beim Fluor-Wert mit 19.46 % deutet auf stärkere Verunreinigungen hin. Auch nach mehrmaligem Waschen mit verschiedenen Lösungsmitteln und Trocknen im Vakuum konnte die Elementaranalyse nicht besser erhalten werden.

Tabelle 4.17: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des bmik-Zink-Komplexes **22** mit BF_4^- als Gegenion.

C₂₈H₂₉B₂N₇OZn	C [%]	H [%]	N [%]	F [%]
berechnet	46.80	4.07	13.64	21.15
gefunden	50.73	5.31	11.32	1.69
Differenz	3.93	1.24	2.32	19.46

Zusätzlich wurde auch ein IR-Spektrum des bmik-Zink-Komplexes **22** (grau) aufgenommen, dass in Abbildung 4.50 im Vergleich zum bmik-Eisen-Komplex **14** (schwarz) gezeigt ist. Insgesamt betrachtet lassen sich viele Übereinstimmungen der Banden beider Komplexe erkennen, was für eine strukturelle Ähnlichkeit der Komplexe und auch für die Koordination beider Liganden beim Zink-System **22** spricht. Allerdings scheint die Bande bei 1531 cm^{-1} (schwarzes Spektrum) im bmik-Zink-Spektrum zu fehlen. Diese Bande liegt im Bereich der C=C- bzw. C=N-Valenzschwingungsbanden der Bisimidazol-Liganden und ist auch bei den bim- und xbim-Komplexen **10** und **12** sichtbar gewesen. Warum sie im IR-Spektrum des bmik-Zink-Komplexes **22** fehlt, ist unklar. Ansonsten lässt sich auch der Unterschied der Gegenionen anhand der breiten, starken Banden bei 1079 cm^{-1} (ClO_4^-) und 1034 cm^{-1} (BF_4^-) erkennen.

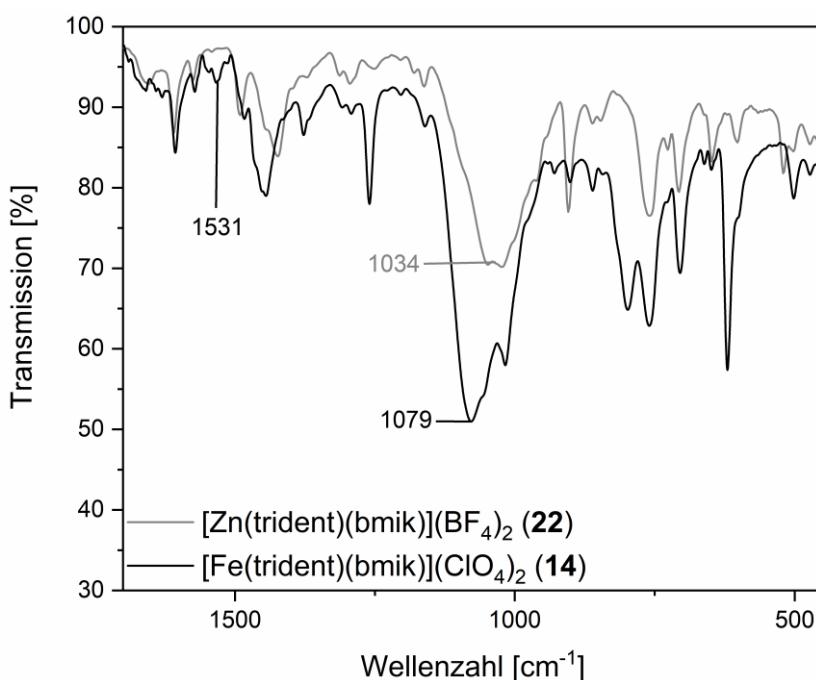


Abbildung 4.50: Gezeigt sind die IR-Spektren des bmik-Eisen-Komplexes **14** in schwarz und des bmik-Zink-Komplexes **22** in grau.

Des Weiteren wurde von dem Zink-bmik-Komplex **22** das in Abbildung 4.51 unten in blau gezeigte ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 aufgenommen. Zum Vergleich sind ebenfalls die ^1H -NMR-Spektren des bmik-Liganden **15** (rot, Mitte, DMSO-d_6) sowie des Trident-Liganden **3** (schwarz, oben, CDCl_3) gezeigt. Allgemein lässt sich beim Zink-Komplex **22** (blaues Spektrum) erkennen, dass die Signale teilweise verbreitert sind und auch Verunreinigungen vorhanden zu sein scheinen. Nach dem oben beschriebenen mehrmaligen Waschen und Trocknen sah das NMR-Spektrum jedes Mal so aus wie hier gezeigt und schien sich nicht zu verbessern. So lassen sich Signale des tridentaten Liganden **3** oder des bmik-Liganden **15** im aromatischen Bereich zwischen 7.0 und 8.8 ppm nicht zuordnen. Im aliphatischen Bereich hingegen lassen sich möglicherweise die CH_2 -Gruppen des Trident-Liganden **3** wiederfinden. Dabei könnten die CH_2 -

Signale der Benzylgruppe bei 3.63 ppm bzw. der Pyridylmethylgruppen bei 3.71 ppm liegen (schwarze Markierungen im blauen Spektrum). Da sich allerdings unter dem Signal bei 3.71 ppm noch ein weiteres unbekanntes Signal befindet, können die Intensitäten zueinander nicht verglichen werden. Zusätzlich lässt sich bei 3.88 ppm (rechte, rote Markierung im blauen Spektrum) ein Signal erkennen, das sich den CH₃-Gruppen des bmik-Liganden **15** zuordnen ließe. Allerdings würde hier das Intensitätsverhältnis nicht zu der Benzyl-CH₂-Gruppe des tridentaten Liganden **3** passen. Auch ist dieses Signal verglichen zum Rest des blauen Spektrums nicht verbreitert, weshalb es womöglich nicht zum Komplex **22** gehört. Vom Intensitätsverhältnis her passen würde aber zum Beispiel das breitere Signal bei 4.14 ppm (linke, rote Markierung im blauen Spektrum). In diesem Fall wären die CH₃-Signale im Vergleich zum freien bmik-Liganden **15** etwas stärker verschoben. Aufgrund der stark verbreiteten Signale ist aber generell eine genaue Zuordnung der Ligandsignale und insbesondere die Aussage, ob die Liganden koordinieren, nicht möglich.

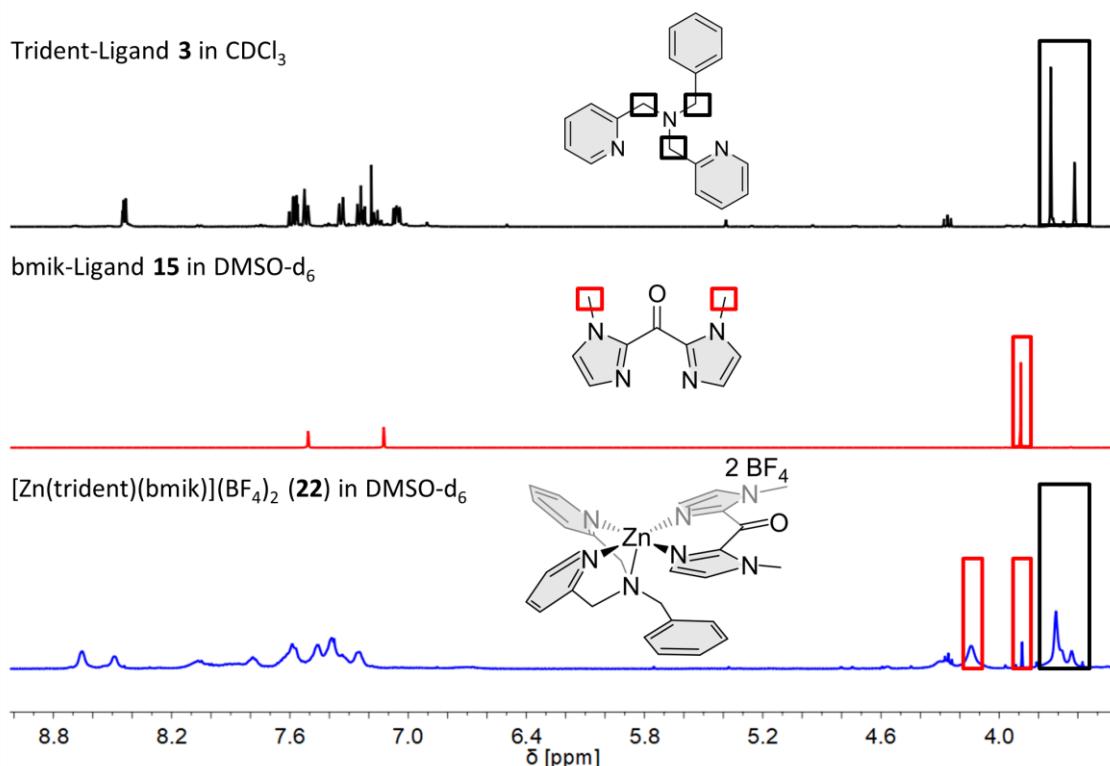


Abbildung 4.51: Gezeigt sind die gemessenen ¹H-NMR-Spektren des Zink(II)-bmik-Komplexes **22** (blau, unten), des bmik-Liganden **15** (rot, Mitte) und des Trident-Liganden **3** (schwarz, oben).

Insgesamt betrachtet konnte der Komplex [Zn(trident)(bmik)](BF₄)₂ **22** zwar hergestellt und auch nachgewiesen werden, aber insbesondere die Elementaranalyse sowie die NMR-Spektroskopie zeigten, dass der Komplex nicht sauber erhalten werden konnte. Aus diesem Grund konnten auch nicht wie gehofft NMR-spektroskopisch Rückschlüsse auf die Koordination der beiden Liganden bzw. der genauen Komplexgeometrie gezogen werden.

4.5.4 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung

Auch das bmik-System **14** sollte hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung untersucht werden. Durch das Versetzen des Komplexes mit Pyridin soll gemäß Abbildung 4.52 der oktaedrische, paramagnetische HS-Komplex **14-Py** erhalten werden.

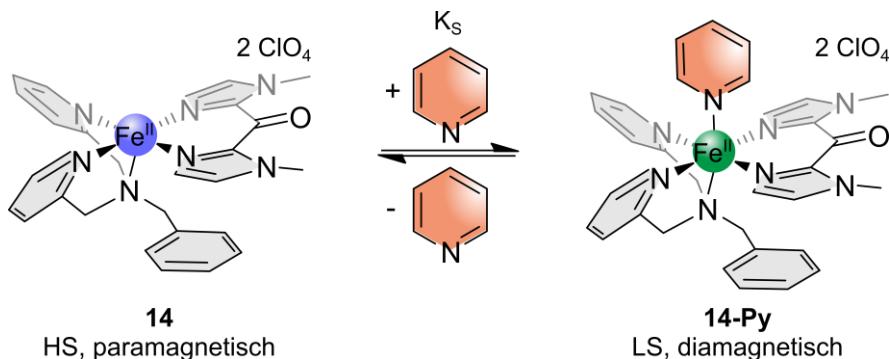


Abbildung 4.52: Schematische Darstellung des CISSS-Effektes anhand von Komplex **14** mit ClO_4^- als Gegenion. Der paramagnetische HS-Komplex **14** (links) soll durch Koordination von Pyridin in den diamagnetischen LS-Komplex **14-Py** (rechts) übergehen. Die Assoziationskonstante K_s ($S = \text{Spinzustandsänderung}$) gibt Informationen über die Bindungsaffinität zu axialen Liganden.

Solch ein koordinationsinduzierter Spinübergang kann dann, wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben, mittels der UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Wird die Zugabe von Pyridin konzentrationsabhängig durchgeführt, kann zusätzlich die Assoziationskonstante K_s ermittelt werden. Auf diese Weise lassen sich bezüglich eines analogen LD-CISSS-Systems Informationen über die Bindungsaffinität zu einem sechsten Liganden erhalten.

Der von mir reproduzierte Komplex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) wurde von mir mittels der UV/Vis- als auch der EVANS-NMR-Spektroskopie experimentell untersucht; die Ergebnisse hierzu werden im Folgenden erläutert. BASTIAN FISCHER konnte in seiner Bachelorarbeit bereits erste Untersuchungen mittels der UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie durchführen; zum Vergleich werden seine Ergebnisse herangezogen, worauf in den Abschnitten 4.5.4.1 und 4.5.4.2 hingewiesen wird.^[186]

4.5.4.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des CISSS-Effekts

Für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des CISSS-Effekts ist der Komplex **14** sowohl in Dichlormethan als auch in Pyridin gemessen worden. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.53 links zu sehen, wobei das Spektrum in DCM in rot ($c = 0.034 \text{ mmol/L}$) und das in Pyridin in schwarz ($c = 0.034 \text{ mmol/L}$) dargestellt ist. Im DCM-Spektrum des bmik-Komplexes **14** sind eine Absorptionsbande bei 330 nm ($22153 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie zwei Schultern bei 359 und 375 nm zu erkennen. Wie bereits zuvor erklärt, liegen in diesem Bereich die MLCT-Banden für Eisen(II)-Systeme mit pyridinhaltigen Liganden und konnten bei allen bisherigen Systemen gefunden werden.^[175] Zusätzlich ist eine Absorptionsbande bei 569 nm ($1392 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten,

die typisch für Eisen(II)-bmik-Komplexe ist.^[188] Für die Koordination von Pyridin ist erwartet worden, dass sich die MLCT-Bande, die typisch für pyridinhaltige Eisen(II)-Systeme ist, zu höheren Wellenlängen verschiebt und die Intensität zunimmt.^[175] Bei dem UV/Vis-Spektrum von Komplex **14** in Pyridin (Abbildung 4.53 links, schwarz) ist wie bei den Systemen zuvor eine solche Bande nicht aufzufinden. Hier ist lediglich eine Absorptionsbande bei 322 nm ($21936 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen, wie sie schon bei den Systemen zuvor in dieser Arbeit zu beobachten gewesen ist. Hinzu kommt, dass die für bmik-Systeme typische Bande bei 569 nm vollständig verschwunden ist. BASTIAN FISCHER konnte bereits in seiner Bachelorarbeit vergleichbare Spektren in DCM und Pyridin erhalten.^[186] Zum Vergleich sind zusätzlich UV/Vis-Spektren des analogen Zink-bmik-Komplexes **22** in DCM (rot, $c = 0.029 \text{ mmol/L}$) und Pyridin (schwarz, $c = 0.031 \text{ mmol/L}$) vorgenommen worden, die in Abbildung 4.53 rechts zu sehen sind. Da der Zink-Komplex nicht sauber erhalten werden konnte, ist die Konzentration der Messungen unbekannt und dementsprechend sind die Werte für die Extinktionskoeffizienten falsch. Dennoch lassen sich die erhaltenen Spektren sehr gut mit denen des Eisen(II)-bmik-Komplexes **14** vergleichen. So zeigt auch hier das DCM-Spektrum die für pyridinhaltige Eisen(II)-Systeme typische Absorptionsbande bei 327 nm sowie die Schultern bei 359 und 375 nm. Auch ist die charakteristische bmik-MLCT-Bande bei 569 nm zu sehen. Das Spektrum in Pyridin zeigt hier ebenfalls ein vollständiges Verschwinden dieser bmik-Bande und das Vorliegen der Absorptionsbande bei 324 nm. Im Vergleich konnten sowohl für den Eisen(II)-bmik- **14** als auch den Zink(II)-bmik-Komplex **22** dieselben Spektren in DCM und Pyridin erhalten werden.

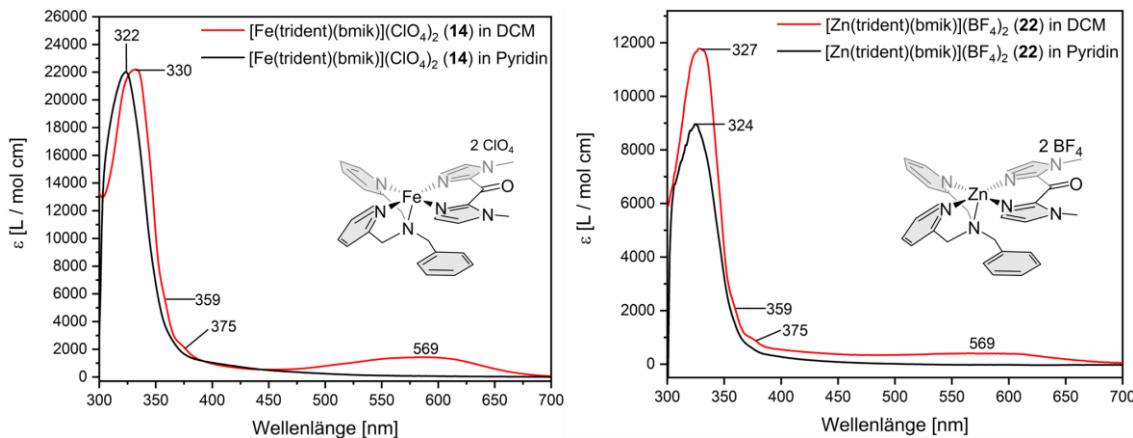


Abbildung 4.53: Links sind die UV-Spektren des Eisen(II)-bmik-Komplexes **14** mit ClO₄⁻ als Gegenion in DCM (rot, $c = 0.034 \text{ mmol/L}$) und in Pyridin (schwarz, $c = 0.034 \text{ mmol/L}$) gezeigt. Rechts sind die UV-Spektren des Zink(II)-bmik-Komplexes **22** mit BF₄⁻ als Gegenion in DCM (rot, $c = 0.029 \text{ mmol/L}$) und in Pyridin (schwarz, $c = 0.031 \text{ mmol/L}$) gezeigt.

Damit stimmen die UV/Vis-Spektren auch sehr gut mit den UV/Vis-Spektren der bisherigen Systeme aus dieser Arbeit überein. Um zu verstehen, was genau zu dem veränderten Spektrum in Pyridin von Komplex **14** führt, ist eine Pyridin-Titrationsserie durchgeführt worden, d. h., die

Konzentration des Pyridins ist sukzessive erhöht worden. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.54 zusammengefasst dargestellt, wobei die Extinktionskoeffizienten in Abhängigkeit der Wellenlänge sowie der zugegebenen Äquivalente an Pyridin aufgetragen worden sind. Das Initialspektrum, also die reine Messung in Dichlormethan, ist hier ebenfalls in rot und die UV/Vis-Messung in reinem Pyridin (ca. 700 000 eq. Pyridin) in schwarz dargestellt. Beide Spektren entsprechen den Messungen aus Abbildung 4.53 links. Die schrittweise Erhöhung der zugegebenen Äquivalente an Pyridin ist anhand der grauen Spektren zu erkennen. Dabei konnte zunächst beobachtet werden, dass bis zu einer Menge von 10 000 Äquivalenten Pyridin die typische bmik-Bande bei 569 nm an Intensität zunimmt (Abbildung 4.54, blau). Diese Zunahme der MLCT-Bande könnte für einen Übergang zum LS-Komplex aufgrund der Koordination von Pyridin sprechen. Wird weiter Pyridin hinzugegeben, nimmt die Intensität derselben Bande wieder ab, bis sie bei über 100 000 Äquivalenten vollständig verschwindet. Zusätzlich ist zu erkennen, dass ab 50 000 Äquivalenten Pyridin eine neue Bande bei 410 nm entsteht, die sehr gut zu pyridinhaltigen Eisen(II)-Systemen passt.^[175] Da bei diesen Mengen an Pyridin gleichzeitig die bmik-Bande an Intensität verliert, könnte es sein, dass der bmik-Ligand durch Pyridin ausgetauscht wird. Das Maximum der Bande bei 410 nm ist bei ungefähr 300 000 Pyridinäquivalenten erreicht. Bei noch höheren Mengen Pyridin verschwindet schließlich auch diese Bande und es bleibt nur noch die Absorptionsbande bei 322 nm. Hier könnte sich ein Polypyridin-Komplex gebildet haben.

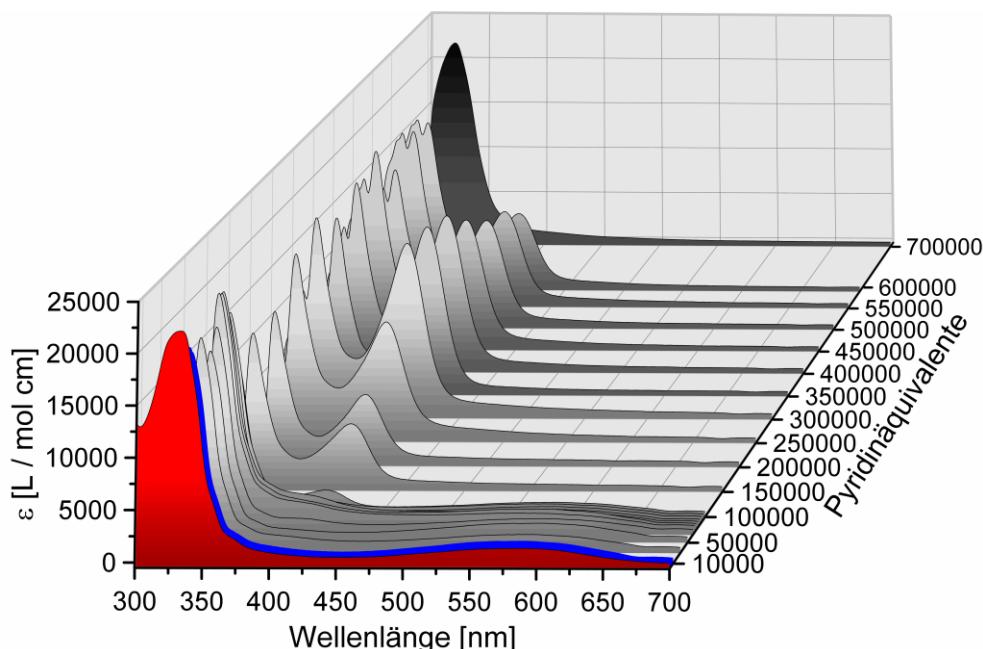


Abbildung 4.54: Gezeigt sind die UV/Vis-Spektren der Pyridintitration des bmik-Komplexes **14** mit ClO_4^- als Gegenion. Die Extinktionskoeffizienten sind in Abhängigkeit der Wellenlänge und der zugegebenen Pyridinäquivalente aufgetragen. Das Spektrum ohne Pyridin in DCM ist in rot ($c = 0.034 \text{ mmol/L}$) und das in reinem Pyridin in schwarz ($c = 0.034 \text{ mmol/L}$) zu sehen. Die grauen Spektren stellen die schrittweise Zugabe von Pyridin dar; das blaue Spektrum wurde bei 10 000 Äquivalenten Pyridin erhalten.

Die Pyridinitroration lässt vermuten, dass sich zunächst zwar der gewünschte bmik-Komplex **14-Py** bildet, aber bei höheren Mengen Pyridin ein Ligandenaustausch stattfindet. Da nicht genau bekannt ist, welche Verbindungen bei größeren Mengen Pyridin vorliegen und in welchem Verhältnis zueinander, konnte trotz durchgeföhrter Pyridinitroration keine Bindungskonstante K_s berechnet werden. Hierfür wäre zudem das Spektrum des reinen Komplexes **14-Py** nötig, das hier nicht erhalten werden konnte. Weitere Auftragungen zur Veränderung der Absorptionsmaxima der MLCT-Banden sind in der Supporting Information im Anhang in Abschnitt C zu finden (Figure S5-S7). Um einen weiteren Einblick in das Koordinationsverhalten des bmik-Komplexes **14** zu erhalten und den möglichen Ligandenaustausch mit Pyridin zu bestätigen, sind als Nächstes EVANS-NMR-spektroskopische Messungen vorgenommen worden.

4.5.4.2 EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung

Wie bei den anderen Systemen zuvor sind auch beim bmik-Komplex **14** gemäß den Erläuterungen aus Kapitel 4.1.4.2 EVANS-NMR-Spektren in DCM-d₂ und in Pyridin-d₅ aufgenommen worden, die in Abbildung 4.55 gezeigt sind. Dabei ist das Spektrum in DCM-d₂ unten in rot ($c = 0.001074 \text{ g/mL}$) und das Spektrum in Pyridin-d₅ oben in schwarz ($c = 0.001074 \text{ g/mL}$) dargestellt. So konnte bei der Messung in DCM ein TMS-Shift von 26.96 Hz erhalten werden, was mit den Gleichungen (3)-(5) (Seite 49) einen Wert für μ_{eff} von $5.22 \pm 0.02 \text{ B.M.}$ ergibt. Dieser Wert des magnetischen Moments passt sehr gut zu paramagnetischen Eisen(II)-HS-Systemen. Für die Berechnung wurde die diamagnetische Korrektur $\chi_{g,dia}$ mithilfe der Pascal-Konstanten berechnet und dabei ein Wert von $-4.7824 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ erhalten.^[179] BASTIAN FISCHER hatte während seiner Bachelorarbeit zwar auch schon erste EVANS-NMR-Untersuchungen durchgeführt, allerdings konnte er für die DCM-Messung einen Wert von 3.04 B.M. erhalten.^[186] Dieser niedrige Wert kann rückblickend nur durch das Vorhandensein von Luft im Probenröhrchen erklärt werden (vgl. Erläuterungen hierzu in Abschnitt 4.1.4.2), was diesen Wert unbrauchbar für einen Vergleich macht. Durch die Koordination von Pyridin soll der diamagnetische LS-Komplex **14-Py** gebildet werden. Entsprechend dürfte das TMS-Signal gar nicht shiften und so ein Wert von Δf von 0.00 Hz erhalten werden. Auch wenn dies bei der Messung in Pyridin nicht der Fall ist, konnte zum ersten Mal mit 11.26 Hz eine Tieffeldverschiebung erhalten werden. Damit liegt für μ_{eff} ein Wert von $3.44 \pm 0.02 \text{ B.M.}$ vor, wonach der Komplex teilweise im LS-Zustand vorliegen muss. BASTIAN FISCHER konnte während seiner Bachelorarbeit zwar einen Wert von 0.78 B.M. erhalten,^[186] allerdings kann auch bei diesem Wert von Luft in der Probe ausgegangen werden, weshalb dieser normalerweise hätte größer sein müssen. Dennoch konnte auch dort schon gesehen werden, dass eine Koordination von Pyridin stattfindet und diese auch zu einer Spinzustandsänderung führt.

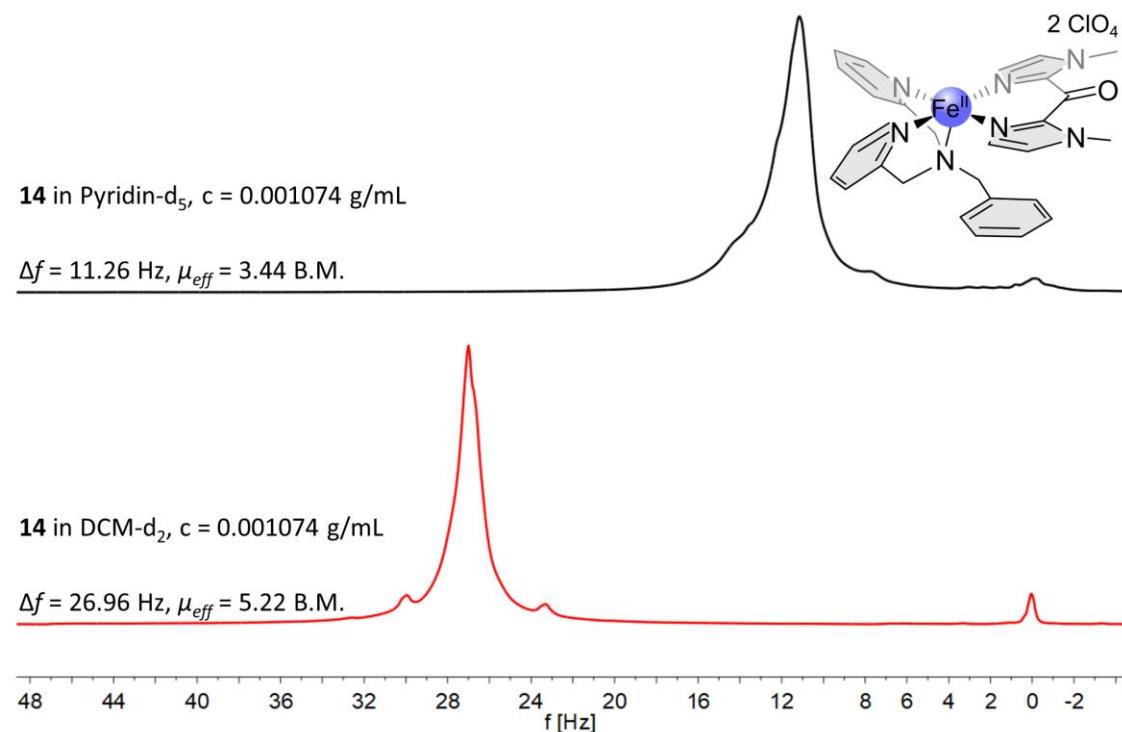


Abbildung 4.55: Gezeigt sind die gemessenen NMR-Spektren nach der EVANS-NMR-Methode: Unten ist die Probe von **14** in DCM- d_2 (rot, $c = 0.001074 \text{ g/mL}$) und oben die Probe von **14** in Pyridin- d_5 (schwarz, $c = 0.001074 \text{ g/mL}$) gezeigt.

In Verbindung mit der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung gab es auch beim bmik-System **14** die Vermutung, dass sich der Komplex in Pyridin zersetzt. Anders als bei den bisherigen Systemen in dieser Arbeit ergaben aber die UV/Vis- sowie auch die EVANS-NMR-Messungen aus Abbildung 4.55, dass bei kleineren Mengen Pyridin der gewünschte Komplex **14-Py** erhalten wird. Um dies zu überprüfen, wurde auch mit der Suszeptibilitäts-Messung nach EVANS eine Pyridintitration durchgeführt. Die dabei erhaltenen Werte für den TMS-Shift Δf , die magnetische Grammsuszeptibilität $\chi_{g,para}$ sowie das magnetische Moment μ_{eff} sind in Tabelle 4.18 zusammengefasst. Die dazugehörigen Spektren sind im Anhang in Abschnitt C in der Supporting Information zu finden (Figure S11). Wie anhand der Werte und auch der Abbildung 4.56 deutlich wird, führt die schrittweise Zugabe von Pyridin bis zu 9000 – 10 000 Äquivalenten zu einer Abnahme des magnetischen Moments bis zu 3.30 B.M.. Bei weiterer Zugabe von Pyridin wird die Probe wieder paramagnetischer, was sehr gut zu den Ergebnissen der UV/Vis-Messung aus dem vorherigen Abschnitt passt. Hierbei konnte gesehen werden, wie bis zur Zugabe von 10 000 Äquivalenten Pyridin die MLCT-Bande bei 569 nm in ihrer Intensität zugenommen hatte, was mit einer Bildung des LS-Komplexes in Einklang zu bringen ist. Bei größeren Mengen Pyridin nahm diese Bande wieder ab (Abbildung 4.54).

Tabelle 4.18: Gezeigt sind die Werte für Δf , $\chi_{g,para}$ sowie μ_{eff} , die bei der Pyridinitration der EVANS-NMR-Messung von Komplex **14** erhalten worden sind. Für die Berechnung sind die Gleichungen (3)-(5) aus Kapitel 4.1.4.2 verwendet worden.

Pyridin-äquivalente	Δf [Hz]	$\chi_{g,para}$ [$\cdot 10^{-6} \pm 0.36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$]	μ_{eff} [$\pm 0.02 \text{ B.M.}$]
0	26.96	15.4552	5.22
1000	24.31	13.9830	4.96
2000	23.30	13.4220	4.86
4000	20.03	11.6054	4.52
6000	15.08	8.8556	3.94
8500	11.26	6.7334	3.44
9000	9.73	6.1790	3.30
10 000	8.75	6.1744	3.30
11 000	9.67	7.4029	3.61
12 000	12.30	10.0869	4.21
20 000	12.50	16.7531	5.68
50 000	4.20	14.1491	5.37

Entsprechend sind die Farben in Abbildung 4.56 den Farben der UV/Vis-Messung angepasst (Abbildung 4.54). Das Initialspektrum in DCM ist in rot gezeigt, die Koordination und damit die Bildung des bmik-Komplexes **14-Py** ist in blau dargestellt und grau repräsentiert die Zersetzung des Komplexes durch den Ligandenaustausch mit Pyridin. Wie bei der UV/Vis-Messung ist auch bei der EVANS-NMR-Messreihe versucht worden, noch größere Äquivalente Pyridin einzusetzen. Oberhalb der hier gezeigten 50 000 Äquivalenten sind die Werte für das magnetische Moment sehr unrealistisch geworden und lagen teilweise im zweistelligen Bereich. Durch die Zersetzung des Komplexes sind die Konzentration und die molare Masse, mit denen das magnetische Moment berechnet wird, nicht mehr bekannt. Daher werden die Werte des magnetischen Moments ab dem Einsetzen des Ligandenaustauschs (oberhalb von 10 000 Äquivalenten) verfälscht, was insbesondere ab 50 000 Äquivalenten zu immer größeren Werten des magnetischen Moments führte. Aus diesem Grund ist auf die Abbildung der Werte oberhalb von 50 000 Äquivalenten Pyridin verzichtet worden. Wie schon bei der UV/Vis-Messung zuvor, konnte auch hier die Bindungskonstante K_s aus den oben genannten Gründen nicht bestimmt werden.

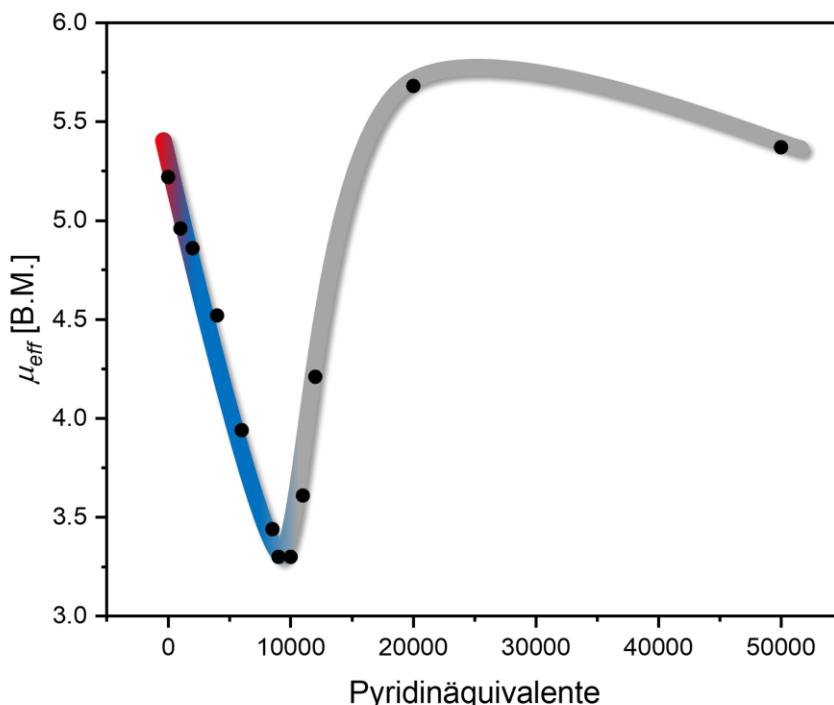


Abbildung 4.56: Gezeigt ist die Veränderung des magnetischen Moments μ_{eff} während der EVANS-NMR-Pyridintritration des bmik-Komplexes **14**. Aufgetragen ist μ_{eff} gegen die Äquivalente von Pyridin. Das Initialspektrum in DCM ist in rot dargestellt, blau steht für die Koordination von Pyridin und grau für den Ligandenaustausch mit Pyridin.

4.5.5 Zusammenfassung Fe(II)-CISSS-System mit bmik als bidentater Coligand

Für das CISSS-System **14** mit bmik **15** als bidentater Coligand sind zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt worden, um zu ermitteln, ob eine koordinationsinduzierte Spinschaltung theoretisch möglich wäre. Zusätzlich sind die DFT-Rechnungen für alle drei möglichen Isomere durchgeführt worden, um zu sehen, welches Isomer das energetisch günstigste ist. Da beim *fac*-2-Isomer lediglich die Struktur des *fac*-1-Isomers erhalten werden konnte, konnte für das *fac*-2-Isomer keine Bindungsenthalpie berechnet werden. Wie schon bei den anderen Ziel-CISSS-Systemen zuvor konnte auch beim bmik-Komplex **14** theoretisch bestimmt werden, dass das *fac*-1-Isomer das energetisch günstigste Isomer ist. Auch konnte ermittelt werden, dass der LS-Zustand nach Koordination von Pyridin stabiler als der HS-Zustand ist und somit theoretisch ein CISSS-Effekt möglich wäre.

Synthetisch konnte der bmik-Komplex **14** bereits von BASTIAN FISCHER mit Perchlorat als Gegenion erhalten werden.^[186] Die Synthese konnte anschließend in dieser Arbeit erfolgreich mit einer Ausbeute von 52 % reproduziert werden. Um die Entstehung des homoleptischen bmik-Komplexes möglichst gering zu halten, wurde dafür der tridentate Ligand **3** im ersten Reaktionsschritt für vier Tage mit dem Eisen(II)salz gerührt und anschließend auch nur ein halbes

Äquivalent des bmik-Liganden **15** hinzugegeben. Zusätzlich ist auch versucht worden, den analogen Zink(II)-Komplex **22** zu generieren. Dieser sollte dann aufgrund der diamagnetischen Eigenschaften NMR-spektroskopisch untersucht werden, um so Informationen über die Koordination der Liganden und der Komplexgeometrie des Komplexes zu gewinnen. Der gewünschte Zink(II)-bmik-Komplex **22** konnte zwar mit BF_4^- als Gegenion hergestellt werden, allerdings zeigten die Elementaranalyse sowie das ^1H -NMR-Spektrum, dass noch Verunreinigungen vorlagen. Diese konnten auch durch mehrmaliges Waschen und intensives Trocknen im Vakuum nicht entfernt werden. Aus diesem Grund konnten auch keine genauen Informationen über das Koordinationsverhalten mittels der NMR-Spektroskopie gewonnen werden.

Der bmik-Komplex **14** mit Perchlorat als Gegenion wurde UV/Vis- sowie EVANS-NMR-spektroskopisch hinsichtlich eines CISSS-Effekts untersucht. Wie schon bei den anderen CISSS-Ziel-Systemen zuvor gaben die UV-Spektren in DCM und Pyridin Hinweise darauf, dass die Zugabe von Pyridin zur Zersetzung des Komplexes führt. Auch wenn der analoge Zink(II)-Komplex **22** nicht sauber erhalten werden konnte, wurde dieser ebenfalls in DCM und Pyridin gemessen und zeigte dieselben UV/Vis-Spektren. Um das Koordinationsverhalten weiter zu untersuchen, ist eine UV/Vis-Pyridinitration durchgeführt worden. Dabei ist die Menge an Pyridin sukzessive erhöht worden und es konnte ermittelt werden, dass bis zu einer Menge von 10 000 Äquivalenten Pyridin dieses koordiniert und der gewünschte LS-Komplex **14-Py** erhalten wird. Bei größeren Mengen Pyridin findet wahrscheinlich ein Ligandenaustausch mit Pyridin statt, wodurch der Komplex nach und nach zerfällt. Dieses Verhalten konnte bei der EVANS-NMR-Untersuchung bestätigt werden, bei der ebenfalls eine Pyridinitration durchgeführt wurde. In DCM liegt der Komplex dabei als paramagnetischer HS-Komplex **14** mit einem magnetischen Moment von 5.22 B.M. vor. Durch die Koordination von Pyridin entsteht der oktaedrische, diamagnetische LS-Komplex **14-Py**. Bei ungefähr 10 000 Äquivalenten Pyridin konnte der kleinste Wert des magnetischen Moments von 3.30 B.M. ermittelt werden. Bei größeren Mengen Pyridin erfolgt auch hier die Zersetzung des Komplexes, wodurch wieder paramagnetischere Werte erhalten wurden. Damit stimmte die EVANS-NMR-Untersuchung sehr gut mit den UV/Vis-Messungen überein. An dem System $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ (**14**) konnte erfolgreich eine koordinationsinduzierte Spinschaltung und somit ein CISSS-Effekt nachgewiesen werden. Es konnte damit auch gezeigt werden, dass dieses Design und der bidentate Coligand bmik **15** geeignet für ein analoges LD-CISSS-System wären. Die Entwicklung eines solchen Systems wird im nächsten Kapitel näher erläutert.

5 Entwicklung eines Eisen(II)-LD-CISSL-Systems mit tridentatem Grundgerüst

Auf Grundlage eines Eisen(II)-CISSS-Systems aus dem vorherigen Kapitel sollte ein analoges LD-CISSL-System entwickelt werden, indem das Ligandendesign um eine photoschaltbare Einheit ergänzt wird. Wie in Abbildung 5.1 veranschaulicht, kann mithilfe eines photoschaltbaren Liganden lichtinduziert zwischen einem fünffach- und sechsfach-koordinierten Komplex geschaltet werden. Die dazugehörigen Orbitale und ihre Besetzung verdeutlichen, dass sich so eine Spinzustandsänderung in Abhängigkeit der Koordinationsumgebung induzieren lässt. Während der quadratisch-pyramidalen Eisen(II)-Komplex im HS-Zustand vorliegt, weist der oktaedrische Komplex bei geeigneter Ligandenfeldaufspaltung den LS-Zustand auf.^[151,152]

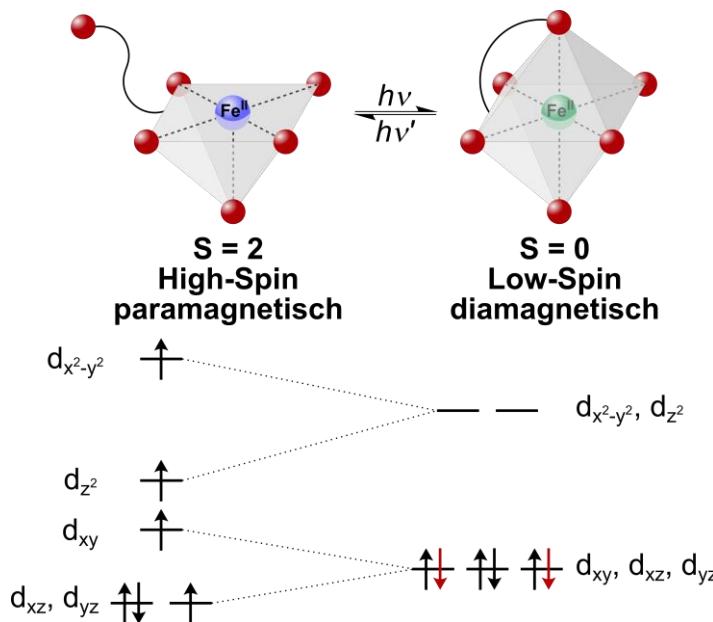


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des LD-CISSL-Effekts anhand von Eisen(II) mit Besetzung der beteiligten Orbitale: Fünffach-koordiniert liegt Fe(II) als quadratisch-pyramidaler HS-Komplex vor (links). Durch Belichtung soll eine enthaltene photoschaltbare Einheit isomerisieren und dadurch koordinieren, wodurch sich der oktaedrische Komplex (rechts) bildet. Bei geeigneter Ligandenfeldaufspaltung liegt der LS-Zustand vor. Durch Verwendung von Licht einer anderen Wellenlänge kann zurück zum HS-Komplex geschaltet werden.^[151,152]

In Kapitel 2.2 sind verschiedene photoschaltbare Verbindungen vorgestellt worden, wobei in dieser Arbeit als photoschaltbare Einheit eine Azoverbindung verwendet werden sollte. Neben den vielfältigen Synthesemöglichkeiten bietet diese den Vorteil, dass die Isomere stabil sind und sich mit verschiedenen Wellenlängen an Licht ineinander überführen lassen.^[65,66,68,69] So sollte für ein LD-CISSL-System gewährleistet sein, dass reversibel zwischen beiden Komplexisomeren geschaltet werden kann. Damit die photoschaltbare Einheit an das Metallzentrum koordinieren kann, sollte ein Azopyridin verwendet werden, sodass die Bindung über den Pyridinstickstoff

erfolgen würde. Wie in Kapitel 3 bereits vorgestellt, beruht das LD-CISSL-System auf einem Nickel(II)-System von HANNAH BRANDENBURG, bei dem [N,N-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (Azpy-Trident) (**4**) der photoschaltbare Ligand ist (vgl. Abbildung 3.1 links).^[149] Um die Koordinationsgeometrie zu vervollständigen, sollte noch zusätzlich ein bidentater Ligand eingesetzt werden. Die in Kapitel 4 vorgestellten Eisen(II)-CISSL-Systeme dienten dabei als Modellsysteme, um sowohl eine geeignete Synthesestrategie zu entwickeln als auch das jeweilige System hinsichtlich einer koordinationsinduzierten Spinschaltung zu untersuchen. So sollten, wie in Abbildung 5.2 dargestellt, die CISSL-Systeme aus Kapitel 4 durch Einführung der photoschaltbaren Einheit in die entsprechenden LD-CISSL-Systeme überführt werden. Dadurch ergeben sich die Ziel-LD-CISSL-Systeme **23** mit 2,2'-Bipyridin (**7**, bipy), **24** mit Acetylacetonat (**9**, acac), **25** mit 2,2'-Bisimidazol (**11**, bim), **26** mit 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (**13**, xbim) und **27** mit Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (**15**, bmik) als bidentate Coliganden.

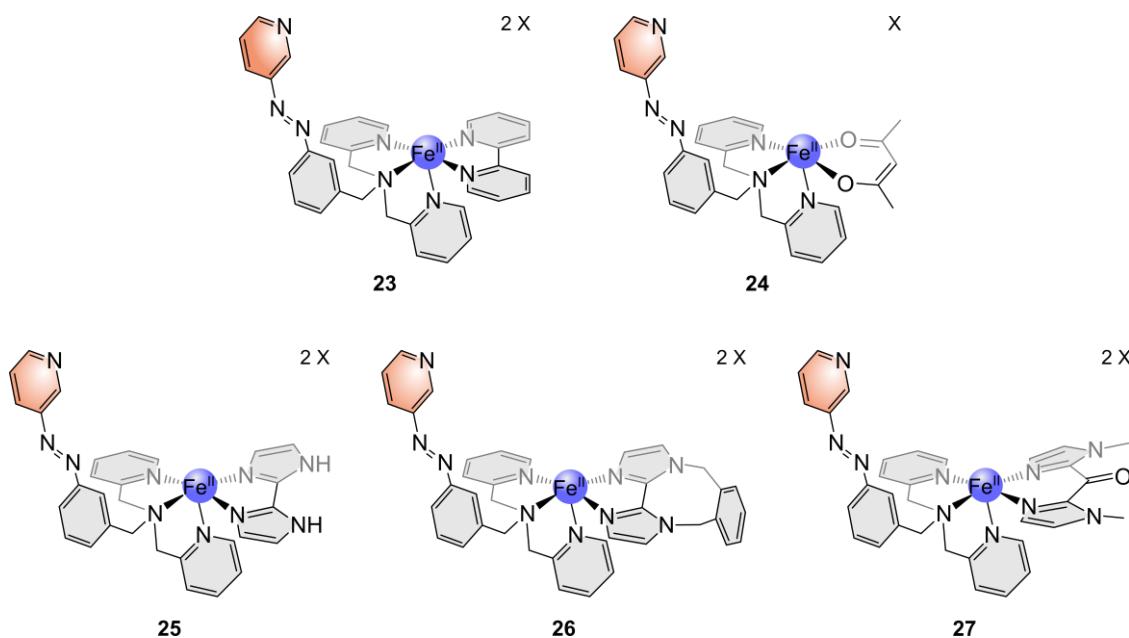


Abbildung 5.2: Durch Einführen einer photoschaltbaren Einheit sollten die aus Kapitel 4 stammenden Eisen(II)-CISSL-Systeme in die analogen LD-CISSL-Systeme überführt werden. Oben sind links der Bipyridin-Komplex **23** sowie rechts der acac-Komplex **24** zu sehen (acac = Acetylacetonat). Unten sind von links nach rechts der bim-Komplex **25** (bim = 2,2'-Bisimidazol), der xbim-Komplex **26** (xbim = 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol) und der bmik-Komplex **27** (bmik = Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton) dargestellt. Gegenionen sind allgemein als X bezeichnet.

Um auch theoretische Vorhersagen über einen möglichen LD-CISSL-Effekt dieser Zielverbindungen treffen zu können, sind quantenchemische Berechnungen durchgeführt worden, die im Folgenden vorgestellt und erläutert werden.

5.1 Quantenchemische Berechnungen

Wie schon bei den CISSS-Systemen aus Kapitel 4 sind auch bei den analogen LD-CISSL-Systemen DFT-Rechnungen durchgeführt worden. Auch hier kann berechnet werden, ob die Bindung eines axialen Liganden, hier der photoschaltbaren Einheit, energetisch begünstigt ist und zum anderen, ob dabei ein Spinwechsel stattfindet. Dafür wurden zunächst Geometrieeoptimierungen durchgeführt, wofür die Strukturen zuerst mit dem UFF Kraftfeld^[153] von Avogadro^[154] und danach mit der semiempirischen Methode PM7,^[155] die in MOPAC2016^[156] implementiert ist, voroptimiert wurden. Anschließend wurde für die Geometrieeoptimierung das Programm ORCA der Versionen 4.1.0 bzw. 4.2.1 genutzt.^[157,158] Es wurden das B3LYP-Funktional^[159] und der Basissatz def2-SVP,^[160] der Hilfsbasissatz def2/J,^[159,161] das Dispersionskorrektur-Schema mit Becke-Johnson-Dämpfung D3BJ^[162,163] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet. Anschließend wurden mit den optimierten Geometrien Single Point Energien berechnet. Hierzu wurden ebenfalls das B3LYP-Funktional,^[159] der Basissatz def2-QZVP,^[160] der Hilfsbasissatz def2/J^[159,161] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet. Aufgrund dessen, dass experimentell für kein CISSS-System Bindungsenthalpien bestimmt werden konnten, konnte nicht verifiziert werden, ob die in Kapitel 4 verwendeten Funktionale und Basissätze hinreichend genaue Ergebnisse liefern. Da auch für vergleichbare Eisen(II)-LD-CISSL-Systeme entsprechende Literaturdaten fehlen, wurde für die DFT-Rechnungen in diesem Kapitel ebenfalls auf Funktionale und Basissätze zurückgegriffen, die bereits für andere Eisen(II)-Systeme im Arbeitskreis TUCZEK verwendet wurden.^[165,166]

Für die Berechnung der Bindungsenthalpien wurden die Enthalpien des fünffach-koordinierten HS-Komplexes Fe-Azo_{dekoord} mit dekoordinierter Azopyridin-Einheit und des sechsfach-koordinierten LS-Komplexes Fe-Azo_{koord} mit koordiniertem Azopyridin bestimmt (Abbildung 5.3). Gemäß Gleichung (6) kann dann aus der Differenz der Enthalpien der HS- ($H_{\text{Fe-Azo-dekoord}}$) und der LS-Spezies ($H_{\text{Fe-Azo-koord}}$) die Bindungsenthalpie berechnet werden. Ist diese negativ, ist die Bindung entsprechend begünstigt.

$$\Delta H_{\text{Fe-Azo}} = H_{\text{Fe-Azo}_{\text{koord}}} - H_{\text{Fe-Azo}_{\text{dekoord}}} \quad (6)$$

Da die Bindung der photoschaltbaren Einheit prinzipiell sowohl in der *cis*- als auch der *trans*-Konfiguration möglich ist, sollten die Bindungsenthalpien beider Isomere berechnet werden. Da das Zieldesign vorsieht, dass die Azopyridineinheit in der *cis*-Konfiguration koordiniert und in der *trans*-Konfiguration dekoordiniert, sollte beim *cis*-Isomer (Abbildung 5.3 oben) eine negative und beim *trans*-Isomer (Abbildung 5.3 unten) eine positive Bindungsenthalpie erhalten werden.

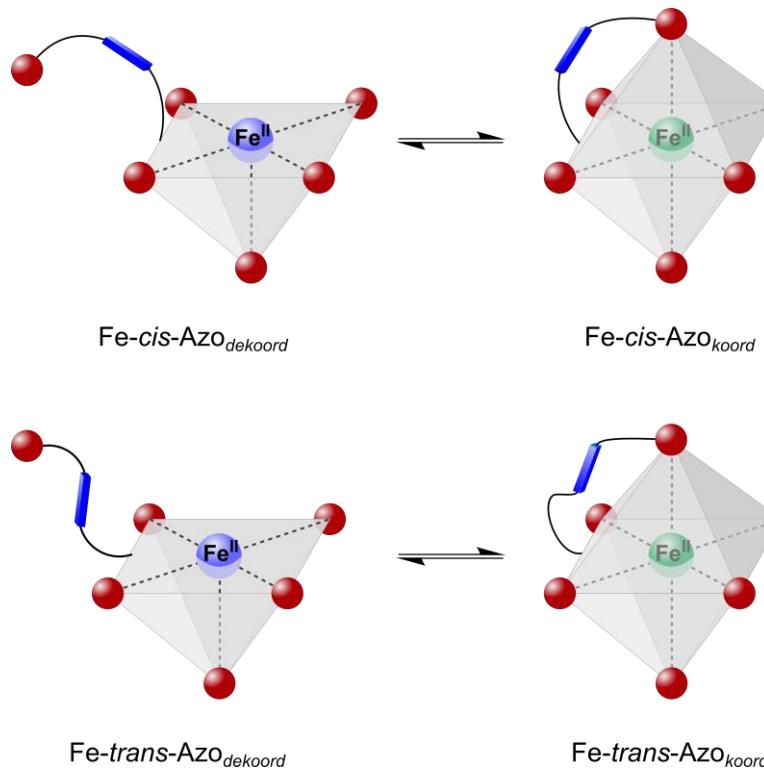


Abbildung 5.3: Strukturen für die Berechnung der Bindungsenthalpien: Oben sind die *cis*-Isomere des HS-Komplexes mit dekoordiniertem Azoliganden ($\text{Fe-cis-Azo}_{\text{dekoord}}$) und des LS-Komplexes mit koordiniertem Azoliganden ($\text{Fe-cis-Azo}_{\text{koord}}$) zu sehen. Unten sind die *trans*-Isomere des HS-Komplexes mit dekoordiniertem Azoliganden ($\text{Fe-trans-Azo}_{\text{dekoord}}$) und des LS-Komplexes mit koordiniertem Azoliganden ($\text{Fe-trans-Azo}_{\text{koord}}$) gezeigt. HS-Zustände sind in blau, LS-Zustände in grün und die Azoeinheiten als blauer Balken dargestellt.

Um die Enthalpien der jeweiligen Spezies aus Gleichung (6) zu erhalten, wurde wie in Gleichung (2) aus Kapitel 4 (Seite 31) die Summe aus der elektronischen Energie E_{elec} , die bei der Single Point Energie-Berechnung erhalten wird und der *total correction* H_{corr} gebildet. Letztere setzt sich aus der Nullpunktsenergie sowie thermischen Korrekturen zusammen und wird durch die Geometrieoptimierung erhalten.

Es zeigte sich bereits bei den Voroptimierungen der Strukturen, dass das Azopyridin des *trans*-Isomers dekoordiniert und eine Bindung in dieser Konformation zum Metallzentrum unmöglich ist. Daher sind keine Bindungsenthalpien für das koordinierende *trans*-Isomer berechnet worden (Abbildung 5.3 unten).

Damit evaluiert werden kann, ob die Koordination der photoschaltbaren Einheit auch einen Spinzustandswechsel induziert, wurden zusätzlich Berechnungen des sechsfach-koordinierten Komplexes ($\text{Fe-Azo}_{\text{koord}}$) im HS-Zustand durchgeführt. Die dabei erhaltenen Enthalpien und Bindungslängen geben Auskunft darüber, welcher Spinzustand beim sechsfach-koordinierten Komplex wahrscheinlicher ist.

Wie schon bei den CISSS-Systemen in Kapitel 4 können auch die analogen LD-CISSL-Systeme in den drei möglichen Koordinationsmöglichkeiten *fac-1*, *fac-2* und *mer* vorkommen. Entsprechend sollte auch hier die *fac-1*-Struktur am energetisch günstigsten sein. Tatsächlich konnte aber bei den Geometrieoptimierungen gesehen werden, dass in der *fac-1*-Geometrie eine Koordination des Azopyridins nicht möglich ist. Aus diesem Grund konnten keine Bindungsenthalpien für die entsprechenden *fac-1*-Isomere bestimmt werden. Aufgrund der größeren Strukturen im Vergleich zu den CISSS-Systemen ergaben sich einerseits längere Rechnungszeiten als auch die Problematik, dass Rechnungen vermehrt nicht konvergierten. Daher wurden nur die Bindungsenthalpien der *fac-2*-Strukturen berechnet und auf die Berechnung der *mer*-Isomere verzichtet.

In Abbildung 5.4 sind die berechneten Bindungsenthalpien graphisch dargestellt, wobei die HS-Zustände in blau und die LS-Zustände in grün gezeigt sind. Die dazugehörigen Strukturen der LD-CISSL-Ziel-Systeme **23** mit bipy, **24** mit acac, **25** mit bim, **26** mit xbim und **27** mit bmik als bidentater Coligand sind jeweils unter den Bindungsenthalpien abgebildet. Allgemein lässt sich erkennen, dass bei allen Komplexen der LS-Zustand energetisch günstiger als der HS-Zustand ist, wodurch prinzipiell bei jedem System ein LD-CISSL-Effekt möglich wäre. Allerdings fällt auf, dass die Unterschiede der Bindungsenthalpien zwischen dem LS- und dem HS-Zustand des acac- **24**, xbim- **26** und bmik-Systems **27** sehr gering sind und im Bereich der Fehler der Rechnungen liegen.^[168] Die LS-Zustände des bipy- **23** (-4.22 kcal/mol) und des bim-Komplexes **25** (-4.56 kcal/mol) weisen die niedrigsten Bindungsenthalpien auf. Aufgrund ähnlicher σ-Donor-/π-Akzeptor-Eigenschaften beider Komplexe sind hier auch ähnliche Werte erwartet worden. Da sowohl acac **9** als auch xbim **13** schwächere Liganden im Vergleich zu bipy **7** oder bim **11** sind, passt es sehr gut, dass hier die Werte der Bindungsenthalpien höher sind (acac: LS: -0.85 kcal/mol, HS: -0.55 kcal/mol; xbim: LS: -0.63 kcal/mol, HS: 0.41 kcal/mol). Aufgrund des Ketons müsste der bmik-Ligand **15** verglichen zum unsubstituierten 2,2'-Bisimidazol (**11**) ein stärkerer Ligand sein, weshalb hier ein niedrigerer Wert für die Bindungsenthalpie des LS-Zustandes erwartet worden ist. Mit -1.44 kcal/mol ist dies zwar nicht Fall, aber allgemein passt der Wert gut zu den andern berechneten Bindungsenthalpien.

Sämtliche erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sind im Anhang in Abschnitt B.2.1 in Tabelle B.16 aufgeführt.

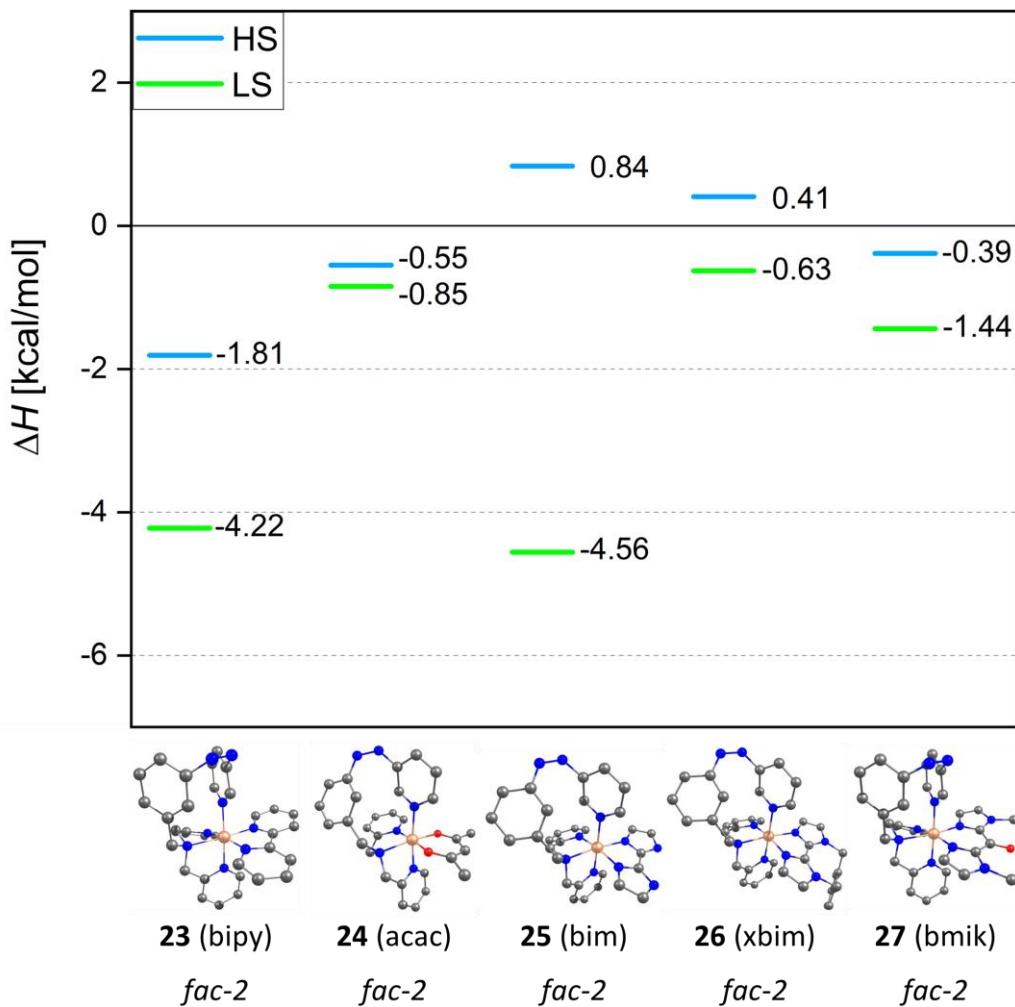


Abbildung 5.4: Unten sind die Strukturen der sechsfach-koordinierten Komplexe in der *fac-2*-Konformation gezeigt. Von links nach rechts: bipy- **23**, acac- **24**, bim- **25**, xbim- **26** und bmik-Komplex **27**. Darüber sind graphisch die berechneten Bindungsenthalpien der jeweiligen Komplexe und der unterschiedlichen Spinzustände (HS: blau, LS: grün) dargestellt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Mithilfe der Geometrieoptimierung wurden für alle oktaedrischen LS-Komplexe mit koordinierter Azopyridineinheit ($\text{Fe-Azo}_{\text{koord}}$) die Fe-N-Bindungsabstände sowie die Fe-N- C_p -Winkel bestimmt, was neben den berechneten Geometrien und der erhaltenen Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ in Tabelle 5.1 zusammengefasst ist. Es konnten Fe-N-Bindungsabstände zwischen 2.04 Å und 2.06 Å erhalten werden, was sehr gut zum LS-Zustand passt. Auch liegen die Fe-N- C_p -Winkel mit 172.4° - 174.2° für alle Komplexe sehr dicht an den idealen 180°. Insbesondere der Winkel ist ein wichtiges Indiz dafür, ob die Bindung der photoschaltbaren Azopyridineinheit realistisch ist, weshalb die Abweichung zu den idealen 180° nicht groß sein sollte. Zusätzlich wurden die Bindungsabstände und Fe-N- C_p -Winkel für den HS-Zustand der oktaedrischen Komplexe ($\text{Fe-Azo}_{\text{koord}}$) berechnet (vgl. Abschnitt B.2.2, Tabelle B.17 im Anhang). Dabei konnten zwar für alle Komplexe sinnvolle Fe-N-Bindungslängen von ca. 2.2 Å erhalten

werden, allerdings weisen die Fe-N-C_p-Winkel mit 151.5°–165.1° große Abweichungen zu den idealen 180° auf und eine Bindung der photoschaltbaren Einheit scheint unrealistisch zu sein.

Tabelle 5.1: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der HS-Komplexe Fe-Azo_{dekoord} und der LS-Komplexe Fe-Azo_{koord} des *fac*-2-Isomers des bipy- **23**, acac- **24**, bim- **25**, xbim- **26** und bmik-Systems **27**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel der Komplexe mit koordiniertem Azopyridin aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidal Struktur Fe-Azo _{dekoord} (HS)	oktaedrische Struktur Fe-Azo _{koord} (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-4.22	2.04	174.2
bipy-Komplex 23	bipy-Komplex 23			
		-0.85	2.06	172.3
acac-Komplex 24	acac-Komplex 24			
		-4.56	2.04	172.4
bim-Komplex 25	bim-Komplex 25			
		-0.63	2.04	172.4
xbim-Komplex 26	xbim-Komplex 26			
		-1.44	2.05	173.3
bmik-Komplex 27	bmik-Komplex 27			

Es konnte mithilfe theoretischer Betrachtungen gezeigt werden, dass prinzipiell für alle Zielsysteme ein LD-CISSL-Effekt möglich sein sollte. Dabei konnte mit -4.56 kcal/mol die kleinste Bindungsenthalpie für das bim-System **25** ermittelt werden. Auch konnte anhand der Fe-N-Bindungsabstände und der Fe-N-C_p-Winkel gezeigt werden, dass im LS-Zustand eine Koordination der photoschaltbaren Einheit realistisch ist, während dies beim HS-Zustand nicht der Fall ist. Im Vergleich zu den CISSL-Systemen (vgl. Kapitel 4) sind zwar kleinere, aber allgemein vergleichbare Werte der Bindungsenthalpien bestimmt worden.

Bereits bei den Voroptimierungen der Strukturen konnte beobachtet werden, dass die Koordination der photoschaltbaren Einheit beim *fac-1*-Isomer nicht möglich ist. Da dies aber das energetisch günstigste Isomer ist, würde synthetisch entsprechend der quadratisch-pyramidalen HS-Komplex mit dekoordinierter Azopyridineinheit in der *fac-1*-Struktur gebildet werden. Entsprechend groß ist die Gefahr, dass sich ein LD-CISSL-Effekt dann nicht mehr nachweisen ließe. Um die *fac-2* oder auch die *mer*-Struktur zu erzwingen, sollte vor und während der Synthese so belichtet werden, dass der photoschaltbare Ligand als *cis*-Isomer und somit als tetridentater Ligand vorliegen sollte. Zusätzlich sollte dies aufgrund des Chelat-Effekts die Koordination des Liganden und schließlich die *fac-2*-Struktur begünstigen.

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Synthese des photoschaltbaren Liganden **4** und dessen Untersuchungen bezüglich der Photoschaltbarkeit diskutiert. Anschließend werden die Ergebnisse zu den Ziel-LD-CISSL-Systemen präsentiert. Dabei erfolgten Arbeiten am bipy- **23** sowie acac-Komplex **24** parallel zu den Arbeiten an den analogen Modellsystemen aus Kapitel 4, weshalb zu diesem Zeitpunkt die Ergebnisse aus Kapitel 4 noch nicht bekannt gewesen sind. KÜPRA YILDIZ versuchte in ihrer Bachelorarbeit den xbim-Komplex **26** zu generieren, der allerdings nicht erhalten werden konnte.^[184] Da zusätzlich anhand der Modellsysteme kein CISSL-Effekt des bim- **10** sowie xbim-Komplexes **12** nachgewiesen werden konnte (vgl. Kapitel 4.3 und 4.4), sind in dieser Arbeit keine Versuche zur Darstellung der analogen LD-CISSL-Komplexe **25** und **26** unternommen worden. Abschließend sollen die Ergebnisse zur Darstellung und Untersuchung des bmik-LD-CISSL-Systems **27** diskutiert werden.

5.2 Entwicklung eines photoschaltbaren Liganden

5.2.1 Synthese des Trident-Azpy-Liganden

Als photoschaltbarer Ligand sollte wie zuvor erläutert [*N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (Azpy-Trident **4**) eingesetzt werden. Gemäß des retrosynthetischen Schemas aus Abbildung 5.5 bietet es sich an, den literaturbekannten Liganden Bis-(2-pyridylmethyl)-amin (**18**) als tridentates Grundgerüst einzusetzen.^[169] Als Azopyridin sollte die 3-(3-Pyridylazo)-benzyl-Verbindung **28** mit geeigneter Abgangsgruppe X eingesetzt werden.

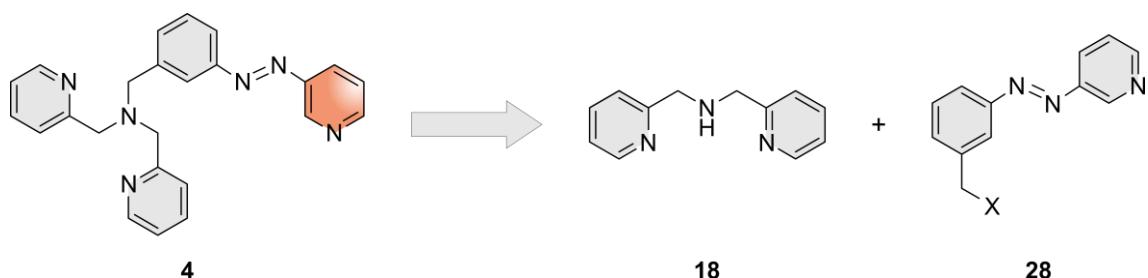
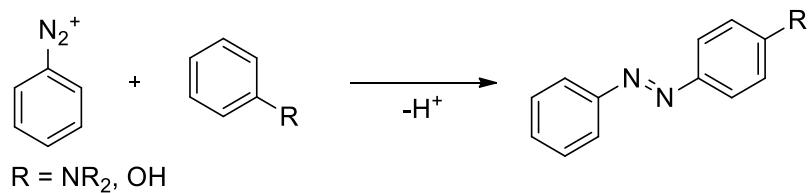


Abbildung 5.5: Retrosynthetische Strategie zur Generierung des Azpy-Trident-Liganden **4**: Durch Verknüpfung der tridentaten Einheit Bis-(2-pyridylmethyl)amin (**18**) und einer geeigneten 3-(3-Pyridylazo)-benzyl-Verbindung **28** sollte der photoschaltbare Ligand **4** erhalten werden.

Es wurden bereits in meiner Masterarbeit als auch parallel von HANNAH BRANDENBURG erste Vorarbeiten zu der Azopyridin-Verbindung **28** vorgenommen, wobei Bromid sowie Triflat als Abgangsgruppe X eingesetzt werden sollten. Im Fall des Bromids konnte die Azopyridin-Verbindung **28** nicht erhalten werden und im Fall des Triflates führte die weitere Verknüpfung nicht zum gewünschten Liganden **4**.^[149,189] Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit Chlorid als Abgangsgruppe verwendet werden. Um eine Azoverbindung zu erhalten, gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten, wobei die wohl bekannteste Reaktion die Azokupplung^[65,68,190] ist, die in Abbildung 5.6 a) oben gezeigt ist. Hierbei reagiert ein Diazoniumsalz als schwaches Elektrophil mit einem elektronenreichen Nukleophil, wie beispielsweise aromatische Amine oder deprotonierte Phenole. Die Kupplung findet dabei bevorzugt in der *para*-Position zum elektronendonierenden Rest des Nukleophils statt. Zusätzlich muss darauf geachtet werden, dass der pH-Wert nicht zu hoch eingestellt wird, da sich ansonsten das Diazoniumhydroxid bildet und die Kupplung unterbunden wird.^[68] Die hier vorliegende Azopyridin-Verbindung **28** steht allerdings im Widerspruch zu den genannten Bedingungen einer solchen Azokupplung. Sowohl die Pyridin- als auch die Benzyl-Komponente stellen beide keine hinreichend guten Nukleophile für eine Azokupplung dar. Zusätzlich sind im Fall des Pyridins saure oder nur schwach basische Bedingungen schwer einzuhalten. Schließlich spricht auch das Substitutionsmuster nicht für die bei der Azokupplung bevorzugte *para*-Regioselektivität. Aus den genannten Gründen sollte für

die Azopyridin-Verbindung **28** die MILLS-Reaktion angewendet werden, bei der allgemein aromatische Nitroso-Derivate mit Anilinen zu Azobenzolen reagieren.^[65,68,190] Der Vorteil der MILLS-Reaktion liegt vor allem darin, dass diese auch basisch mit Aminopyridinen durchgeführt werden kann, wie es in Abbildung 5.6 b) unten dargestellt ist.^[190,191]

a) Azokupplung



b) basische Mills-Reaktion

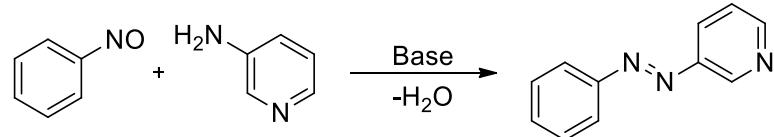


Abbildung 5.6: Synthesemöglichkeiten von Azoverbindungen: a) zeigt die Azokupplung, bei der ein Diazoniumsalz mit einem aromatischen Nukleophil zu einem Azobenzol reagiert. Dabei ist der Rest R eine elektronenschiebende Gruppe, wie zum Beispiel Amine oder Hydroxid.^[65,68,190] b) zeigt die basische MILLS-Reaktion, bei der eine aromatische Nitrosoverbindung mit einem Aminopyridin zum entsprechenden Azopyridin reagiert.^[190,191]

So konnte für den Azpy-Trident-Liganden **4** die in Abbildung 5.7 gezeigte sechsstufige Syntheseroute entwickelt werden. Die für die basische MILLS-Reaktion notwendige Nitroso-Komponente sollte zunächst aus 3-Aminobenzoësäure (**29**) hergestellt werden (a, Abbildung 5.7). Dafür eignet sich besonders die Oxidation in einer Zweiphasen-Reaktion mit OXONE® ($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5 \text{ KHSO}_4 \cdot 0.5 \text{ K}_2\text{SO}_4$) in einem Wasser/Dichlormethan-Gemisch. Die wasserunlösliche 3-Nitrosobenzoësäure (**30**) kann so in die DCM-Phase übergehen, wodurch sonst übliche Nebenreaktionen der erhaltenen Nitroso-Komponente mit dem Edukt oder Intermediaten wie Hydroxylaminen vermieden werden.^[68,192] Auf diese Weise konnte 3-Nitrosobenzoësäure (**30**) als hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 92 % erhalten werden. Angelehnt an eine Synthese von BETTINA SCHWAGER wurde mittels der basischen MILLS-Reaktion die Nitroso-Komponente **30** anschließend mit 3-Aminopyridin (**31**) zu 3-(3-Pyridylazo)-benzoësäure (**32**) umgesetzt (b, Abbildung 5.7).^[193] Als Base wurde dabei eine Mischung aus Pyridin und einer wässrigen Lösung von Tetramethylammoniumhydroxid verwendet und das Azopyridin **32** als orangener Feststoff mit einer Ausbeute von 93 % isoliert. Da beim Zielliganden **4** die Azoeinheit über eine Methylgruppe an das tridentate Grundgerüst verknüpft werden sollte, musste die Säuregruppe als Nächstes reduziert werden. In meiner Masterarbeit wurde zunächst versucht, die Azoeinheit über ein Säurechlorid mit dem tridentaten Grundgerüst zu verbinden und erst anschließend zu reduzieren. Dabei wurde allerdings die Bindung zum tridentaten Grundgerüst

gebrochen, sodass im Rahmen dieser Arbeit vor der Verknüpfung reduziert werden sollte.^[189] Eine direkte Reduktion der Säuregruppe ist zwar prinzipiell auch möglich, allerdings verläuft die Reduktion über den Ester **33** mit besseren Ausbeuten. Daher wurde die Azosäure **32** zunächst nach einer FISCHER-Veresterung in Methanol mit konz. Schwefelsäure zu 3-(3-Pyridylazo)benzoësäuremethylester (**33**) in Form eines roten Feststoffes verestert, wobei eine Ausbeute von 70 % erhalten wurde (c, Abbildung 5.7).^[194] Anschließend erfolgte, angelehnt an eine Synthesevorschrift von FATÁS *et al.*, die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid unter wasserfreien Bedingungen in abs. THF (d, Abbildung 5.7). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte dabei 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (**34**) als rot-orangener Feststoff mit einer Ausbeute von 46 % erhalten werden. Um eine gute Abgangsgruppe einzuführen, wurde der Azoalkohol **34**, ähnlich zu einer Synthese von BETTINA SCHWAGER, mit Thionylchlorid zum entsprechenden dunkelroten 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid (**35**) umgesetzt (e, Abbildung 5.7).^[193] Es zeigte sich, dass das Azochlorid **35** sehr instabil ist, weshalb auf die Angabe einer Ausbeute verzichtet wurde. Im Anschluss an die Synthese wurde lediglich überschüssiges Thionylchlorid im Vakuum entfernt und das Azochlorid **35** direkt in der nächsten Reaktion eingesetzt. Für den letzten Reaktionsschritt wurde das Amin **18** wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben synthetisiert.^[169] Um das Azochlorid **35** mit dem Amin **18** zu verknüpfen (f, Abbildung 5.7), sind verschiedene Ansätze durchgeführt worden, die in Tabelle 5.2 a - e zusammengefasst sind.

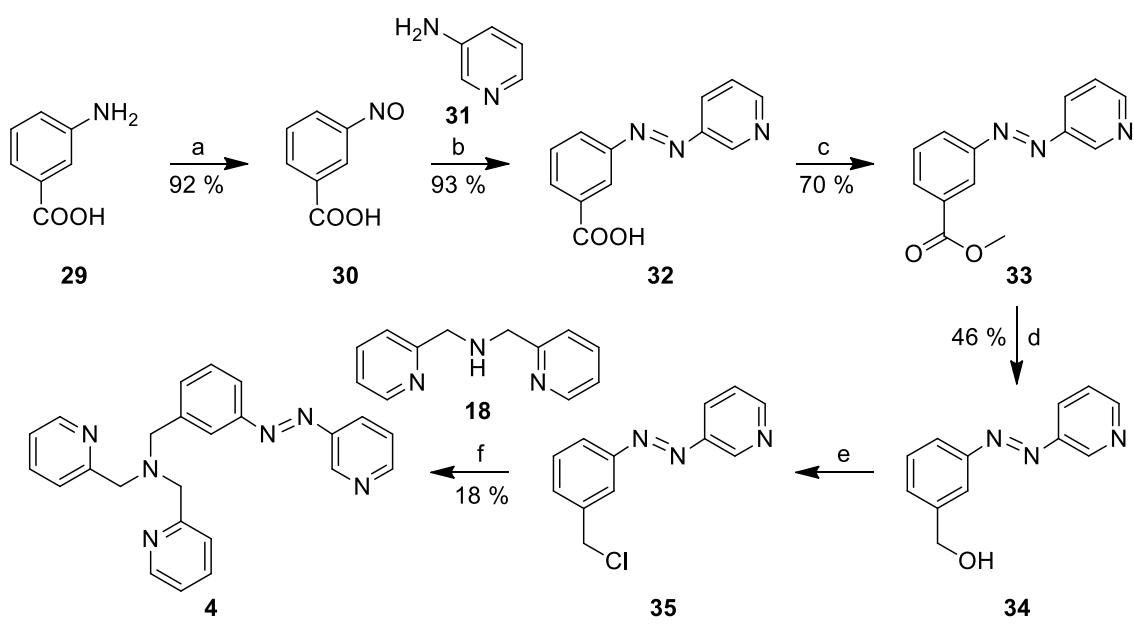


Abbildung 5.7: Gezeigt ist die sechsstufige Syntheseroute des Azpy-Trident-Liganden **4**: a) Oxone®, DCM/H₂O, RT, 4.5 h; b) TMAH, Pyridin, 1. 120 °C, 4.5 h, 2. RT, 18 h; c) konz. H₂SO₄, MeOH, Rückfluss, 18 h; d) 1 M LAH-Lösung in THF, 1. 0 °C, 2. RT, 2 d; e) Thionylchlorid, 90 °C, 20 h; f) Cs₂CO₃, TBAI, MeCN, 1. 90 °C, 24 h, 2. RT, 3 d.

So ist bei Ansatz a das Amin **18** zunächst zur Deprotonierung mit Triethylamin (TEA) als Base versetzt und anschließend das Azochlorid **35** in Dichlormethan zugegeben worden. Es wurde bei Raumtemperatur gerührt und der Reaktionsfortschritt mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Es zeigte sich zwar bereits nach einem Tag ein zusätzlicher Spot auf dem Dünnschichtchromatogramm, der für eine mögliche Bildung des Produkts sprach. Da aber noch Edukte vorhanden zu sein schienen, wurde die Reaktion insgesamt sieben Tage fortgeführt. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel; das gewünschte Produkt konnte allerdings aufgrund stark überlagerter Signale nicht zweifelsfrei NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Zudem ist anhand der starken Abweichungen in der Elementaranalyse und des NMR-Spektrums ersichtlich gewesen, dass verschiedene Produkte vorliegen. Aus diesem Grund wurde als nächstes bei Ansatz b durch zusätzliches Hinzugeben von Kaliumiodid versucht, den Liganden **4** mittels einer *in situ*-Finkelstein-Reaktion zu erhalten. Dabei soll das Chlorid des Azochlorids **35** während der Reaktion durch Iodid als bessere Abgangsgruppe ausgetauscht und so die Bildung des Produkts **4** gefördert werden. Da sowohl bei Ansatz a als auch bei einem vorherigen Versuch der Aufreinigung des Azochlorids **35** aufgefallen ist, dass dieses in Dichlormethan schneller zu zerfallen scheint, ist bei Ansatz b Acetonitril als Lösungsmittel verwendet worden. Auch diese Reaktion ist mittels Dünnschichtchromatographie kontrolliert worden; wie zuvor bei Ansatz a erschien nach einem Tag Reaktionszeit ein zusätzlicher, möglicher Produktspot auf dem Dünnschichtchromatogramm. Die Reaktion wurde nach insgesamt sieben Tagen Röhren bei Raumtemperatur abgebrochen und ebenfalls säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Allerdings zeigte die darauffolgende Untersuchung mittels Elementaranalyse und NMR-Spektroskopie ebenfalls eine Mischung verschiedener Spezies und das gewünschte Produkt konnte auch hier nicht zweifelsfrei identifiziert werden. So ist bei Ansatz c das Reagenz für die *in situ*-Finkelstein-Reaktion mit Tetrabutylammoniumiodid (TBAI) und mit Cäsiumcarbonat die Base verändert worden; die weiteren Reaktionsbedingungen und Aufreinigungsschritte sind wie bei den Ansätzen a und b durchgeführt worden. Aber auch bei Ansatz c konnte der Ligand **4** nicht zweifelsfrei nachgewiesen oder isoliert werden. Um die Bildung des Produkts **4** zu fördern, ist bei Ansatz d zusätzlich sechs Stunden bei 50 °C erhitzt und anschließend drei Tage bei Raumtemperatur gerührt worden. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der Ligand **4** NMR-spektroskopisch und auch mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Da trotzdem noch Verunreinigungen vorhanden waren, die auch durch einen weiteren säulenchromatographischen Aufreinigungsversuch nicht abgetrennt werden konnten, ist die Ausbeute hier auf weniger als 15 % geschätzt worden. In einem weiteren Reaktionsansatz (Tabelle 5.2, Ansatz e) ist die Temperatur und Reaktionszeit auf 90 °C und 24 h erhöht und

anschließend drei Tage bei Raumtemperatur gerührt worden. Zusätzlich ist bei Ansatz e nicht manuell säulenchromatographisch aufgereinigt worden, sondern zweimal eine Flash-Säulenchromatographie mit Gradientenverlauf durchgeführt worden. Dadurch konnte der photoschaltbare Azpy-Trident-Ligand **4** als rot-braunes Öl mit einer Ausbeute von 18 % erhalten werden.

Tabelle 5.2: Reaktionsansätze a - e zur Darstellung des Azpy-Trident-Liganden **4**: Gezeigt sind die verwendeten Lösungsmittel, zusätzliche Reagenzien, Temperaturen, Reaktionszeiten und die erhaltenen Produktausbeuten.

Ansatz	Lösungsmittel	Reagenz	Temperatur	Zeit	Produkt
a	DCM	TEA	RT	7 d	verunreinigt
b	MeCN	TEA, KI	RT	7 d	verunreinigt
c	MeCN	TBAI, Cs ₂ CO ₃	RT	5 d	verunreinigt
d	MeCN	TBAI, Cs ₂ CO ₃	1. 50 °C, 2. RT	1. 6 h, 2. 3 d	verunreinigt
e	MeCN	TBAI, Cs ₂ CO ₃	1. 90 °C, 2. RT	1. 24 h, 2. 3 d	18 %

Der Azpy-Trident-Ligand **4** konnte erfolgreich mittels hochauflösender Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Auch die Elementaranalyse, die in Tabelle 5.3 gezeigt ist, zeigt nur geringe Abweichungen (C: 0.47 %, H: 0.44 %, N: 0.22 %), sodass von einer hohen Reinheit ausgegangen werden kann.

Tabelle 5.3: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des Trident-Azpy-Liganden **4**.

C ₂₄ H ₂₂ N ₆	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	73.07	5.62	21.30
gefunden	72.60	6.06	21.08
Differenz	0.47	0.44	0.22

Das ¹H-NMR-Spektrum des Azpy-Trident-Liganden **4** ist in Abbildung 5.8 gezeigt, wobei die H-Atome anhand von Nummern den entsprechenden Signalen zugeordnet sind. Für die Zuordnung der Signale wurden zusätzlich das ¹³C-NMR- sowie DEPT-135-Spektrum und zweidimensionale Korrelationsspektren (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HSQC, ¹H,¹³C-HMBC) herangezogen. Zusätzlich zeigen auch die Integrale der Signale die Zugehörigkeit zur Azokomponente (Integral = 1) bzw. des tridentaten Grundgerüsts (Integral = 2). Insbesondere lassen sich die beiden Signale der CH₂-

Gruppen bei 3.79 ppm (*H*-7, Azokomponente) und 3.78 ppm (*H*-13, Trident-Grundgerüst) gut erkennen, die zur Verdeutlichung vergrößert im *Inset* in Abbildung 5.8 gezeigt sind. Im Vergleich zum Azochlorid **35** (CH_2 -Signal bei 4.92 ppm) und zum Amin **18** (CH_2 -Signal bei 3.62 ppm) sind diese beim Azpy-Trident-Liganden **4** deutlich verschoben, was zusätzlich für eine erfolgreiche Verknüpfung beider Komponenten spricht. Die zusätzlichen, deutlich kleineren Signale sind dem *cis*-Isomer zuzuordnen (vgl. Abschnitt 5.2.2.2), sodass insgesamt betrachtet zweifelsfrei von einem sauberen Liganden **4** ausgegangen werden kann.

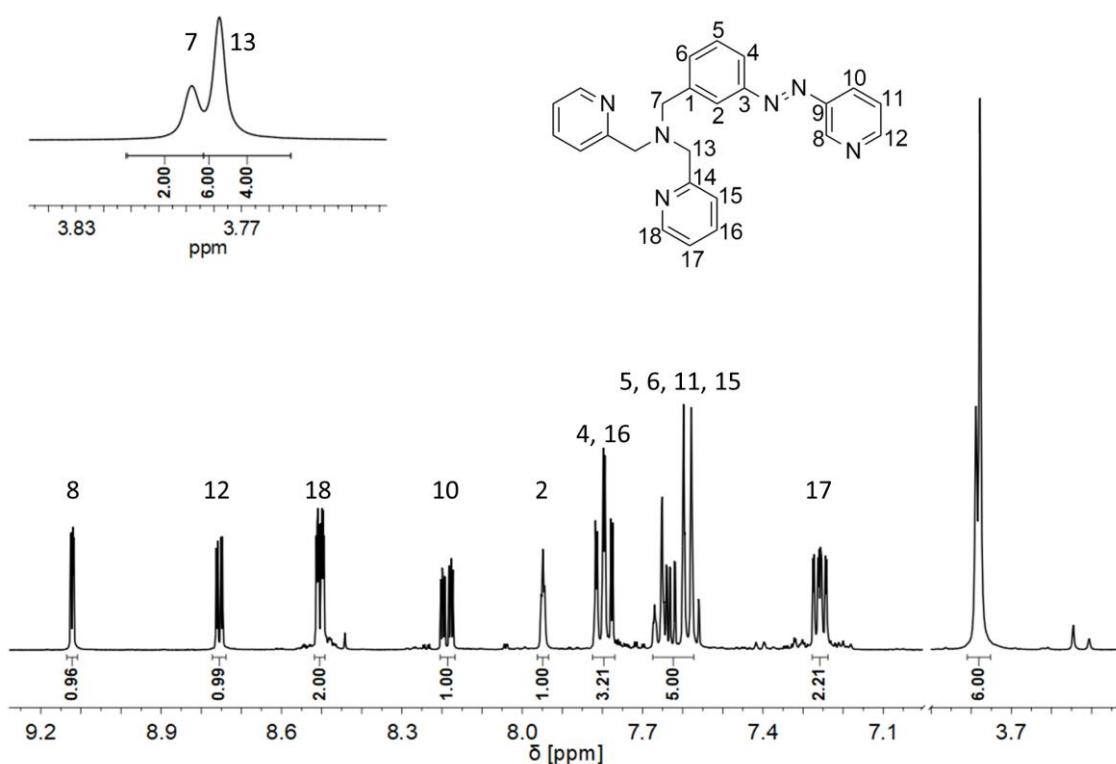


Abbildung 5.8: Gezeigt sind das ^1H -NMR-Spektrum in DMSO-d_6 des Azpy-Trident-Liganden **4** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale zu den H-Atomen. Zur Verdeutlichung sind die Signale von *H*-7 sowie *H*-13 vergrößert im *Inset* dargestellt.

Der Azoester **33** und der Azoalkohol **34** sind mittels UV/Vis- als auch NMR-Spektroskopie bezüglich ihrer photoschaltbaren Eigenschaften untersucht worden. Die Ergebnisse hierzu sind im Anhang in Abschnitt C in der Supporting Information zusammengefasst. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Azosäure **32** und der Instabilität des Azochlorids **35** sind diese beiden Systeme nicht hinsichtlich ihrer Photoschaltbarkeit untersucht worden. Die Untersuchungen und Ergebnisse der UV/Vis- und NMR-spektroskopischen Belichtungsexperimente des Azpy-Trident-Liganden **4** werden im Folgenden näher erläutert.

5.2.2 Untersuchung der Schaltbarkeit des Trident-Azpy-Liganden

Wie schon in Abschnitt 2.2.2 erläutert und in Abbildung 5.9 für den Azpy-Trident-Liganden **4** dargestellt, lassen sich Azoverbindungen durch Belichtung mit Licht verschiedener Wellenlängen zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer schalten. Die Rückisomerisierung zum thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer kann dabei auch thermisch erfolgen. Die benötigte Wellenlänge zur Belichtung hängt von den Wellenlängen der charakteristischen $\pi-\pi^*$ -Bande des *trans*-Isomers bzw. der $n-\pi^*$ -Bande des *cis*-Isomers ab. Für den *trans* \rightarrow *cis*-Übergang werden dabei üblicherweise Wellenlängen im Bereich von 250 nm bis 400 nm benötigt, während die für den *cis* \rightarrow *trans*-Übergang meistens bei 400 nm bis 500 nm liegen.^[65,66]

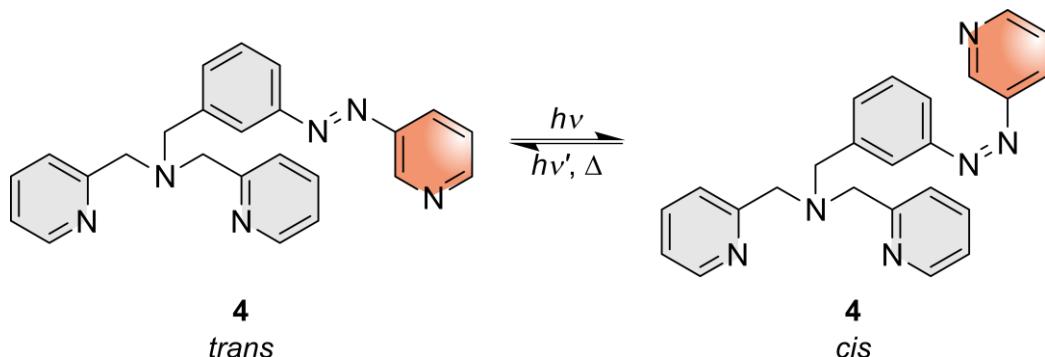


Abbildung 5.9: Gezeigt ist die lichtinduzierte Isomerisierung des Azpy-Trident-Liganden **4**: Links ist das *trans*-Isomer zu sehen, das durch Belichtung in das rechts abgebildete *cis*-Isomer überführt werden soll. Die Rückisomerisierung zum thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer erfolgt mit Licht einer anderen Wellenlänge oder thermisch.^[65,66]

Aufgrund der veränderten Struktur, die die *cis*-/*trans*-Isomerisierung der Azoverbindungen mit sich bringt, weisen diese Verbindungen auch unterschiedliche NMR- sowie UV/Vis-Spektren auf (vgl. Kapitel 2.2.2).^[65,66] Aus diesem Grund sind beide spektroskopischen Methoden geeignet, um die Photoschaltbarkeit einer Verbindung zu untersuchen. Insbesondere im Hinblick auf einen möglichen LD-CISSL-Komplex ist eine reversible Schaltung des Liganden **4** unabdinglich. Daher wurde der Azpy-Trident-Ligand **4** mithilfe von UV/Vis- und NMR-Belichtungsexperimenten untersucht, was im Folgenden vorgestellt werden soll.

Bereits KÜPRA YILDIZ konnte in ihrer Bachelorarbeit UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zu den Azoverbindungen **32 - 35** durchführen und auch den Azpy-Trident-Liganden **4** mittels UV/Vis- und NMR-Belichtungsexperimenten untersuchen.^[184] Die in der vorliegenden Arbeit vorhanden Ergebnisse sind alle von mir reproduziert und die Messungen in anderen Lösungsmitteln durchgeführt worden.

5.2.2.1 UV/Vis-Belichtungsexperiment des Azpy-Trident-Liganden

Für das UV/Vis-Belichtungsexperiment ist zunächst eine 0.051 mM Lösung des Trident-Azpy-Liganden **4** in DCM gemessen worden. Das zugehörige Anfangsspektrum ist in Abbildung 5.10 a) in schwarz (deckungsgleich mit dem blauen Spektrum) gezeigt. Es lassen sich die für Azoverbindungen charakteristische $\pi-\pi^*$ -Bande bei 319 nm ($12493 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie die $n-\pi^*$ -Bande bei 436 nm ($311 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) erkennen. Das dabei die $\pi-\pi^*$ -Bande deutlich intensiver als die $n-\pi^*$ -Bande vorliegt, passt sehr gut zum Vorliegen des thermodynamisch stabileren *trans*-Isomers. Anschließend wurde die Probe für zehn Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm belichtet, wobei mit dieser Wellenlänge in das Maximum der $\pi-\pi^*$ -Bande eingestrahlt und so ein *trans* → *cis*-Übergang induziert wird. Das erhaltene Spektrum ist in rot in Abbildung 5.10 a) dargestellt und zeigt eine deutliche Abnahme der $\pi-\pi^*$ -Bande und eine Zunahme der $n-\pi^*$ -Bande ($641 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dieses Spektrum passt sehr gut zum *cis*-Isomer von Azoverbindungen, wodurch die erfolgreiche *trans* → *cis*-Isomerisierung nachgewiesen werden konnte. Für die *cis* → *trans*-Rückisomerisierung ist für zehn Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm belichtet worden, was der Wellenlänge der $n-\pi^*$ -Bande entspricht. Das erhaltene blaue Spektrum in Abbildung 5.10 a) ist deckungsgleich zum Anfangsspektrum, sodass das *trans*-Isomer ohne Ausbeuteverlust zurückerhalten werden konnte. Es sind insgesamt fünf solcher Schaltzyklen (*trans* → *cis* → *trans*) durchgeführt und jeweils der prozentuale Anteil des *trans*-Isomers gegen die Zykluszahl aufgetragen worden, was in Abbildung 5.10 b) zu sehen ist. Für eine solche Auftragung wird allerdings angenommen, dass das erhaltene Absorptionsmaximum der $\pi-\pi^*$ -Bande 100 % und ein ϵ -Wert von $0 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 0 % des *trans*-Isomers entsprechen. Da die Absorptionsspektren der reinen *trans*- und der reinen *cis*-Spezies unbekannt sind, sind dies nur Annahmen und die erhaltenen prozentualen Anteile des *trans*-Isomers nicht als absolut anzusehen. Dennoch lässt sich anhand dieser Auftragung deutlich die Reversibilität der Photoschaltbarkeit ohne Ermüdungserscheinung erkennen, was einen solchen photoschaltbaren Liganden sehr gut geeignet für ein potentielles LD-CISSL-System macht.

Da bei einem LD-CISSL-System beide Isomere und somit beide Spinzustände hinreichend stabil sein sollten, sollte auch die thermische Relaxation des Azpy-Trident-Liganden **4** untersucht werden. Die dazu durchgeführte Relaxationsmessung ist in Abbildung 5.10 c) dargestellt, wobei das Anfangsspektrum in schwarz gezeigt ist und dem letzten *trans*-Spektrum des fünften Belichtungszyklus entspricht (vgl. Abbildung 5.10 a) und b)). Zunächst wurde dann mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm für zehn Minuten belichtet, um erneut das *cis*-Isomer zu erhalten; das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 5.10 c) in rot abgebildet. Anschließend wurde die Probe im Dunkeln im UV/Vis-Gerät stehen gelassen und für jede Stunde über einen Zeitraum von

14 Stunden ein Spektrum gemessen. Dabei sollte sich das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer zurückbilden, was mit einer Zunahme der $\pi\text{-}\pi^*$ - und Abnahme der $n\text{-}\pi^*$ -Bande einhergehen sollte. Die erhaltenen Spektren sind in Abbildung 5.10 c) in grau dargestellt, wobei deutlich wird, dass sich die $n\text{-}\pi^*$ -Bande noch gar nicht verändert und die Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande nur wenig zunimmt. Dies spricht generell für eine sehr langsame thermische Rückisomerisierung und somit für ein stabiles *cis*-Isomer.

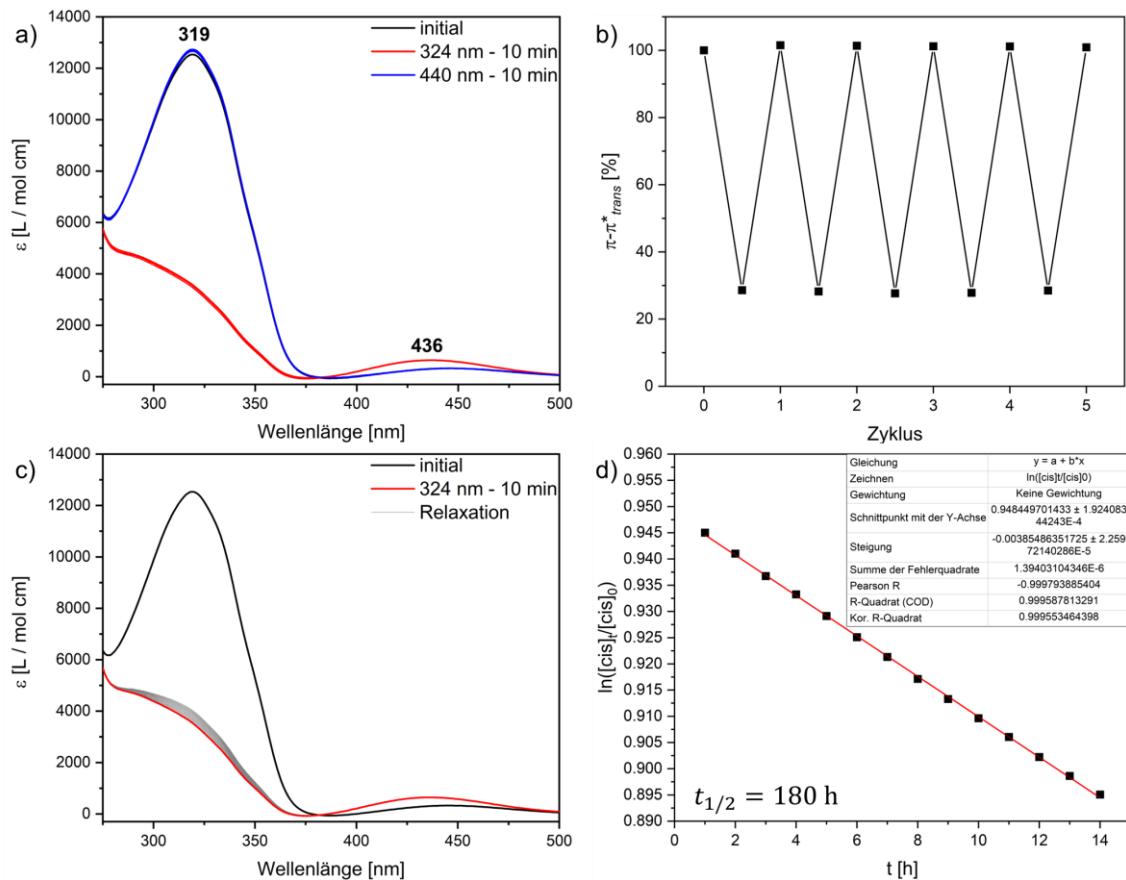


Abbildung 5.10: UV/Vis-Untersuchung des Azpy-Trident-Liganden **4** in DCM mit $c = 0.051 \text{ mM}$. a) zeigt das Belichtungsexperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 14 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

Um eine genauere Aussage über die Stabilität des *cis*-Isomers treffen zu können, sollte die Halbwertszeit für die *cis* \rightarrow *trans*-Rückisomerisierung bestimmt werden. Dafür wurde, wie in Abbildung 5.10 d) gezeigt, eine logarithmische Auftragung der Veränderung des *cis*-Isomer-Anteils gegen die Zeit t vorgenommen und eine Ausgleichsgerade mit der Geschwindigkeitskonstante k als Steigung bestimmt.^[195] Dabei entspricht $[cis]_t$ dem *cis*-Isomer-Anteil zum Zeitpunkt t und $[cis]_0$ dem *cis*-Isomer-Anteil zum Zeitpunkt 0. Für die Bestimmung des *cis*-Isomer-Anteils wurde das Absorptionsmaximum der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande des roten Spektrums

($[cis]_0$) bzw. der grauen Spektren ($[cis]_t$) im Verhältnis zum Absorptionsmaximum der $\pi-\pi^*$ -Bande des schwarzen Spektrums (*trans*-Isomer) betrachtet. Unter Zuhilfenahme der Gleichung (7) konnte schließlich eine Halbwertszeit von 180 h ermittelt werden:

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (7)$$

mit t = Zeit und k = Steigung^[195]

Insgesamt betrachtet konnte mittels der UV/Vis-Spektroskopie erfolgreich die reversible Photoschaltbarkeit des Azpy-Trident-Liganden **4** nachgewiesen werden. Nachteilig an dieser Methode ist allerdings, dass die Spektren des reinen *trans*- bzw. des reinen *cis*-Isomers unbekannt sind und so zu keinem Zeitpunkt der exakte Anteil des *trans*- bzw. *cis*-Isomers bestimmt werden kann. Möglich ist dies hingegen bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung der Photoschaltbarkeit, worauf im Folgenden näher eingegangen wird.

5.2.2.2 NMR-Belichtungsexperiment des Azpy-Trident-Liganden

Für das NMR-Belichtungsexperiment ist zunächst ein ^1H -NMR-Spektrum einer 40.56 M Lösung des Azpy-Trident-Liganden **4** in DMSO-d₆ aufgenommen worden. Dieses Initialspektrum ist in Abbildung 5.11 unten in schwarz gezeigt. Anhand des Intensitätsverhältnis der größeren Signale, die dem thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer zugeordnet werden können, zu den kleineren Signalen des *cis*-Isomers konnte der prozentuale Anteil beider Isomere bestimmt werden; bei der Initialmessung liegen so 77 % *trans*- und 23 % *cis*-Isomer vor.

Bei dem NMR-Belichtungsexperiment konnte nicht dieselbe Lampe mit einer Wellenlänge von 324 nm wie bei dem UV/Vis-Experiment verwendet werden, da diese Lampe eine zu geringe Strahlungsleistung für die deutlich höhere Konzentration der Probenlösung, die bei einer NMR-Messung nötig ist, aufweist. Eine ausreichende Strahlungsleistung konnte lediglich bei einer Lampe, bestehend aus 12 LED's mit einer Wellenlänge von 365 nm, erreicht werden. Zusätzlich musste auch die Belichtungszeit auf 30 Minuten anstatt der zehn Minuten beim UV/Vis-Experiment erhöht werden. So wurde anschließend mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 30 Minuten belichtet, um vom *trans*- zum *cis*-Isomer zu schalten. Das dabei erhaltene Spektrum ist in Abbildung 5.11 in der Mitte in rot zu sehen, wobei deutlich eine Abnahme der *trans*- und eine Zunahme der *cis*-Isomer-Signale zu erkennen ist. Dennoch konnten lediglich 56 % des *cis*-Isomers generiert werden, wodurch noch 44 % *trans*-Isomer vorhanden sind. Abschließend wurde durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm für 30 Minuten die *cis* → *trans*-

Rückisomerisierung induziert. Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 5.11 oben in blau dargestellt, wobei hier 82 % des *trans*- und 18 % des *cis*-Isomers bestimmt werden konnten. Somit konnte sogar ein höherer Anteil des *trans*-Isomers verglichen zum Anfangsspektrum generiert werden.

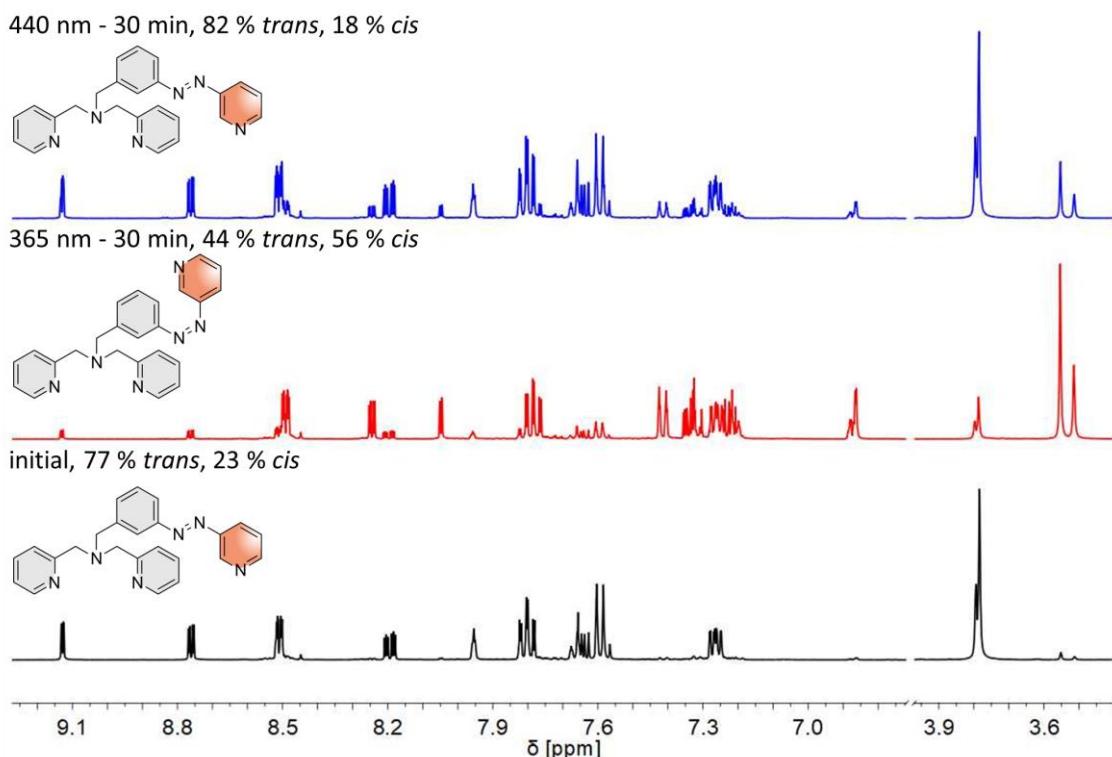


Abbildung 5.11: ¹H-NMR-Schalteperiment des Azpy-Trident-Liganden **4** mit $c = 40.56 \text{ M}$ in DMSO-d_6 : Das Initialspektrum ist unten in schwarz, das Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 min in der Mitte in rot und das Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 min oben in blau gezeigt.

Insgesamt betrachtet konnte auch mittels des NMR-spektroskopischen Belichtungsexperiments erfolgreich eine reversible Photoschaltbarkeit des Azpy-Trident-Liganden **4** nachgewiesen werden. Durch die höheren Konzentrationen, die generell bei NMR-Messungen notwendig sind, musste allerdings eine leistungsstärkere Lampe mit einer anderen Wellenlänge verwendet werden, die nicht der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der π - π^* -Bande entspricht. Wahrscheinlich hätte mit einer Wellenlänge, die näher am Absorptionsmaximum der π - π^* -Bande liegt, eine noch bessere Schalteffizienz erzielt werden können. Dennoch konnte mit dem Azpy-Trident-Liganden **4** ein neuer photoschaltbarer Ligand entwickelt werden, der sich reversibel zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer schalten lässt und vielversprechend für ein LD-CISSL-System ist. Als nächstes sollte entsprechend der Azpy-Trident-Ligand **4** komplexiert werden und versucht werden, ein Eisen(II)-LD-CISSL-System zu entwickeln.

5.3 Fe(II)-LD-CISSL-System mit 2,2'-Bipyridin als bidentater Coligand

Parallel zu den Arbeiten am Modellsystem **6** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentater Coligand wurde versucht den analogen LD-CISSL-Komplex **23** mit dem photoschaltbaren Azpy-Trident-Liganden **4** zu generieren. Gemäß Abbildung 5.12 links sollte der Bipy-Komplex **23** als *trans*-Isomer fünffach-koordiniert als paramagnetischer HS-Komplex vorliegen. Durch Belichtung sollte der photoschaltbare Ligand in das *cis*-Isomer übergehen, die sechste Koordinationsstelle durch Bindung des Azopyridins besetzt und so der rechts gezeigte oktaedrische LS-Komplex erhalten werden.

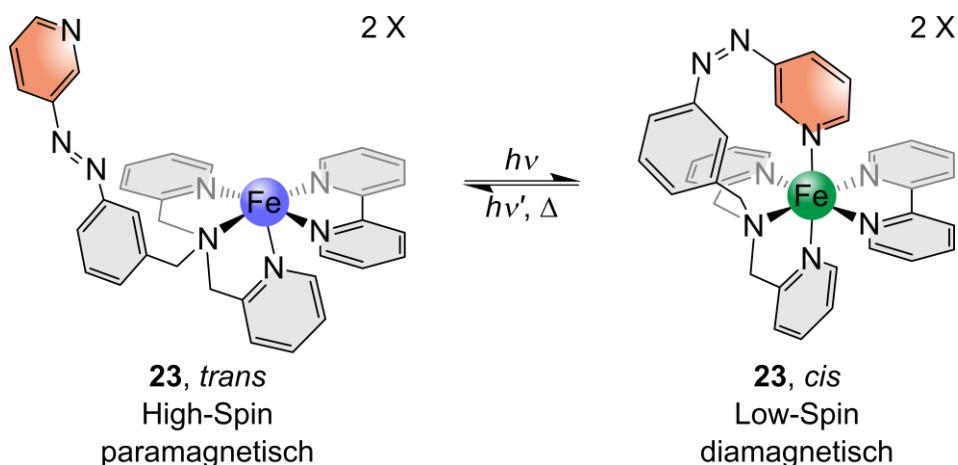


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung des LD-CISSL-Effekts des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **23**: Links liegt das *trans*-Isomer als quadratisch-pyramidaler HS-Komplex vor. Durch Belichtung soll das rechts gezeigte *cis*-Isomer als oktaedrischer LS-Komplex erhalten werden. Durch Bestrahlung mit Licht einer anderen Wellenlänge oder thermischer Relaxation kann wieder das *trans*-Isomer gebildet werden. Die blaue Kugel repräsentiert den HS- und die grüne Kugel den LS-Zustand.

Zum Zeitpunkt der nachfolgend beschriebenen Synthese ist bereits bekannt gewesen, dass sich der analoge Modellkomplex **6** nicht mit den schwach-koordinierenden Gegenionen Perchlorat oder Triflat isolieren lässt. Ebenfalls bestand bereits Kenntnis darüber, dass der Einsatz von Chlorid als Gegenion dazu führt, dass wahrscheinlich das Chlorid die sechste Koordinationsstelle besetzt und dadurch kein CISSL-Effekt möglich ist (vgl. Kapitel 4.1). Allerdings ist zum Zeitpunkt dieser Synthese parallel versucht worden, den Modellkomplex **6** ausgehend von Eisen(II)chlorid und anschließendem Umsalzen mit Natriumtetraphenylborat zu erhalten (vgl. Kapitel 4.1.3.5). Dabei war noch nicht bekannt, dass auch dies beim Modellkomplex **6** nicht zum Erfolg führte und weiterhin Chlorid in der Probe vorhanden war. Somit ist zeitgleich versucht worden, auch den LD-CISSL-Ziel-Komplex **23** mit BPh_4^- als Gegenion zu erhalten. Dazu wurde gemäß der Abbildung 5.13 vorgegangen und zunächst in einem ersten Schritt der Azpy-Trident-Ligand **4** in abs. Methanol gelöst und 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Dadurch sollte der Ligand **4** in das *cis*-Isomer übergehen und so die Koordination aufgrund des Chelat-Effekts erleichtert werden. Daraufhin erfolgte die Zugabe zu Eisen(II)chlorid, gelöst in

abs. Methanol und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur für zwei Tage. Damit die Rückisomerisierung des Liganden zum *trans*-Isomer verlangsamt wird, wurde der Reaktionskolben mit Alufolie verdeckt, sodass die Reaktion im Dunkeln stattfinden konnte. Im letzten Reaktionsschritt ist mit einer Lösung von Natriumtetraphenylborat in abs. Methanol und direkt daran anschließend mit einer Lösung von 2,2'-Bipyridin (**7**) in abs. Methanol versetzt worden. Dabei fiel sofort ein roter Feststoff aus, wahrscheinlich homoleptischer Bipyridin-Komplex, der von der Reaktionslösung abgetrennt und diese für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurde der Reaktionsansatz für drei Tage in der Kälte gelagert, wobei ein orange-brauner Feststoff erhalten werden konnte.

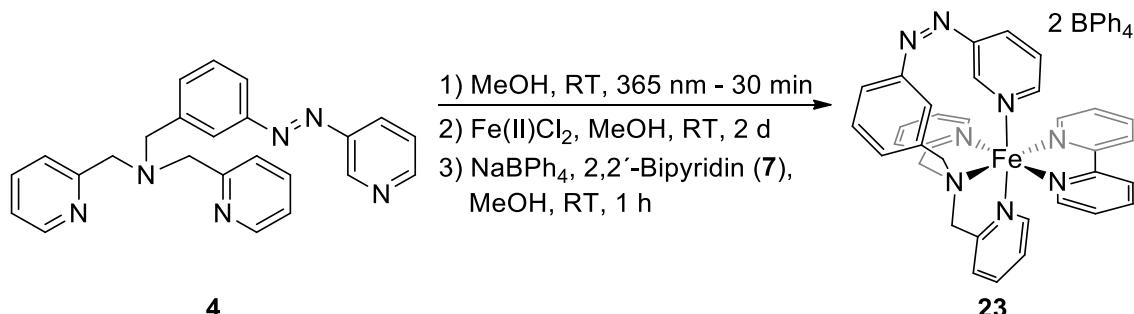


Abbildung 5.13: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **23** mit BPh_4^- als Gegenion: Als Erstes wurde der Azpy-Trident-Ligand **4** in abs. Methanol für 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet und im zweiten Schritt zu Eisen(II)chlorid in abs. MeOH gegeben. Im dritten Reaktionsschritt wurde mit NaBPh_4 und 2,2'-Bipyridin (**7**) versetzt.

Massenspektrometrisch konnte der gewünschte Komplex **23** nicht nachgewiesen werden, auch nicht mit Chlorid koordinierend. Die erhaltenen Werte der Elementar- und Chlorid-Analyse, die in Tabelle 5.4 zusammengefasst sind, deuten allerdings darauf hin, dass ähnlich wie beim Modellsystem **6** weiterhin Chlorid vorhanden ist und dieses auch koordinieren könnte. So weisen die gemessenen Werte hohe Abweichungen zu den berechneten Werten des Komplexes **23** ohne Chlorid und mit zwei BPh_4^- -Gegenionen auf (C: 5.85 %, H: 0.01 %, N: 0.43 %, Cl: 3.38 %). Im Gegensatz dazu passen die Werte gut zu den theoretischen Werten des Komplexes **23** mit Cl^- und BPh_4^- als Gegenionen (C: 0.78 %, H: 0.44 %, N: 2.23 %, Cl: 0.31 %). Da allerdings auch hier Abweichungen, insbesondere beim Stickstoffwert vorliegen, kann nicht von einer reinen Komplexspezies ausgegangen werden.

Tabelle 5.4: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS- sowie Chloridanalyse des bipy-Komplexes **23** mit zwei BPh_4^- als Gegenionen (oben) und Cl^- sowie BPh_4^- als Gegenionen (unten).

$\text{C}_{82}\text{H}_{70}\text{B}_2\text{FeN}_8$	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
berechnet	79.11	5.67	9.00	0
gefunden	73.26	5.68	9.43	3.38
Differenz	5.85	0.01	0.43	3.38
$\text{C}_{58}\text{H}_{50}\text{BClFeN}_8$	C [%]	H [%]	N [%]	Cl [%]
berechnet	72.48	5.24	11.66	3.69
gefunden	73.26	5.68	9.43	3.38
Differenz	0.78	0.44	2.23	0.31

Zusätzlich wurde der Komplex mittels IR-Spektroskopie untersucht, was in Abbildung 5.14 gezeigt ist. Das IR-Spektrum des bipy-Komplexes **23** ist in blau, das des Azpy-Trident-Liganden **4** in schwarz und zum Vergleich das des bipy-CISSL-Komplexes **6** (vgl. Kapitel 4.1.3.3) in rot dargestellt. Ähnlich zum Trident-Liganden **3**, weist auch der Azpy-Trident-Ligand **4** charakteristische Doppelbanden (1605 cm^{-1} , 1578 cm^{-1} und 1480 cm^{-1} , 1467 cm^{-1} sowie 1445 cm^{-1} , 1428 cm^{-1}) auf, die hier noch deutlicher aufspalten. Diese Doppelbanden der C=C- sowie C=N-Valenzschwingungen lassen sich ebenfalls mit demselben Aufspaltungsmuster beim bipy-LD-CISSL-Komplex **23** wiederfinden. Zusätzlich weist der Azpy-Trident-Ligand **4** starke Banden von C-H-Deformationsschwingungen mono- und disubstituierter Aromaten bei 766 cm^{-1} , 733 cm^{-1} , 705 cm^{-1} sowie 612 cm^{-1} auf, die ebenfalls beim Komplex **23** im blauen Spektrum zu erkennen sind. Im Vergleich zum Modellkomplex **6** lässt sich auch beim Komplex **23** eine Bande bei 816 cm^{-1} beobachten, die C-H-Deformationsschwingungen im 2,2'-Bipyridin (**7**) zugeordnet werden kann. Da der Komplex **23** paramagnetisch ist, konnte die NMR-Spektroskopie nicht als weitere Analytikmethode herangezogen werden.

Insgesamt betrachtet konnte der Komplex **23** mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentater Coligand nicht zweifelsfrei nachgewiesen werden. Aufgrund von noch vorhandenem Chlorid in der Probe ist es sehr wahrscheinlich, dass der Komplex **23** mit Chlorid koordinierend vorliegt. Allerdings kann auch in diesem Fall nicht von einer sauberer Probe ausgegangen werden. Da der Komplex nicht rein erhalten und parallel beim analogen Modellsystem **6** kein CISSL-Effekt nachgewiesen werden konnte, ist der Komplex **23** nicht hinsichtlich eines LD-CISSL-Systems untersucht worden. Es sind keine weiteren Syntheseversuche unternommen worden, um einen LD-CISSL-Komplex mit 2,2'-Bipyridin (**7**) als Coliganden zu erhalten.

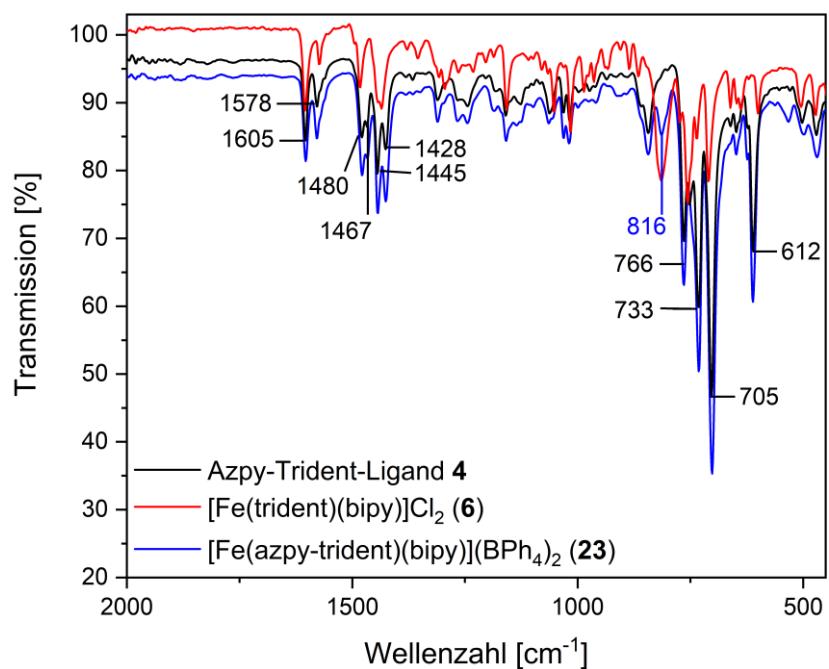


Abbildung 5.14: Gezeigt sind die IR-Spektren des Azpy-Trident-Liganden **4** (schwarz), des bipy-CISSL-Komplexes **6** mit Chlorid als Gegenion (rot) und des Ziel-LD-CISSL-Komplexes **23** mit BPh₄⁻ als Gegenion (blau).

5.4 Fe(II)-LD-CISSL-System mit Acetylacetonat als bidentater Coligand

Gemäß Abbildung 5.15 wurde als nächstes versucht, ein Eisen(II)-LD-CISSL-System mit acac **9** als bidentaten Coliganden zu generieren. Der Komplex **24** liegt dabei als *trans*-Isomer im HS-Zustand vor und soll durch Belichtung in das *cis*-Isomer und damit in den rechts gezeigten LS-Komplex übergehen. Die Rückisomerisierung erfolgt mittels Bestrahlung mit Licht einer anderen Wellenlänge oder durch thermische Relaxation.

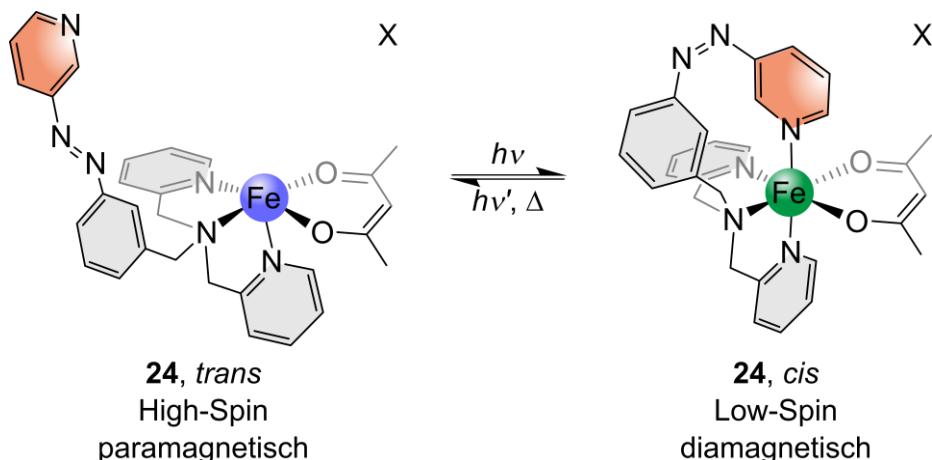


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung des LD-CISSL-Effekts des acac-Komplexes **24**: Links liegt das *trans*-Isomer als quadratisch-pyramidaler HS-Komplex vor. Durch Belichtung soll das rechts gezeigte *cis*-Isomer als oktaedrischer LS-Komplex erhalten werden. Durch Bestrahlung mit Licht einer anderen Wellenlänge oder thermischer Relaxation kann wieder das *trans*-Isomer gebildet werden. Die blaue Kugel repräsentiert den HS- und die grüne Kugel den LS-Zustand.

Die Arbeiten am acac-LD-CISSL-Komplex **24** erfolgten parallel zum analogen Modellsystem **8**, sodass zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt war, dass der Modellkomplex **8** synthetisch nicht zugänglich war und entsprechend keine Voruntersuchungen hinsichtlich eines möglichen CISSL-Effekts durchgeführt werden konnten. Dennoch konnte der acac-LD-CISSL-Komplex **24** erhalten werden; die Synthese und Untersuchungen zur Spinschaltung in Lösung sollen im Folgenden näher erläutert werden.

5.4.1 Synthese des Fe(II)-LD-CISSL-Systems mit acac als bidentater Coligand

Für die Darstellung des acac-LD-CISSL-Komplexes **24** ist, wie in Abbildung 5.16 dargestellt, vorgegangen worden. Wie schon beim bipy-Komplex **23** ist hier ebenfalls zunächst der Azpy-Trident-Ligand **4** in abs. Methanol gelöst und für 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet worden, um das *cis*-Isomer zu erhalten und die Koordination aufgrund des Chelat-Effekts zu fördern. Anschließend ist die Ligand-Lösung zu einer Lösung von Eisen(II)perchlorat-Hydrat in abs. Methanol gegeben und auch hier der Reaktionskolben mit Alufolie verdeckt worden, damit die Reaktion im Dunkeln ablaufen kann und die thermische Relaxation des Liganden **4** zum *trans*-Isomer verzögert wird. Nachdem der Reaktionsansatz für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, ist schließlich eine Kaliumacetylacetonat-Lösung in abs. Methanol zugegeben worden, die, wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben, *in situ* hergestellt wurde. Nachdem für weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde ca. die Hälfte des Volumens im Vakuum entfernt, mit abs. *n*-Hexan überschichtet und sieben Tage in der Kälte gelagert. Der ausgefallene beige Feststoff konnte isoliert und der gewünschte Komplex **24** mittels Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

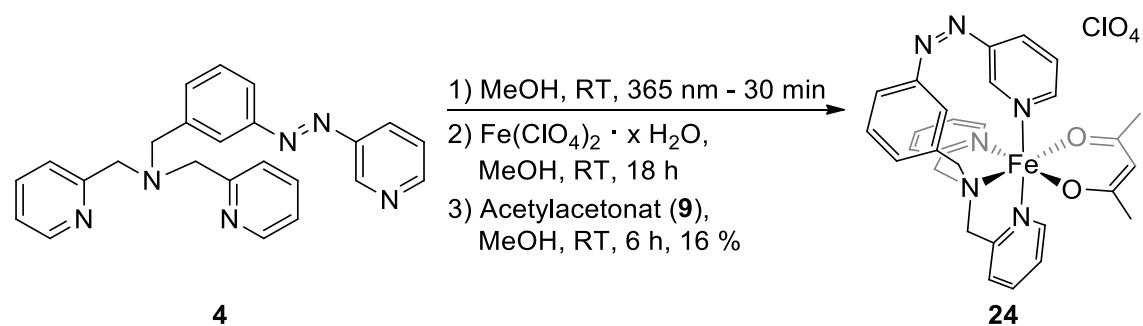


Abbildung 5.16: Syntheseschema zur Darstellung des Ziel-Komplexes **24** mit ClO_4^- als Gegenion: Als Erstes wurde der Azpy-Trident-Ligand **4** in abs. Methanol für 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet und im zweiten Schritt zu Eisen(II)perchlorat-Hydrat in abs. MeOH gegeben. Im dritten Reaktionsschritt wurde mit Acetylacetonat (**9**) versetzt.

Neben dem Molekùlpeak konnte auch der Komplex ohne den bidentaten Coliganden acac 9 sowie der freie Azpy-Trident-Ligand **4** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Dabei ist unklar, ob diese als Verunreinigung in der Probe vorlagen oder als Fragmente während der Messung entstanden sind. Zusätzlich ist auch eine Elementaranalyse gemessen worden, deren Ergebnisse in Tabelle 5.5 zusammengefasst sind. Mit 1.34 % für den Kohlenstoff-, 0.04 % für den Wasserstoff- und 0.32 % für den Stickstoffwert liegen nur geringe Abweichungen der gemessenen zu den berechneten Werten vor. Würden die Fragmente, die in dem Massenspektrum gefunden worden, als Verunreinigung vorliegen, wären größere Abweichungen in der Elementaranalyse zu erwarten gewesen.

Tabelle 5.5: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des acac-Komplexes **24** mit ClO_4^- als Gegenion.

$\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{ClFeN}_6\text{O}_6$	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	53.68	4.50	12.95
gefunden	52.34	4.46	12.63
Differenz	1.34	0.04	0.32

Um eine genauere Aussage über die Reinheit des Komplexes treffen zu können, wäre weitere Analytik notwendig gewesen. Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens des Komplexes **24** konnte die NMR-Spektroskopie allerdings nicht genutzt werden. Da insgesamt auch nur 13 mg Produkt erhalten worden sind, ist auch kein IR-Spektrum mehr aufgenommen worden. Stattdessen sollte dieser Komplexansatz genutzt werden, um erste Versuche hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung vorzunehmen. Dazu ist der Komplex **24** sowohl UV/Vis- als auch NMR-spektroskopisch untersucht worden, was im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

5.4.2 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung

In dieser Arbeit konnte schon erfolgreich anhand des Trident-Azpy-Liganden **4** demonstriert werden, wie sich UV/Vis- als auch NMR-Spektren durch die *cis-/trans*-Isomerisierung der Azoverbindung verändern und sich so die Photoschaltbarkeit untersuchen lässt (vgl. Kapitel 5.2.2). Auch konnte schon anhand des bmik-CISSL-Systems **14** die koordinations-induzierte Spinschaltung mittels UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Bei einem LD-CISSL-System lassen sich alle bisherigen Beobachtungen vereinen; so kann die UV/Vis-Spektroskopie vor allem dafür genutzt werden, die *cis-/trans*-Isomerisierung der photoschaltbaren Einheit durch Veränderung der prägnanten $\pi-\pi^*$ - bzw. $n-\pi^*$ -Bande zu beobachten. Die magnetische Änderung, die ein Spinübergang vom HS- zum LS-Zustand bei Eisen(II)-Systemen mit sich bringt, kann wiederum mittels der magnetischen Suszeptibilitätsmessung nach EVANS verfolgt werden. Entsprechend wurde der acac-Komplex **24**, wie nachfolgend beschrieben, mit beiden Methoden hinsichtlich eines möglichen LD-CISSL-Effekts untersucht.

5.4.2.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts

Für die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung der Photoschaltbarkeit und einer möglichen Spinschaltung ist eine 0.016 mM Lösung des acac-Komplexes **24** in Dichlormethan untersucht worden, was in Abbildung 5.17 dargestellt ist. Es wurde zunächst ein Initialspektrum aufgenommen, in dem neben der charakteristischen $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande bei 317 nm ($45035 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $n\text{-}\pi^*$ -Bande bei 410 nm ($4083 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zwei Schultern bei 331 nm sowie 349 nm zu erkennen sind. Letztere passen sehr gut zu MLCT-Übergängen, wie sie schon bei den Modellsystemen aus Kapitel 4 zu beobachten waren. Die Schultern sowie allgemein die erhöhten Extinktionskoeffizienten im Vergleich zum freien Liganden **4** (vgl. Abschnitt 5.2.2.1) sprechen dafür, dass die charakteristischen Azobanden die MLCT-Banden des Komplexes überdecken. Als nächstes wurde die Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 15 Minuten belichtet, wodurch das *cis*-Isomer erhalten werden sollte. Dadurch sollte die Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande ab- und die der $n\text{-}\pi^*$ -Bande zunehmen. Zusätzlich soll gemäß Abbildung 5.17 die *cis*-/*trans*-Isomerisierung zu einer Koordination des Azopyridins führen. Zum einen sollte diese strukturelle Änderung zu einem veränderten Spektrum führen, wobei bei pyridinhaltigen Eisen(II)-Komplexen insbesondere im Bereich von ca. 400 nm die Lage und Intensität von MLCT-Banden vom Pyridingehalt des Systems abhängt.^[175] Zum anderen sollte die Koordination des Azopyridins im Fall eines LD-CISSL-Effekts zu einem Spinübergang vom HS- zum LS-Zustand führen, was sich ebenfalls durch intensivere und verschobene MLCT-Banden nachweisen lassen sollte.

Das Spektrum nach der ersten Belichtung mit 365 nm ist in Abbildung 5.17 in rot mit durchgezogener Linie gezeigt. Im Vergleich zum Initialspektrum hat die Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande bei 317 nm deutlich an Intensität verloren ($20633 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), gleichzeitig ist allerdings bei 410 nm kein Anstieg der $n\text{-}\pi^*$ -Bande zu erkennen. Stattdessen zeichnet sich bei 379 nm ($6696 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eine zusätzliche Bande ab, die für die Koordination des Azopyridins sprechend könnte.^[175] Ob das Azopyridin tatsächlich in Folge der Isomerisierung koordiniert und ob dabei eine Spinzustandsänderung induziert wird, lässt sich anhand des UV/Vis-Spektrums allerdings nicht genau erkennen. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm für 15 Minuten wurde zurück zum *trans*-Isomer geschaltet und das erhaltene Spektrum in blau mit durchgezogener Linie in Abbildung 5.17 dargestellt. Wie zu erkennen, konnte die Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande des Initialspektrums (schwarzes Spektrum) nicht erreicht werden. Zusätzlich ist bei der Bande bei 379 nm zu sehen, dass sich diese nicht zurückbildet bzw. sogar leicht an Intensität zuzunehmen scheint. Sollte diese Bande durch die Koordination des Azopyridins entstanden sein, könnte der Erhalt dieser Bande dafür sprechen, dass das Azopyridin nicht mehr

dekoordiniert. Darauf deutet ebenfalls die geringe Rückbildung der $\pi-\pi^*$ -Bande hin. Es wurde anschließend durch Belichtung noch zweimal zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer geschaltet, wobei die Spektren des zweiten Belichtungszyklus mit gestrichelten Linien und die des dritten Belichtungszyklus mit gepunkteten Linien dargestellt sind (jeweils rot für die Belichtung mit 365 nm für 15 min und blau für die Belichtung mit 440 nm für 15 min). Insgesamt betrachtet wird dabei deutlich, dass die $\pi-\pi^*$ -Bande mit jedem Zyklus durch Belichtung vom *trans*- zum *cis*-Isomer (rote Spektren, 317 nm) weiter abnimmt. Auch die $\pi-\pi^*$ -Bande des Initialspektrums kann durch Belichtung vom *cis*- zum *trans*-Isomer (blaue Spektren, 317 nm) immer weniger zurückerhalten werden. Allein die Betrachtung der Veränderung der $\pi-\pi^*$ -Bande bei 317 nm lässt auf dem ersten Blick vermuten, dass das Azopyridin irreversibel koordinieren könnte. Allerdings zeigen die Spektren im Bereich von 350 nm bis 425 nm (Inset in Abbildung 5.17) ein Verschwinden der Bande bei 379 nm bzw. ein Verbreitern des ganzen Bereichs ohne definierte Banden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass der Komplex **24** während des Belichtungsexperiments kaputt geht. Mittels der UV/Vis-Spektroskopie lässt sich allerdings nicht genauer erkennen, was zu den veränderten Absorptionsbanden führt. Auch lässt sich nicht sagen, ob ein Spinzustandswechsel stattfindet, weshalb als Nächstes Suszeptibilitäts-Messungen nach EVANS durchgeführt worden sind.

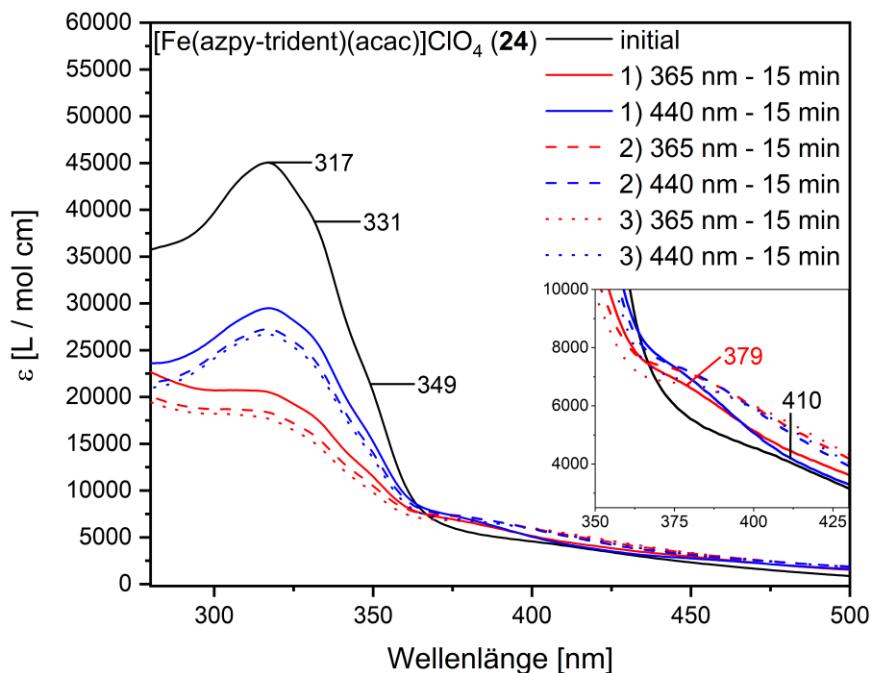


Abbildung 5.17: UV/Vis-Belichtungsexperiment des acac-LD-CISSL-Komplexes **24** in DCM mit $c = 0.016 \text{ mM}$: Das Initialspektrum ist in schwarz, die Spektren nach Belichtung mit 365 nm für 15 min in rot und die Spektren nach Belichtung mit 440 nm für 15 min in blau dargestellt.

5.4.2.2 EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts

Um weitere Erkenntnisse zu dem Schaltverhalten des acac-Komplexes **24** zu erhalten, sollte eine EVANS-NMR-Untersuchung durchgeführt werden. Zu diesem Zeitpunkt sind die in Kapitel 4.1.4.2 erläuterten Luftprobleme bei den EVANS-Messungen noch nicht bekannt gewesen, weshalb bei den unten gezeigten Spektren das äußere Röhrchen das Referenz- und das innere Röhrchen das Probenröhrchen gewesen ist. Aus diesem Grund ist in diesem Fall das Referenz-TMS-Signal das größere Signal, während das Proben-TMS-Signal das kleinere Signal ist.

Für die Durchführung der Messung ist der acac-Komplex **24** mit einer Lösung von 0.0010 g/mL in deuterierten Dichlormethan gelöst und zunächst ein Initialspektrum aufgenommen worden, das in Abbildung 5.18 unten in schwarz gezeigt ist. Bei dieser Messung konnte ein TMS-Shift von 8.91 Hz erhalten werden, was mit den Gleichungen (3)-(5) aus Kapitel 4.1.4.2 (Seite 49) einen Wert für μ_{eff} von 3.16 ± 0.02 B.M. ergibt. Für die Berechnung wurde die diamagnetische Korrektur $\chi_{g,dia}$ mithilfe der Pascal-Konstanten berechnet und dabei ein Wert von $-5.1913 \cdot 10^{-7}$ cm³/g erhalten.^[179] Der erhaltene Wert des magnetischen Moments zeigt, dass auf jeden Fall eine paramagnetische Spezies vorhanden sein muss, da im Fall einer diamagnetischen Probe ein Wert von 0 B.M. zu erwarten ist. Allerdings weisen rein paramagnetische Eisen(II)-Systeme typischerweise Werte von 4.9 B.M. oder höher auf, weshalb hier nicht von einer rein paramagnetischen Probe ausgegangen werden kann.^[151] Möglicherweise lagen bereits bei der Initialmessung oktaedrische Komplexe in Lösung vor, d.h., dass zum Teil bereits Azopyridin koordinierte und daher kein rein paramagnetischer Wert erhalten wurde. Da später bekannt geworden ist, dass auch Sauerstoff in der Probe für verfälschte, kleinere Werte des magnetischen Moments sorgen kann, muss an dieser Stelle auch erwähnt werden, dass dieser niedrige Wert von Sauerstoff im Referenzröhrchen stammen könnte. Nach Kenntnisnahme der Luftprobleme konnte diese Messung allerdings nicht mehr wiederholt werden, da vom acac-Komplex **24** keine Probe mehr vorhanden ist.

Anschließend ist die Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 30 Minuten belichtet und ein NMR-Spektrum aufgenommen worden, das in Abbildung 5.18 in der Mitte in rot dargestellt ist. Mit dieser Wellenlänge wird vom *trans*- zum *cis*-Isomer geschaltet, wodurch das Azopyridin koordinieren und der diamagnetische LS-Komplex von **24** erhalten werden sollte (vgl. Abbildung 5.15). Mit einem TMS-Shift von 21.42 Hz konnte allerdings ein Wert für μ_{eff} von 4.55 ± 0.02 B.M. bestimmt werden, was eher für eine rein paramagnetische Probe spricht. Im Anschluss daran ist mit einer Wellenlänge von 440 nm für 30 Minuten belichtet worden, wodurch die *cis* → *trans*-Rückisomerisierung induziert werden sollte. Das dazugehörige Spektrum ist in Abbildung 5.18 oben in blau gezeigt und mit einem TMS-Shift von 21.01 Hz konnte ein Wert für μ_{eff} von

4.51 ± 0.02 B.M. erhalten werden. Damit konnte der vorherige Wert reproduziert und durch die Belichtung keine weitere Veränderung hervorgerufen werden.

Bei der UV/Vis-Messung (Abschnitt 5.4.2.1) ließ eine zusätzliche Bande zunächst vermuten, dass eine Belichtung vom *trans*- zum *cis*-Isomer zu einer zusätzlichen Koordination führt. Dabei wäre eigentlich zu erwarten gewesen, dass dies mit einem Spinübergang vom HS- zum LS-Zustand führt und die Probe entsprechend diamagnetischer wird. Allerdings zeigt die EVANS-NMR-Messung, dass nach Belichtung mit 365 nm (*trans* \rightarrow *cis*, schwarzes Spektrum \rightarrow rotes Spektrum, Abbildung 5.18) die Probe paramagnetischer wird. Dies steht im Widerspruch zu einer Koordination des Azopyridins und einem dadurch induzierten Spinzustandswechsel. Die Ergebnisse der UV/Vis-Messung (vgl. Abschnitt 5.4.2.1) ließen ebenfalls vermuten, dass der Komplex beim Belichten kaputtgehen könnte. Dafürsprechen würde, dass sich das NMR-Spektrum nach Belichtung mit 440 nm (*cis* \rightarrow *trans*, rotes Spektrum \rightarrow blaues Spektrum, Abbildung 5.18) nicht weiter veränderte und sich somit auch kein reversibles Schaltverhalten nachweisen ließ. In Abschnitt 5.5 wird anhand des bmik-Komplexes **27** gezeigt, dass auch ein intermolekularer LD-CISSL-Effekt möglich ist. Dabei koordiniert das Azopyridin in der *trans*-Konfiguration an einen weiteren Komplex und dekoordiniert anschließend wieder als *cis*-Isomer. Entsprechend wird die Probe nach jeder *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung paramagnetischer und nach jeder *cis* \rightarrow *trans*-Isomerisierung diamagnetischer. Da die Probe beim acac-Komplex **24** ebenfalls zunächst einhergehend mit der *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung diamagnetischer wird, ist hier ebenfalls zunächst ein solcher intermolekularer LD-CISSL-Effekt vermutet worden. Allerdings bleibt die Probe im weiteren Verlauf paramagnetisch und auch die UV/Vis-Spektren zeigen keine weitere Veränderung ab dem zweiten Belichtungszyklus (vgl. Abschnitt 5.4.2.1). Diese nicht vorhandene Reversibilität des Schaltverhaltens spricht ebenfalls für ein Kaputtgehen der Komplexprobe, weshalb keine weiteren Untersuchungen des acac-Komplexes **24** vorgenommen worden sind.

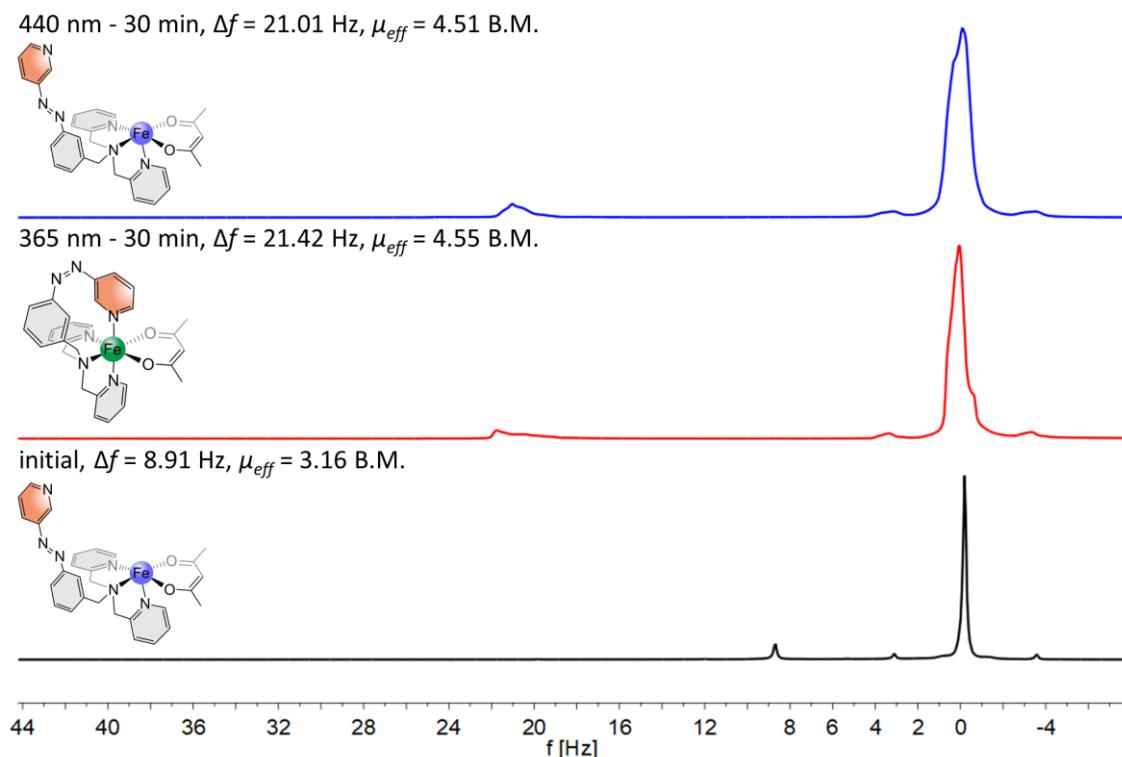


Abbildung 5.18: Gezeigt sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren des acac-Komplexes **24** in DCM-d₂ mit c = 0.0010 mg/mL. Unten ist das Initialspektrum in schwarz, in der Mitte das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und oben das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau zu sehen.

5.4.3 Zusammenfassung Fe(II)-LD-CISSL-System mit acac als bidentater Coligand

In Abschnitt 5.1 konnte anhand quantenchemischer Berechnungen gezeigt werden, dass ein LD-CISSL-Effekt beim acac-Eisen(II)-Komplex **24** theoretisch möglich ist, auch wenn die erhaltene Bindungsenthalpie von -0.85 kcal/mol nur sehr gering ist.

Für die Synthese des acac-Komplexes **24** wurde der Azpy-Trident-Ligand **4** zunächst mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet, um das *cis*-Isomer des Liganden **4** zu erhalten und die Koordination in der *fac*-2-Geometrie zu fördern. Der Komplex **24** konnte als beiger Feststoff erhalten und mittels Elementaranalyse sowie Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Aufgrund der analytischen Einschränkung durch das paramagnetische Verhalten des Komplexes **24** und der geringen Ausbeute von 16 % musste auf weitere Analytik verzichtet werden. Daher kann keine exakte Aussage über die Reinheit des acac-Komplexes **24** getroffen werden.

Für die Untersuchung des acac-Komplexes **24** hinsichtlich des Schaltverhaltens und eines möglichen LD-CISSL-Effekts sind UV/Vis- sowie NMR-Belichtungsexperimente unternommen worden. Das UV/Vis-Initialspektrum zeigte die charakteristischen $\pi-\pi^*$ - sowie $n-\pi^*$ -Banden der Azopyridineinheit und MLCT-Banden, die bereits bei den Modellsystemen aus Kapitel 4 bekannt waren. Somit spricht auch das UV/Vis-Spektrum für eine erfolgreiche Generierung des acac-Komplexes **24**. Die anschließende Belichtung zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer zeigte allerdings kein reversibles Verhalten. Ferner noch sprechen die vorhandenen Veränderungen der Absorptionsbanden eher für ein Kaputtgehen des Komplexes **24**. Um einen tieferen Einblick in das Schaltverhalten des Komplexes **24** zu erhalten, sind EVANS-NMR-Messungen vorgenommen worden. Hierbei konnte bei der Initialmessung ein Wert des magnetischen Moments von 3.16 B.M. ermittelt werden, was dafür spricht, dass die Probe nicht komplett paramagnetisch vorliegt. Ein Grund hierfür könnte sein, dass bereits teilweise oktaedrischer Komplex vorliegt. Nach der Belichtung zum *cis*-Isomer ist die Probe mit einem Wert von 4.55 B.M. deutlich paramagnetischer geworden und ein intramolekularer LD-CISSL ausgeschlossen. Dieser Wert veränderte sich auch nicht durch die Rückisomerisierung zum *trans*-Isomer, weshalb insgesamt betrachtet auch die EVANS-NMR-Messung eher für ein Kaputtgehen des Komplexes **24** spricht. Wichtig zu erwähnen ist aber, dass zum Zeitpunkt der Messung die Luftprobleme bei den EVANS-Messungen noch nicht bekannt gewesen sind (vgl. Kapitel 4.1.4.2). Sollte sich Luft im Referenzröhrchen (was zum Zeitpunkt der Messung das äußere Röhrchen gewesen ist, und in das leichter Luft gelangen konnte) befunden haben, könnten dadurch falsch niedrigere Werte des TMS-Shifts und dadurch auch des magnetischen Moments erhalten worden sein. Möglich wäre dann, dass bereits die Initialprobe paramagnetisch gewesen ist und im Falle eines Kaputtgehens des Komplexes **24** nach der Belichtung noch höhere Werte erhalten worden wären; ähnlich wie es beim bmik-Modellkomplex **14** (vgl. Kapitel 4.5) gewesen ist. Nachdem das Luftproblem der EVANS-Messungen bekannt und gelöst worden ist, war keine Komplexprobe mehr von **24** vorhanden, sodass die Messungen nicht wiederholt werden konnten. Da durch die nicht vorhandene Reversibilität aber ein intermolekularer LD-CISSL-Effekt ausgeschlossen wurde, wurde auch davon abgesehen, den acac-Komplex **24** erneut zu synthetisieren und weiter zu untersuchen.

5.5 Fe(II)-LD-CISSL-System mit Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton als bidentater Coligand

Abschließend sollte der in Abbildung 5.19 gezeigte bmik-LD-CISSL-Komplex **27** generiert werden, der als *trans*-Isomer fünffach-koordiniert im HS-Zustand vorliegen und durch Belichtung in den rechts gezeigten oktaedrischen LS-Komplex überführt werden sollte. Eine Rückisomerisierung sollte durch Belichtung mit Licht einer anderen Wellenlänge oder durch thermische Relaxation möglich sein.

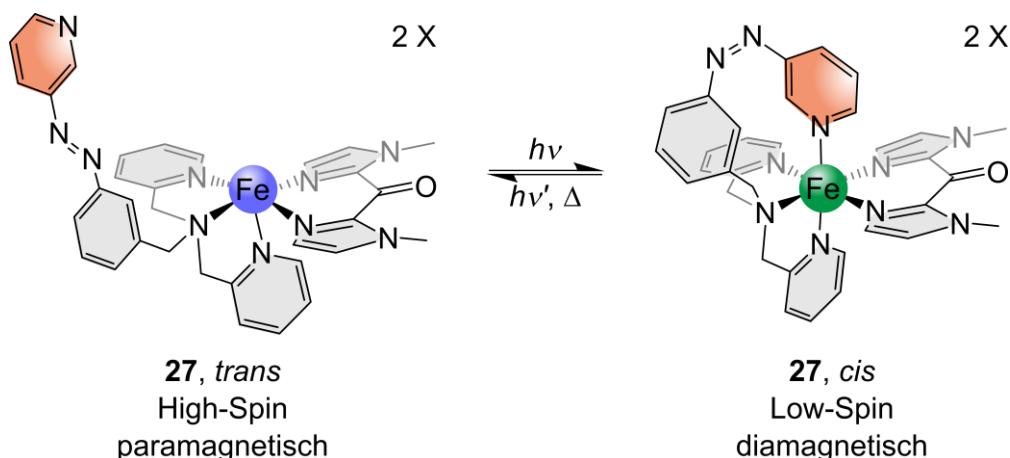


Abbildung 5.19: Schematische Darstellung des LD-CISSL-Effekts des bmik-Komplexes **27**: Links liegt das *trans*-Isomer als quadratisch-pyramidaler HS-Komplex vor. Durch Belichtung soll das rechts gezeigte *cis*-Isomer als oktaedrischer LS-Komplex erhalten werden. Durch Bestrahlung mit Licht einer anderen Wellenlänge oder thermischer Relaxation kann wieder das *trans*-Isomer gebildet werden. Die blaue Kugel repräsentiert den HS- und die grüne Kugel den LS-Zustand.

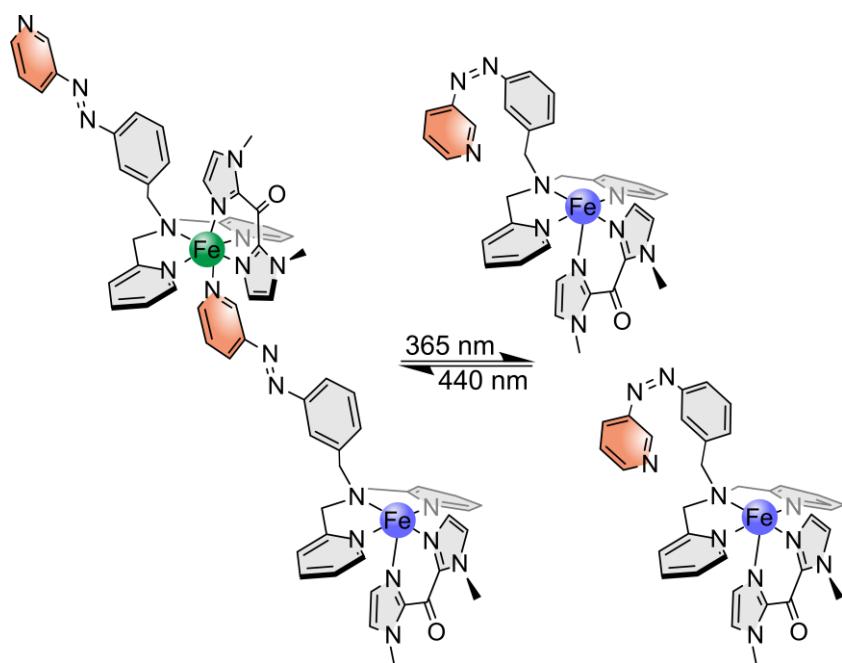
BASTIAN FISCHER konnte in seiner Bachelorarbeit den bmik-Komplex **27** synthetisch erhalten und bereits erste Untersuchungen bezüglich des LD-CISSL-Effekts durchführen. Dabei bestand bereits die Vermutung, dass ein intermolekularer LD-CISSL-Effekt stattfinden könnte.^[186] Allerdings wies der Komplex noch Verunreinigungen auf und zusätzlich bestanden zum Zeitpunkt der EVANS-NMR-Messung die in Kapitel 4.1.4.2 genannten Luftprobleme. Dadurch sind die von BASTIAN FISCHER erhaltenen Werte des magnetischen Moments fälschlicherweise zu niedrig gewesen. Die Synthese konnte von mir reproduziert werden und der bmik-Komplex **27** aufgereinigt und somit rein erhalten werden. Ebenfalls konnten die Untersuchungen zur Spinschaltung in Lösung mittels der EVANS-NMR-Suszeptibilitätsmessung reproduziert und um weitere konzentrationsabhängige Messungen ergänzt werden. Die Ergebnisse wurden zusammen mit denen des analogen bmik-CISSL-Systems **14** aus Kapitel 4.5 in der Fachzeitschrift *Zeitschrift für Naturforschung B* veröffentlicht.^[196] Im Folgenden wird zunächst der Artikel vorgestellt und anschließend noch weitere Untersuchungen gezeigt, die nicht veröffentlicht worden sind.

5.5.1 Chemically and Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (CISSS) of a nonheme-iron complex

Kim Fischer, Jan Krahmer and Felix Tuczek*

Z. Naturforsch. B 2022, 77, 299–311

DOI: 10.1515/znb-2022-0011



Kim Fischer, Jan Krahmer and Felix Tuczek*

Chemically and Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (CISSL) of a nonheme-iron complex

<https://doi.org/10.1515/znb-2022-0011>Received December 31, 2021; accepted February 18, 2022;
published online March 7, 2022

Abstract: The new Fe(II) complex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**) (trident = bis(2-pyridylmethyl)benzylamine and bmik = bis(1-methylimidazole)ketone) exhibits a change of magnetic moment in dichloromethane (DCM) solution upon addition of pyridine which is attributed to the Coordination-Induced Spin State Switching effect (CISSL). By attaching a photoisomerizable azopyridine sidegroup to the tridentate ligand the complex $[\text{Fe}(\text{azpy-trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**; azpy-trident = $[N,N\text{-bis}(2\text{-pyridylmethyl})]_3\text{-}(3\text{-pyridylazo)}\text{benzylamine}$) is obtained. As detected by Evans NMR spectroscopy, **2** reversibly changes its magnetic moment in homogeneous solution upon photoirradiation which is attributed to intermolecular Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (LD-CISSL). Further support for this interpretation is inferred from concentration-dependent Evans NMR measurements.

Keywords: CISSL; Evans NMR; iron(II); LD-CISSL; spin state switching.

Dedicated to Professor Christian Näther on the occasion of his 60th birthday.

1 Introduction

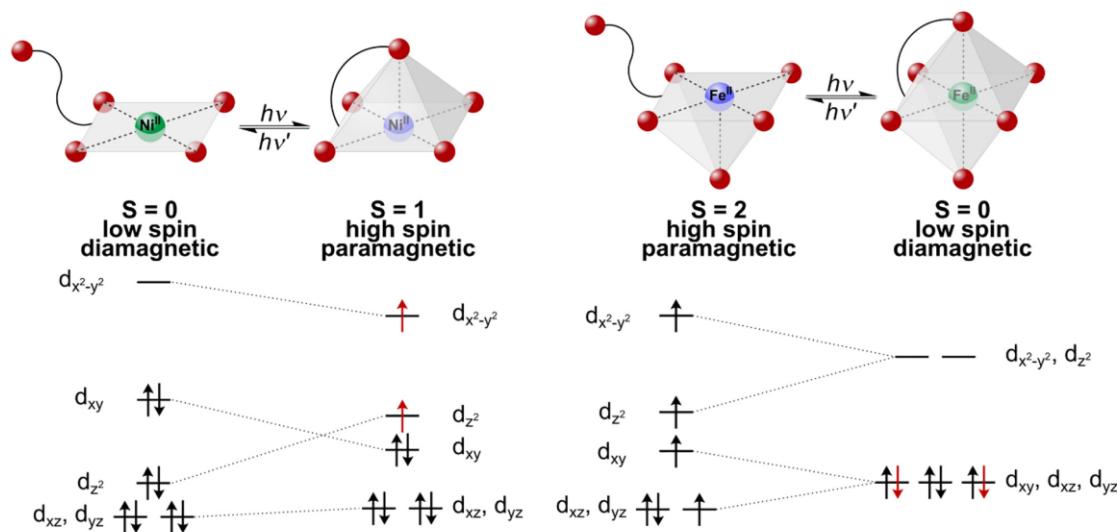
Spin crossover denotes the transition between two spin states and is known for a range of transition metal complexes [1–6]. It is accompanied by characteristic changes in structural, optical, and magnetic properties which renders such systems interesting for various applications in the fields of molecular electronics, data storage, and spintronics [4–15]. Whereas most of the corresponding phenomena and

switching mechanisms refer to the solid state [2, 5, 16], the investigation of spin-switchable systems in homogeneous solution has also become of significant interest in the recent years [6, 17–25]. An important means to switch between two stable spin states in solution is a change of the coordination number of the central ion (Coordination-Induced Spin State Switching [CISSL]) [17, 26]. While mostly nickel(II) systems have been investigated in this regard, the underlying effect is potentially applicable to a larger number of transition-metal ions, such as Fe(II), Fe(III), Mn(II), Mn(III), or Co(II). Ni(II) square-planar systems, e.g., are diamagnetic (low spin, $S = 0$) and may be converted through coordination of one or two axial ligands into paramagnetic, square-pyramidal or octahedral complexes exhibiting $S = 1$ ground states [17, 23–29].

The most straightforward way of inducing CISSL is to add ligands of sufficient binding affinity to a coordinatively unsaturated transition-metal complex in solution [17, 23, 24]. In order to make the ensuing spin switching process reversible, photoswitchable ligands may be employed whose isomers exhibit greatly different affinities to the metal center. Irradiation at different wavelengths generating one or the other isomer then leads to coordination/decoordination of the photoisomerizable ligand. In this context, the use of light is particularly attractive because it is associated with high selectivity, high temporal and spatial resolution and fast response. Application of photoswitchable ligands for coordination-induced spin switching in solution has been termed Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (LD-CISSL) [18] by Herges *et al.* and implemented in two ways. On the one hand, these authors developed a Ni(II) porphyrin system that can be switched between low spin and high spin at room temperature in solution using photodissociable ligands (PDLs). Azopyridines and azoimidazoles were found to be suitable for that purpose, coordinating in their *trans* configuration to the Ni(II) porphyrin and decoordinating in their *cis* configuration due to steric hindrance [19, 30, 31]. On the other hand, the photoswitchable unit was also covalently linked to the porphyrin, leading to the so-called *record player*. In this case, the photoswitchable unit binds intramolecularly to the nickel center in its *cis* configuration and decoordinates in its *trans* configuration

*Corresponding author: Felix Tuczek, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany, E-mail: ftuczek@ac.uni-kiel.de

Kim Fischer and Jan Krahmer, Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, D-24118 Kiel, Germany



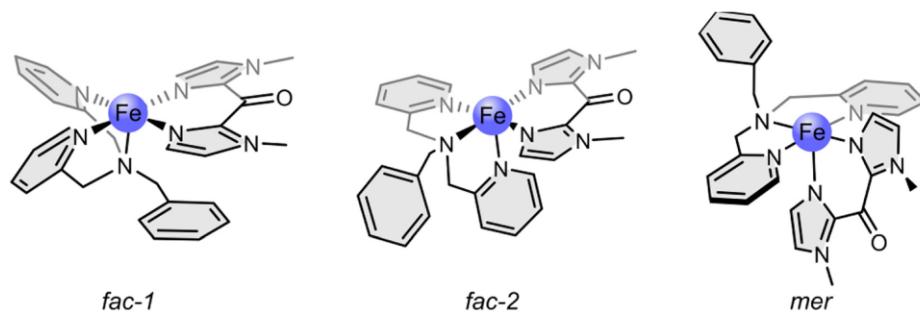
Scheme 1: Principle of Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (LD-CISSL) for nickel(II) (left) and iron(II) (right) and change of occupation of concerning orbitals.

(Scheme 1, left). In the meantime, the *record player* could be significantly improved and optimized in many ways [18, 20, 32–38], but still represents the only known LD-CISSL system for spin switching in solution.

Herein we present the first complex capable of LD-CISSL which is not based on a porphyrin platform and has an iron central atom. In the case of Fe(II), switching between a square-pyramidal, paramagnetic high spin complex ($S = 2$) and an octahedral, diamagnetic low spin complex ($S = 0$) is possible (Scheme 1, right), which corresponds to a larger change of spin as compared to Ni(II). For the square-pyramidal or octahedral environment of an Fe(II) LD-CISSL system, we decided to use a tridentate ligand being switchable to a tetradeятate coordination as this is synthetically easier accessible than a pentadentate/hexadentate analog. In the former case, the octahedral coordination geometry is completed by a bidentate ligand.

Notably, this strategy can also be used to finetune the ligand field strength. Following a rational approach to the synthesis of such a LD-CISSL system, it is meaningful to first prepare a complex suitable for (chemical) CISSL. If this effect is observed, the respective complex can then be furnished with a photoswitchable unit and examined with regard to LD-CISSL. Correspondingly, we have chosen to first synthesize complex **1** supported by the bis(2-pyridylmethyl)benzylamine (trident) ligand **3** and bis(1-methylimidazole)ketone (bmik, **4**) as bidentate coligand as a CISSL model system.

Scheme 2 shows complex **1** in its three different possible isomers. There exist two possibilities for facial coordination (*fac-1* and *fac-2*) and one possibility for meridional coordination (*mer*) of the tridentate ligand. Since the ligand-field stabilization energy is maximal if the strongest σ -donor is in axial position and the π -acceptor

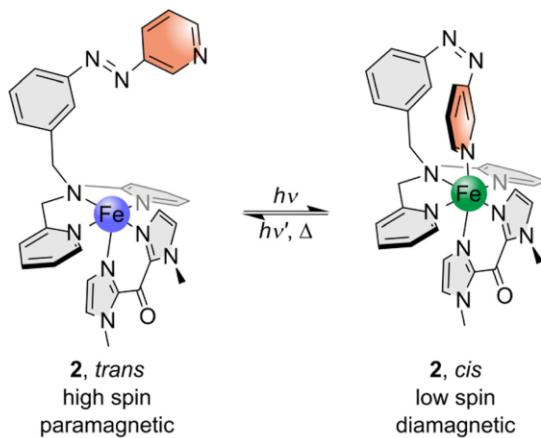


Scheme 2: Complex **1** in its three possible isomers: *fac-1*, *fac-2*, and *mer*.

ligands are in equatorial positions, the *fac-1* structure is assumed for complex **1**. According to Scheme 3, the corresponding complex **1-py** is formed when pyridine is added as an axial ligand. **1-py** is assumed to be low spin (or close to low spin).

Having investigated complex **1** with regard to CISSS in solution, the benzyl unit of the tridentate ligand is replaced by an azopyridine as photoswitchable unit in order to realize the analogous LD-CISSL system **2**.

For this purpose [*N,N*-bis(2-pyridylmethyl)-3-(3-pyridylazo)benzylamine (azpy-trident, **5**) is prepared as photo-switchable tridentate/tetradeятate ligand. As discussed below, a different coordination geometry of **5** as compared to that of **3** in complex **1** is attained in complex **2** (Scheme 4). If the attached pyridine is axially bound, **2** is assumed to be low spin or close to low spin. The synthesis, characterization and CISSS/LD-CISSL properties of complexes **1** and **2** are reported in the following sections.



Scheme 4: Target complex **2** in its paramagnetic square-pyramidal *trans* isomer (left) and its diamagnetic octahedral *cis* isomer (right). By irradiation with different wavelengths switching between these two isomers should be possible.

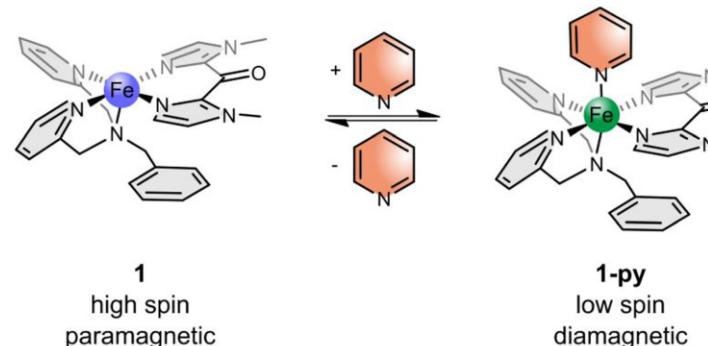
2 Results and discussion

2.1 Synthesis of complexes **1** and **2**

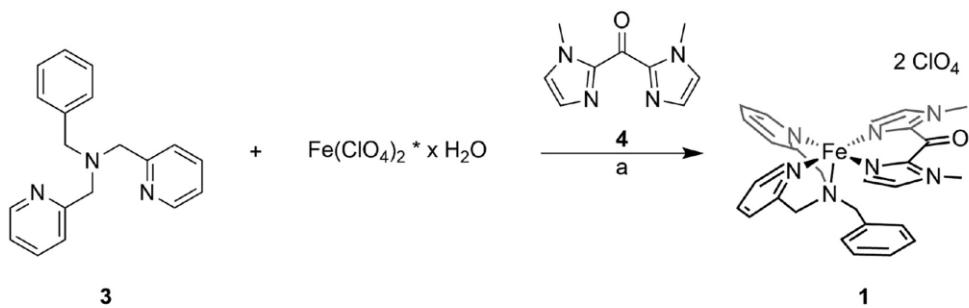
To obtain the target CISSS complex **1** the general method of Scheme 5 was used. Iron(II) perchlorate hydrate and the literature-known tridentate ligand bis(2-pyridylmethyl)benzylamine (**3**) [39] were stirred for four days until addition of the bidentate ligand bis(1-methylimidazole)ketone (bmik, **4**) [40].

Adding **4** to a solution of $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ in MeOH immediately led to precipitation of the homoleptic bmik complex, which was separated from the reaction solution. The desired complex **1** could then be obtained with a yield of 51%.

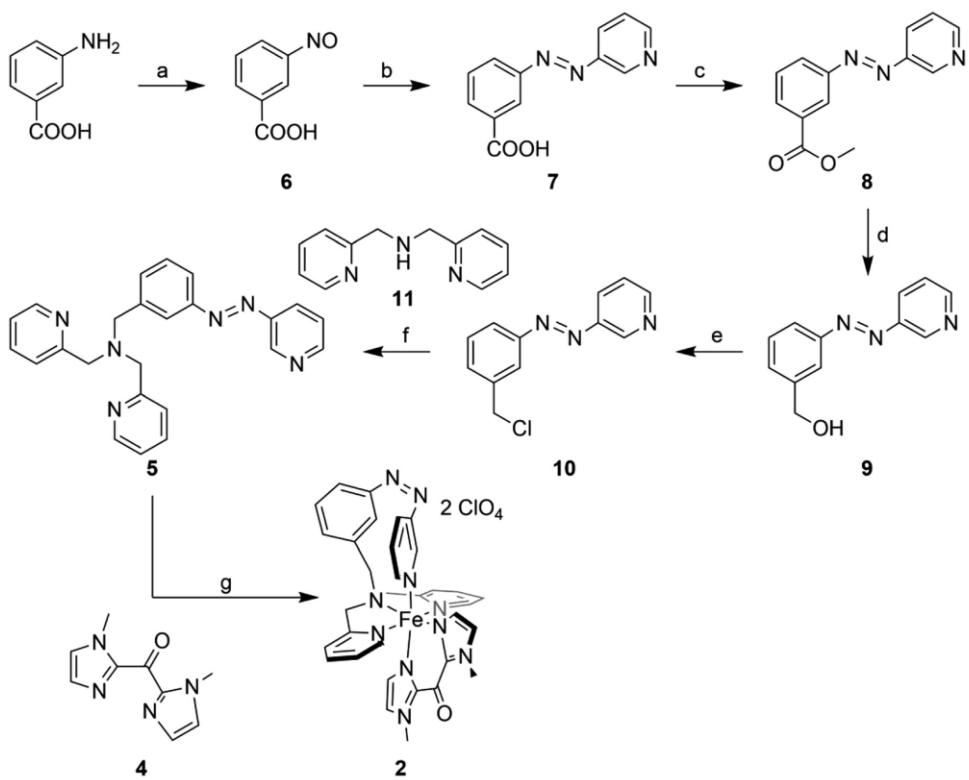
A six-step synthetic route was developed to generate the azpy-trident ligand **5** (Scheme 6). We started with the literature-known synthesis of 3-nitrosobenzoic acid (**6**) [41]. Azopyridine carbonic acid **7** was synthesized via the Mills reaction under basic conditions. Esterification of **7** led to the azo ester **8**, and subsequent reduction with lithium aluminum hydride gave the corresponding azo alcohol **9**. Azo chloride **10** could be obtained by refluxing in thionyl chloride. It turned out that the azo chloride is very unstable and has to be converted further directly. For this reason, we only removed excess thionyl chloride *in vacuo* and then carried out an *in situ* Finkelstein reaction with the literature-known bis(2-pyridylmethyl)amine (**11**) [39]. The photoswitchable azpy-trident ligand **5** could be generated this way with moderate yields.



Scheme 3: Coordination-Induced Spin State Switching (CISSS) complex **1** in its paramagnetic square-pyramidal isomer (left) and its diamagnetic octahedral isomer (right, **1-py**). By coordination or decoordination of pyridine the spin state changes.



Scheme 5: Synthesis of complex 1: (a) 1. MeOH, rt, four days, 2. 4, rt, 20 h.



Scheme 6: Synthesis of complex 2: (a) Oxone, DCM/H₂O, rt, 4.5 h; (b) 3-aminopyridine, TMAH, pyridine, 1, 120 °C, 4.5 h, 2, rt, 18 h; (c) H₂SO₄, MeOH, reflux, 18 h; (d) 1 M LAH solution in THF, 1, 0 °C, 2, rt, two days; (e) thionyl chloride, 90 °C, 20 h; (f) Cs₂CO₃, TBAI, MeCN, 1, 90 °C, 24 h, 2, rt, three days; (g) 1. iron(II) perchlorate hydrate, MeOH, rt, 20 h, 365 nm, 2, 4, rt, 20 h.

The switching properties of azo compounds **5**, **8**, and **9** were investigated by UV/Vis and NMR spectroscopy (Supporting Information Figures S1–S3, S8–S10).

For the synthesis of complex **2**, iron(II) perchlorate hydrate was first stirred with the azpy-trident ligand **5** for 20 h. In order to promote κ^4 -coordination of **5** (i.e., by the *cis* isomer), the reaction flask was irradiated with a wavelength

of 365 nm. The bidentate ligand **bmik** **4** [40] was then added in a second step. Again, formation of the homoleptic **bmik** complex could not be avoided, such that always a mixture of both complexes was obtained. However, while the homoleptic complex precipitated at the bottom of the flask, the desired complex **2** crystallized at the top of the flask, allowing the two complexes to be separated manually.

Moreover, due to irradiation with light with 365 nm during the reaction (see above) and a longer reaction time, the yield of the desired complex could be increased up to 31%.

We could not obtain single crystals for either complex **1** or complex **2** and therefore no scXRD data are available. It should therefore be mentioned that the structures given are based on those of related compounds and/or spectroscopic/physicochemical evidence.

2.2 Investigation of complex 1

Since the coordination of an axial ligand to **1** should lead to a diamagnetic octahedral complex (cf. Scheme 3), structural and electronic changes are to be expected. As a result, corresponding electronic absorption spectra should change as well. In order to obtain information on this issue, UV/Vis spectra of **1** were measured in both dichloromethane (DCM) and pyridine, as shown in Figure 1.

The spectrum of **1** in DCM (Figure 1, red) shows an absorption band at 330 nm ($22,153 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and two weak shoulders at 359 and 375 nm (cf. Figure S5a in Supporting Information). For iron(II) complexes containing pyridine-based ligands MLCT absorption bands in this range are common [42]. In addition, an absorption band at 569 nm ($1392 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) is observed, which is attributed to MLCT transitions typical for iron(II) bmik complexes [43]. The spectrum of **1** in pure pyridine (Figure 1, black and Figure S5a), on the other hand, shows no absorption band at 569 nm, and the absorption band at 330 nm just shifts to 322 nm ($21,936 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

In order to obtain information regarding spectral changes resulting from coordination of pyridine to complex **1**, pyridine titration experiments were performed. Gradual addition of pyridine up to 10,000 equivalents of **1** in DCM results in a slight intensity increase of the MLCT band at 569 nm (Figure 1, blue, and Figure S6). Further addition of pyridine up to 100,000 equivalents (Figure 1, gray), however, leads to an intensity decrease of the same band, and upon adding larger amounts of pyridine this band disappears completely. On the other hand, above 50,000 equivalents of pyridine, an additional band appears at 410 nm, reaching its maximum intensity at about 300,000 equivalents (Figure 1, gray, and Figure S7). In the case of pyridine-containing *N*-donor ligands, this band has been observed before. Specifically, it was found that its position and intensity depend on the number of pyridine groups [42]. Together with the disappearance of the MLCT band at 569 nm, it thus can be assumed that the bmik ligand is replaced by pyridine. Above 300,000 equivalents of pyridine, the 410 nm band decreases in intensity and completely disappears in pure pyridine, indicating formation of a polypyridine complex (Figure 1, black). Taken together, it appears that the desired six-coordinate complex **1-py** (Scheme 3) forms initially upon addition of pyridine to its five-coordinate precursor **1**, but at higher amounts of pyridine, ligand exchange occurs.

To get insight into the change of the spin state of **1** upon addition of pyridine, Evans NMR susceptibility measurements were performed. This method takes advantage of the fact that the shift of a signal depends on the susceptibility of the surrounding solution [44, 45]. Two tubes, one inside the other, are used, both containing solvent and a probe, here tetramethylsilane. One tube also contains the paramagnetic sample, which induces a downfield shift of the TMS probe signal. Two TMS signals are then obtained due to the use of two tubes inside one another, and the magnetic gram susceptibility $\chi_{g,\text{para}}$ can be calculated according to Equation (1).

$$\chi_{g,\text{para}} = \frac{3\Delta f}{4\pi fm} - \chi_{g,\text{dia}} \quad (1)$$

Here, Δf is the frequency shift of the reference (TMS, Hz), f is the frequency of the NMR spectrometer (Hz), m is the concentration of the sample (g/cm^3), $3/4\pi$ is the demagnetization factor for a cylindric sample parallel to the high field of a cryomagnet [46], and $\chi_{g,\text{dia}}$ is the diamagnetic correction for the sample calculated from Pascal's constants [47]. From (1), the molar magnetic susceptibility χ_m (cm^3/mol) and the effective magnetic moment μ_{eff} (B.M.) are in turn obtained according to Equations (2) and (3):

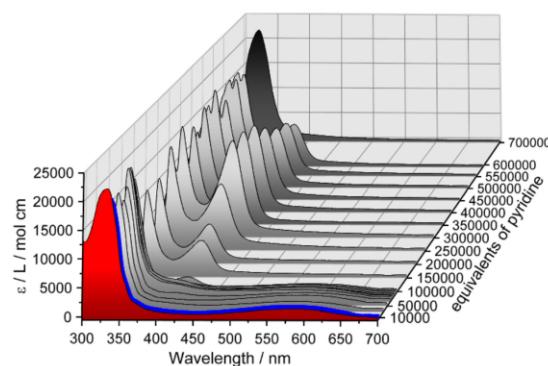


Figure 1: Electronic absorption spectra of **1** in dichloromethane (DCM) (red, $c = 0.034 \text{ mM}$) and in pyridine (black, $c = 0.034 \text{ mM}$); pyridine titration: stepwise addition of pyridine leads to a decrease of the absorption band at 569 nm and evolution of an absorption band at 410 nm.

$$\chi_m = \chi_{g,\text{para}} \cdot M \quad (2)$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \cdot \sqrt{\chi_m \cdot T} \quad (3)$$

where M is the molar mass and T the temperature.

It is important that both tubes are completely sealed airtight. It turned out that even the smallest amounts of oxygen lead to a paramagnetic shift and that different amounts of oxygen in the two tubes falsify the obtained shift. We therefore used a conventional J. Young NMR tube as the outer tube and employed a capillary as the inner tube, which was fused airtight. In order to apply this method to complex **1**, we transferred a solution of this complex in DCM or pyridine into the outer sample tube and added 3% of TMS. The inner reference capillary only contained solvent and 3% of TMS.

Table 1 and Figure 2 summarize the ^1H NMR shifts resulting from a pyridine titration of **1** in DCM. For **1** dissolved in pure DCM a signal shift of 26.96 Hz is obtained. According to Equations (2) and (3), this corresponds to an effective magnetic moment of 5.22 B.M. which fits very well to a paramagnetic Fe(II) complex. Gradual addition of pyridine leads to a decrease in μ_{eff} , i.e., the samples become more diamagnetic. With the addition of 9000–10,000 equivalents of pyridine, a minimum value 3.30 B.M. is attained, and upon adding higher amounts of pyridine, the sample becomes more paramagnetic again. These results agree with the UV/Vis data and confirm that the desired six-coordinate complex **1-py** is formed first, inducing a change of spin state. This way a CISSS effect of complex **1** could be demonstrated by Evans NMR measurements. Further addition of pyridine,

Table 1: ^1H NMR shifts of complex **1** and different equivalents of pyridine obtained by Evans susceptibility measurements: Equations (1)–(3) were used to determine magnetic gram susceptibility and effective magnetic moment.

Eq. pyridine	Δf [Hz]	$\chi_{g,\text{para}}$ [$\cdot 10^{-6} \pm 0.36 \cdot 10^{-6}$ cm 3 /g]	μ_{eff} [± 0.02 B.M.]
0	26.96	15.4552	5.22
1000	24.31	13.9830	4.96
2000	23.30	13.4220	4.86
4000	20.03	11.6054	4.52
6000	15.08	8.8556	3.94
8500	11.26	6.7334	3.44
9000	9.73	6.1790	3.30
10,000	8.75	6.1744	3.30
11,000	9.67	7.4029	3.61
12,000	12.30	10.0869	4.21
20,000	12.50	16.7531	5.68
50,000	4.20	14.1491	5.37

For the determination of standard deviations see Supporting Information.

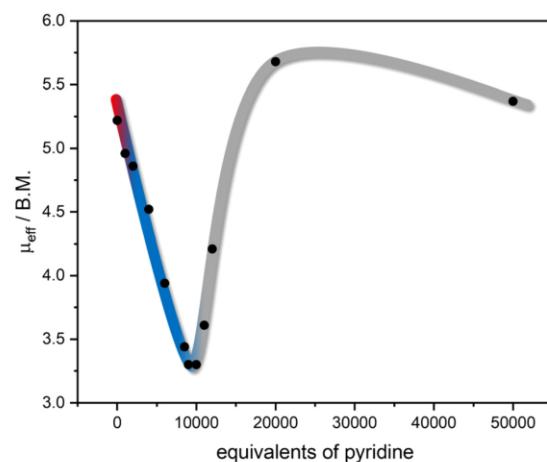


Figure 2: Change of μ_{eff} during the Evans NMR pyridine titration of complex **1**: plot of μ_{eff} as a function of added pyridine equivalents. The colors were chosen according to Figure 1: red corresponds to the initial spectrum, blue represents the coordination of pyridine to **1**, and gray represents the ligand exchange with pyridine.

however, leads to a ligand exchange probably going along with loss of the bmik coligand.

2.3 Investigation of complex 2

As the $\pi-\pi^*$ and $n-\pi^*$ bands of azo compounds change characteristically upon transition from the *trans* to the *cis* isomer, UV/Vis spectroscopy was employed to examine the switching behavior of complex **2** and compare it with that of the free ligand **5**. In addition, structural changes due to coordination/decoordination should influence the electronic structure, so that a possible LD-CISSL effect should also be detectable by optical absorption spectroscopy.

Figure 3 shows the UV/Vis absorption spectra of photoswitchable ligand **5** (a) and the derived complex **2** (b) in DCM. In case of the free ligand **5**, the initial spectrum (Figure 3a, black) shows the $\pi-\pi^*$ band at 319 nm ($12,493 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) and the $n-\pi^*$ band at 436 nm ($319 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), typical for the thermodynamically more stable *trans* isomer of azo compounds. As expected, after irradiation with light with 324 nm (Figure 3a, red; *trans* \rightarrow *cis*) the intensity of the $\pi-\pi^*$ band decreases while that of the $n-\pi^*$ band increases ($641 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). The initial spectrum is obtained again by irradiation with a wavelength of 440 nm (Figure 3a, blue; *cis* \rightarrow *trans*). A total of five switching cycles (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*) were run and no fatigue was detected. Moreover, by measuring the thermal relaxation after photoexcitation at 324 nm, a

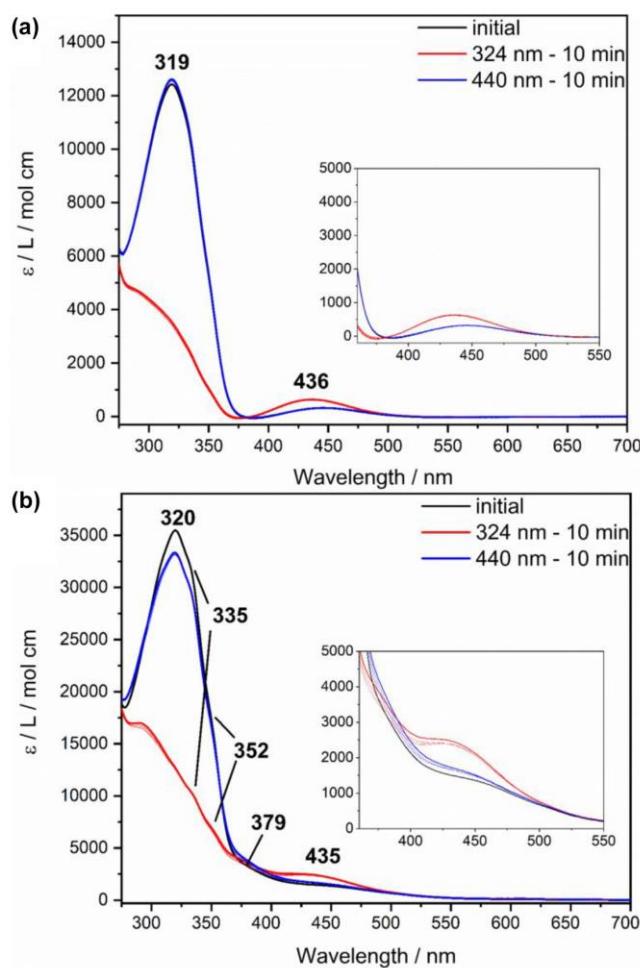


Figure 3: Electronic absorption spectra of azpy-trident ligand 5 (a) ($c = 0.051 \text{ mM}$) and of complex 2 (b) ($c = 0.024 \text{ mM}$) in DCM: initial spectra are shown in black. After irradiation, spectra of the respective *cis* isomers (324 nm, 10 min, red) and *trans* isomers (440 nm, 10 min, blue) are obtained.

half-life of the *cis* isomer of 180 h was determined (Supporting Information, Figure S3).

For comparison, electronic absorption spectra of complex 2 were recorded under identical conditions. Here, the initial spectrum of complex 2 (Figure 3b, black) also shows the typical bands ($\pi-\pi^*$: 320 nm, $35,747 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; $n-n^*$: 435 nm, $2545 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) of the azo group. In addition, shoulders at 335, 352, and 379 nm indicate CT bands of the metal complex. Compared to complex 1, the typical MLCT band for the bmik ligand appears to be missing in the range of 550–600 nm. However, the intensity in the region of the $n-\pi^*$ band is quite high ($\epsilon = 1500\text{--}3000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; see Insets). We suspect that the MLCT transition associated with the bmik ligand (see above) is, at least partially, shifted to higher energy with respect to 1 and gets superimposed with the $n-\pi^*$ transition. This could be due to the fact that complex 2, unlike complex 1, does not

exhibit a *fac-1* geometry of the tridentate ligand (cf. Scheme 2). The change in coordination geometry of the tridentate ligand may be induced by the replacement of the phenyl group by a more bulky azopyridine moiety. Positioning this group *cis* to the equatorial bmik ligand (cf. Scheme 2) possibly becomes sterically unfavorable in complex 2 whence the tridentate ligand in the latter complex adopts a *fac-2* or *mer* coordination. In, e.g., the *mer*-configuration of the tridentate ligand the bmik ligand exhibits an axial-equatorial coordination (cf. Scheme 2) and the energy of one of the d -orbitals which are involved in a MLCT transition into the π^* -orbitals of the bmik ligand is lowered by backbonding interactions with two pyridine moieties. In complex 1 no such interactions exist for these d -orbitals. The corresponding MLCT transition thus is shifted to higher energy. Similar considerations apply to the *fac-2* geometry such that we cannot distinguish between *fac-2* and *mer*. For

simplicity, however, it is assumed in the following that the latter geometry applies to complex **2**.

By irradiation of **2** with light with 324 nm, the corresponding *cis* isomer can be obtained (Figure 3b, red) whereby no impairment of switching capability due to coordination of the azpy-trident ligand **5** is noticeable. This could be due to the fact that in complex **2** the photo-switchable unit is linked *via* a methylene bridge, which precludes electronic coupling. In previous work, we have demonstrated that coordination of an azopyridine-functionalized ligand reduces the switchability of the latter which was ascribed to electronic effects [48]. Employing light of 440 nm wavelength it was also possible to switch the complex back to *trans* (Figure 3b, blue), with 94% *trans* isomer being obtained in comparison to the initial spectrum. No further decrease in *trans* fraction was observed over 5 switching cycles. Finally, a half-life of 84 h of the *cis* isomer of complex **2** was determined by following thermal relaxation after photoexcitation at 324 nm (Supporting Information, Figure S4), about 50% of the value obtained for the free ligand. The comparatively small reduction of the half-life also suggests a weak influence of the metal coordination on the photophysical properties of the azo group [49].

To conclude, the photoswitchable unit of complex **2** can be reversibly switched between its *trans* and its *cis* isomer. However, MLCT bands, which could indicate a LD-CISSL effect, are superimposed by bands of the azo unit and, therefore, UV/Vis spectroscopy does not provide information about whether the ligand is coordinating/decoordinating and/or whether the system is changing its spin state. In order to obtain insight into these issues, we investigated system **2** using Evans NMR susceptibility measurements. For this, we dissolved complex **2** (4.85 mM) in DCM in the outer sample tube and added 3% of TMS. The inner reference capillary only contained DCM and 3% of TMS. Since the *trans* configuration corresponds to the thermodynamically more stable isomer, a paramagnetic complex and a downfield shift of the TMS signal, respectively, are expected for the initial measurement according to Schemes 1 and 4.

Figure 4 shows the initial spectrum in black at the bottom. It exhibits a shift of 48.48 Hz, which according to Equations (2) and (3) results in μ_{eff} value of 3.92 B.M., clearly below the value of complex **1** in solution (see above). Therefore, it can be assumed that not only the paramagnetic species of **2** is present, but also partially a diamagnetic octahedral complex. Subsequently, we exposed the sample to 365 nm for 30 min to obtain the *cis* isomer. Due to an intramolecular LD-CISSL a highfield shift and a decrease of μ_{eff} were expected. However, with 61.80 Hz and resulting μ_{eff}

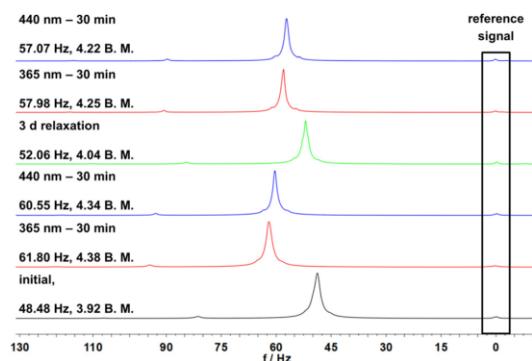


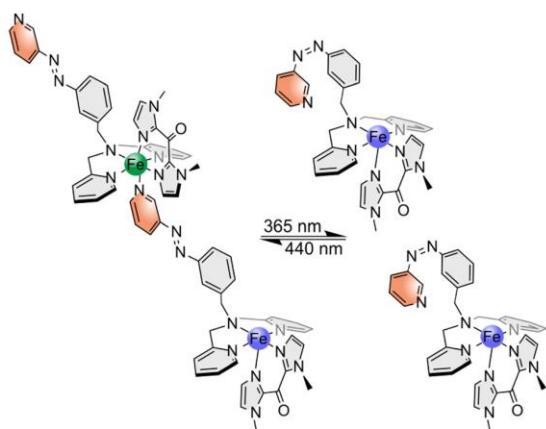
Figure 4: Shift of the TMS signals in ^1H NMR spectra measured by the Evans method of complex **2** with a concentration of 4.85 mM in DCM. From bottom to top: black shows the initial spectrum, red spectra are obtained after irradiation with light with 365 nm for 30 min, blue spectra are obtained after irradiation with light with 440 nm for 30 min and green spectrum after three days of relaxation time.

of 4.38 B.M. a slight downfield shift and an increase of paramagnetism were observed. Switching back to the *trans* isomer using light of 440 nm for 30 min should yield a more paramagnetic complex. Again, the opposite was observed, if only to a small extent: with a total shift of 60.55 Hz and a resulting μ_{eff} value of 4.34 B.M. the sample apparently became more diamagnetic.

More *trans* isomer could be obtained after thermal relaxation for three days (Figure 4, green), leading to a more diamagnetic sample (52.06 Hz, 4.04 B.M.). Subsequent irradiation with wavelengths of 365 nm and 440 nm gave spectra following the previous observations (cf. Figure 4).

The obtained data suggest that the complex does not exhibit an intramolecular, but an intermolecular LD-CISSL effect. Here, the azopyridine of the switching unit coordinates in its *trans* configuration to another complex and decoordinates in its *cis* configuration (Scheme 7). The complex is then present as an octahedral diamagnetic *trans* isomer and as a square-pyramidal, paramagnetic *cis* isomer. Since an intermolecular LD-CISSL should be concentration-dependent, in contrast to the intramolecular LD-CISSL, we carried out Evans susceptibility measurements at different concentrations.

In case of a concentration-dependent intermolecular LD-CISSL, it is to be expected that the proportion of diamagnetic octahedral complex increases with increasing concentration. Table 2 collects the shifts obtained for the four different concentrations used in this experiment. As expected, the proportion of diamagnetic complex increases with increasing concentration. While at the lowest



Scheme 7: Assumed intermolecular LD-CISSL of complex 2: in *trans* configuration the switching unit coordinates to another complex and octahedral diamagnetic complexes are created (left); in *cis* configuration, the azo unit decoordinates and square pyramidal paramagnetic complexes are generated (right).

concentration of 1.25 mM with 4.87 B.M. mainly the uncoordinated paramagnetic complex appears to be present, less paramagnetic species is present at the highest concentration of 4.85 mM, leading to a μ_{eff} of 3.92 B.M. At each concentration we carried out irradiation and relaxation in analogy to Figure 4; i.e., after the initial measurement, the sample was irradiated with light with 365 nm for each concentration to obtain the *cis* isomer (Figure 5 and Supplementary Information). In agreement with Scheme 7, the concentration of uncoordinated, paramagnetic complex increased in all cases.

Subsequent exposure to 440 nm resulted again in more diamagnetic species. However, the μ_{eff} value of the respective initial measurement was not reached at any concentration (see above). Instead, after three days of thermal relaxation more diamagnetic species and correspondingly smaller values of μ_{eff} were obtained. At two

Table 2: ^1H NMR shifts of different concentrations of complex 2, obtained by Evans susceptibility measurements: Equations (1)–(3) were used to determine magnetic gram susceptibility and effective magnetic moment for each concentration.

c [mM]	Δf [Hz]	$X_{g,\text{para}}$ [$10^{-6} \pm 0.36 \cdot 10^{-6}$ cm 3 /g]	μ_{eff} [± 0.02 B.M.]
1.25	18.91	11.7713	4.87
1.86	27.16	10.8765	4.68
2.43	31.20	9.63185	4.40
4.85	48.48	7.64502	3.92

For the determination of standard deviations see Supporting Information.

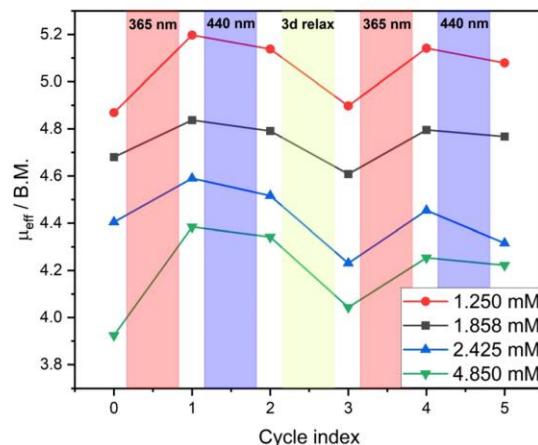


Figure 5: Plot of μ_{eff} changes upon irradiation and relaxation for each concentration of complex 2: values for irradiation with light with 365 nm are shown in red, for irradiation at 440 nm in blue and for three days relaxation time in green respectively.

concentrations (1.858 mM and 2.425 mM) even lower values compared to the initial ones were determined. Further irradiation with light with 365 nm and back switching at 440 nm corroborated the previous results. The Evans NMR data thus confirm the presence of a concentration-dependent, intermolecular LD-CISSL effect.

3 Conclusions

In order to apply the concept of LD-CISSL to non-porphyrinoid ligands and iron centers, we first synthesized the complex $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ (**1**). UV/Vis spectroscopic investigations of **1** in solution demonstrated that the addition of pyridine as an axial ligand leads to a change in complex geometry and, as a result, to changes in the electronic absorption spectrum. Higher amounts of pyridine caused ligand exchange and loss of the bidentate ligand bmik. Upon adding pyridine, a spin state change from 5.22 B.M. to 3.30 B.M. could be detected by Evans NMR spectroscopy. This confirmed the coordination of an axial ligand and the presence of a CISSL effect in this system. Higher equivalents of pyridine resulted in more paramagnetic values, corroborating the results of the UV/Vis measurements and supporting the assumption that the complex undergoes ligand exchange at higher concentrations of pyridine.

To obtain information regarding a possible LD-CISSL effect in our system, we generated the new photoswitchable tridentate/tetradeятate ligand azpy-trident **5** and examined

its switching behavior using NMR and UV/Vis spectroscopy. With a seven-step synthetic route we were able to prepare the complex $[\text{Fe}(\text{azpy}-\text{trident})(\text{bmik})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**). By means of UV/Vis switching experiments, it could be shown that the azo unit of **2** can still be switched between its *cis* and *trans* isomer, in contrast to an earlier complex where partial loss of the switching capability was observed upon coordination of the azo-functionalized ligand to an iron(II) center [48]. Evans NMR switching experiments were carried out to investigate the LD-CISSL effect in **2**. In fact, a partial, but fully reversible change of the spin state was detected. However, it turned out that, contrary to our expectations, the system does not form a low spin complex in its *cis* but rather in its *trans* isomer. This led to the conclusion that **2** does not mediate intramolecular, but intermolecular LD-CISSL. We could successfully prove such an intermolecular LD-CISSL by performing concentration-dependent Evans NMR measurements. All in all, by changing its concentration and applying light, the μ_{eff} value of complex **2** could be switched between a minimum value of 3.9 and a maximum value of 5.2 B.M., lying within the range of μ_{eff} values (3.3–5.2 B.M.) attainable to complex **1** by chemically driven CISSL. While this switching efficiency is well below that of Ni(II) porphyrin systems [18–20], it renders **2** the first nonheme-iron complex to exhibit both chemically and light-driven CISSL in homogeneous solution.

4 Experimental section

Water and oxygen sensitive reagents were handled in an M. Braun Labmaster 130 Glovebox under N_2 or Ar. Moisture and air sensitive reactions were carried out in dried solvents under N_2 -atmosphere using Schlenk techniques. Et_2O was dried over LiAlH_4 under Ar, MeOH, and THF were dried over CaH_2 under N_2 and were distilled prior to use, pyridine was dried over potassium hydroxide under N_2 and distilled prior to use. All other commercially available starting materials and solvents were used as received. NMR spectra were recorded in deuterated solvents at 300 K on a Bruker Avance 400 Pulse Fourier Transform spectrometer equipped with a cryo-probehead Prodigy BBO400S1 BB-H&F-D-05-Z operating at a ^1H frequency of 400.1 MHz and a ^{13}C frequency of 100.6 MHz. Referencing was performed using the solvent residue signal. Signals were assigned with the help of DEPT-135 and two-dimensional correlation spectra ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HSQC, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC). Signal multiplicities are abbreviated as *s* (singlet), *d* (doublet), *m* (multiplet). The UV/Vis spectroscopic experiments were performed with a Cary5000 spectrometer in transmission geometry. Infrared spectra were recorded with an ALPHA-P ATR spectrometer from Bruker. Signal intensities are marked as *s* (strong), *m* (medium), *w* (weak) and *br* (broad). Elemental analyses were measured using a vario MICRO cube element analyzer (Elementar). EI mass spectra were recorded on a JEOL AccuTOF GCv 4G spectrometer. High-resolution ESI mass spectra (HR-ESI) were measured with a Q Exactive Plus (Thermo Scientific). Silica gel (Merck, particle size

0.040–0.063 mm) was used for column chromatography purifications. Flash column chromatography were carried out on Isolera™ One from Biotope using Biotope SNAP Ultra cartridges. For switching experiments light sources of Sahlmann Photochemistry Solutions (365 nm [5400 mW] for NMR; 440 nm [4800 mW] for NMR and UV/Vis) and of Thorlabs (324 nm [50 mW] for UV/Vis) were used.

Syntheses of bis(2-pyridylmethyl)benzylamine [39] (**3**), bis(1-methylimidazole)ketone (bmik) [40] (**4**), 3-nitrosobenzoic acid [41] (**6**) and bis(2-pyridylmethyl)amine [39] (**9**) were prepared according to literature procedures.

4.1 Synthesis of 3-(3-pyridylazo)benzoic acid (**7**)

To a solution of 3-aminopyridine (6.39 g, 67.9 mmol) in 60 mL pyridine 90 mL of a tetramethylammonium hydroxide solution (25 wt% in water) was added and the mixture was heated to 80 °C. 3-nitrosobenzoic acid (10.26 g, 67.9 mmol) was dissolved in 280 mL pyridine at 40 °C and then added dropwise to the 3-aminopyridine solution. The reaction mixture was stirred for 4.5 h at 120 °C and additional 18 h at room temperature. After adjusting a pH of 3–4 by adding conc. hydrochloric acid the precipitated product was washed with water until the filtrate remained colorless and dried *in vacuo*. 3-(3-pyridylazo)benzoic acid was obtained as an orange solid. Yield: 14.32 g (63.0 mmol, 93%). Anal. calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 63.43; H, 3.99; N, 18.49; found: C, 62.61; H, 4.19; N, 17.85. ^1H NMR (400.1 MHz, DMSO- d_6): δ = 13.30 (s, 1H, OH), 9.16 (dd, 4J = 2.4 Hz, 5J = 0.7 Hz, 1H, py-*H*-2), 8.77 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, py-*H*-6), 8.41–8.39 (m, 1H, benzyl-*H*-2), 8.22 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 2.4 Hz, 5J = 1.6 Hz, 1H, py-*H*-4), 8.19–8.13 (m, 2H, benzyl-*H*-4, 6), 7.76 (td, 3J = 7.9 Hz, 5J = 7.9 Hz, 5J = 0.5 Hz, 1H, benzyl-*H*-5), 7.64 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 5J = 4.7 Hz, 5J = 0.8 Hz, 1H, py-*H*-5) ppm. ^{13}C NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 166.6 (Cq, 1C, C=O), 152.5 (CH, 1C, py-*C*-6), 151.8 (Cq, 1C, benzyl-*C*-1), 147.2 (Cq, 1C, py-*C*-3), 146.5 (CH, 1C, py-*C*-2), 132.4 (CH, 1C, benzyl-*C*-6), 132.2 (Cq, 1C, benzyl-*C*-3), 130.1 (CH, 1C, benzyl-*C*-5), 127.6 (CH, 1C, C-4), 127.1 (CH, 1C, py-*C*-4), 124.7 (CH, 1C, py-*C*-5), 122.4 (CH, 1C, benzyl-*C*-2) ppm. HR-ESI-MS: m/z calculated for $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{O}_3$ [M+H] $^+$: 228.07675, 229.08011, found: 228.07644, 229.07983. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm $^{-1}$ = 2432 (br), 1695 (s), 1601 (w), 1425 (m), 1294 (s), 1272 (s), 1147 (m), 1039 (m), 819 (s), 759 (s), 692 (s), 678 (s), 639 (s).

4.2 Synthesis of 3-(3-pyridylazo)methyl benzoate (**8**)

To a suspension of 3-(3-pyridylazo)benzoic acid (14.32 g, 63.0 mmol) in dry MeOH (210 mL) 12 mL conc. sulfuric acid was added. After heating for 18 h under reflux the solvent was removed *in vacuo*. The residue was dissolved in 20 mL water and a pH of nine was adjusted by using a saturated sodium hydrogen carbonate solution. After extracting seven times with 50 mL DCM the combined organic phases were dried over MgSO_4 and the solvent removed *in vacuo*. The product was obtained as a red solid. Yield: 10.61 g (44.0 mmol, 70%). Anal. calculated for $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 64.72; H, 4.60; N, 17.42; found: C, 64.40; H, 4.61; N, 16.99. ^1H NMR (400.1 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.14 (dd, 4J = 2.4 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, py-*H*-2), 8.76 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.6 Hz, 1H, py-*H*-6), 8.37–8.35 (m, 1H, benzyl-*H*-2), 8.20 (ddd, 3J = 8.1 Hz, 4J = 2.4 Hz, 5J = 1.5 Hz, 1H, py-*H*-4), 8.17 (ddd, 3J = 7.9 Hz, 4J = 2.2 Hz, 5J = 1.3 Hz, 1H, benzyl-*H*-4), 8.14 (ddd, 3J = 7.7 Hz, 4J = 1.7 Hz, 5J = 1.2 Hz, 1H, benzyl-*H*-6), 7.76 (td, 3J = 7.9 Hz, 5J = 7.9 Hz, 5J = 0.5 Hz, 1H, benzyl-*H*-5), 7.63 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 5J = 4.7 Hz, 5J = 0.5 Hz, 1H, py-*H*-5) 3.91 (s, 3H, CH_3) ppm. ^{13}C NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ = 165.5 (Cq, 1C, C=O), 152.5

(CH, 1C, py C-6), 151.7 (Cq, 1C, benzyl C-1), 147.1 (Cq, 1C, py C-3), 146.5 (CH, 1C, py C-2), 132.1 (CH, 1C, benzyl C-6), 130.9 (Cq, 1C, benzyl C-3), 130.2 (CH, 1C, benzyl C-5), 127.8 (CH, 1C, benzyl C-4), 127.0 (CH, 1C, py C-4), 124.6 (CH, 1C, py C-5), 122.2 (CH, 1C, benzyl C-2), 52.5 (CH₃, 1C, CH₃) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* calculated for C₁₃H₁₂N₃O₃ [M+H]⁺: 242.09240, 243.09576, 244.09911, found: 242.09286, 243.09607, 244.09941. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3075 (w), 3024 (w), 2964 (w), 2852 (w), 1725 (s), 1580 (m), 1425 (s), 1296 (s), 1274 (s), 1192 (s), 1149 (s), 1072 (s), 968 (m), 913 (m), 811 (m), 751 (s), 694 (s), 676 (s), 543 (m). UV/Vis: 0.060 mM in MeCN, 316 nm ($\pi-\pi^*$, 12,833 L mol⁻¹ cm⁻¹), 430 nm ($\pi-\pi^*$, 783 L mol⁻¹ cm⁻¹).

4.3 Synthesis of 3-(3-pyridylazo)benzyl alcohol (9)

Under N₂-atmosphere, 3-(3-pyridylazo)methyl benzoate (10.61 g, 44.0 mmol) was dissolved in 150 mL dry tetrahydrofuran. A 1 M LiAlH₄-THF-solution (30.8 mL, 30.8 mmol, 0.7 eq.) was added dropwise while cooling with ice. The reaction mixture was stirred for two days at room temperature until quenching dropwise with water. The precipitate was filtered and washed with THF and the filtrate was extracted five times with 60 mL brine and five times with 60 mL THF. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified on silicagel by column chromatography (DCM/MeOH 10:1) and 3-(3-pyridylazo)benzyl alcohol was obtained as a red-orange solid. Yield: 4.29 g (20.1 mmol, 46%). Anal. calculated for C₁₂H₁₁N₂O: C, 67.59; H, 5.20; N, 19.71; found: C, 67.44; H, 5.29; N, 19.45. ¹H NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.13 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, py H-2), 8.75 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 1H, py H-6), 8.19 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, py H-4), 7.89 (ddd, ⁴J = 2.1 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, ⁵J = 0.7 Hz 1H, benzyl H-2), 7.82 (dt, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, ⁴J = 1.7 Hz 1H, benzyl H-4), 7.63 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.7 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 1H, py H-5), 7.60–7.55 (m, 1H, benzyl H-5), 7.56–7.52 (m, 1H, benzyl H-6), 5.40 (t, ³J = 5.8 Hz, 1H, OH), 4.63 (d, ³J = 5.8 Hz, 2H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 152.1 (CH, 1C, py C-6), 151.9 (Cq, 1C, benzyl C-3), 147.3 (Cq, 1C, py C-3), 146.3 (CH, 1C, py C-2), 144.3 (Cq, 1C, benzyl C-1), 130.0 (CH, 1C, benzyl C-5), 129.2 (CH, 1C, benzyl C-6), 126.9 (CH, 1C, py C-4), 124.6 (CH, 1C, py C-5), 122.0 (CH, 1C, benzyl C-4), 119.7 (CH, 1C, benzyl C-2), 62.4 (CH₂, 1C, CH₂) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* calculated for C₁₂H₁₂N₂O [M+H]⁺: 214.09749, 215.10084, 216.10420, found: 214.09762, 215.10076, 216.11301. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3197 (br), 2922 (w), 2871 (w), 2832 (w), 1595 (w), 1574 (w), 1462 (w), 1435 (m), 1419 (m), 1329 (w), 1245 (w), 1123 (w), 1082 (w), 1047 (m), 1025 (m), 792 (m), 686 (s), 627 (m), 527 (m). UV/Vis: 0.085 mM in MeCN, 319 nm ($\pi-\pi^*$, 16,868 L mol⁻¹ cm⁻¹), 430 nm ($\pi-\pi^*$, 1112 L mol⁻¹ cm⁻¹).

4.4 Synthesis of 3-(3-pyridylazo)benzyl chloride (10)

Under N₂-atmosphere, a solution of 3-(3-pyridylazo)benzyl alcohol (3.83 g, 18.0 mmol) in thionyl chloride (200 mL) was heated for 20 h at 90 °C. Excess thionyl chloride was removed *in vacuo* to give 3-(3-pyridylazo)benzyl chloride as a dark red solid. Yield: a quantitative yield was assumed. ¹H NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.32 (d, ⁴J = 2.3 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, py H-2), 8.95 (dd, ³J = 5.2 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, py H-6), 8.61 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ⁴J = 2.3 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, py H-4), 8.02 (d, ⁴J = 2.1 Hz, 1H, benzyl H-2), 8.00 (ddd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 5.2 Hz,

⁵J = 0.5 Hz, 1H, py H-5), 7.95 (ddd, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, 1H, benzyl H-4), 7.75–7.71 (m, 1H, benzyl H-6) 7.69–7.64 (m, 1H, benzyl H-5), 4.92 (s, 2H, CH₂) ppm. ¹³C NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 151.8 (Cq, 1C, benzyl C-3), 148.2 (Cq, 1C, py C-3), 147.3 (CH, 1C, py C-6), 141.7 (CH, 1C, py C-2), 139.5 (Cq, 1C, benzyl C-1), 133.1 (CH, 1C, benzyl C-6), 132.6 (CH, 1C, py C-4), 130.1 (CH, 1C, benzyl C-5), 126.7 (CH, 1C, py C-5), 123.6 (CH, 1C, benzyl C-4), 122.7 (CH, 1C, benzyl C-2), 45.3 (CH₂, 1C, CH₂) ppm. HR-ESI-MS: *m/z* calculated for C₁₂H₁₁ClN₃ [M+H]⁺: 232.06360, 233.06696, 234.06065, 235.06401, 236.06736, found: 232.06373, 233.06708, 234.06079, 235.06413, 235.95401. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3040 (br), 2358 (br), 2084 (br), 1964 (br), 1725 (m), 1603 (m), 1529 (m), 1456 (m), 1264 (m), 1135 (m), 1000 (m), 915 (m), 813 (m), 684 (s), 619 (s), 529 (s).

4.5 Synthesis of [N,N-bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamine (azpy-trident ligand) (5)

A solution of 3-(3-pyridylazo)benzyl chloride (0.32 g, 1.36 mmol) in 10 mL acetonitrile was added to a solution of bis(2-pyridylmethyl) amine (0.27 g, 1.36 mmol) and cesium carbonate (0.80 g, 2.45 mmol, 1.8 eq.) in 5 mL acetonitrile. After adding TBAI (0.17 g, 0.45 mmol, 0.33 eq.) the reaction mixture was stirred for 24 h at 90 °C and then three days at room temperature. The precipitate was filtered and washed with acetonitrile and the collected filtrates extracted three times with 20 mL H₂O and the aqueous phase three times with 20 mL DCM. The collected organic phases were dried over MgSO₄ and the solvent removed *in vacuo*. The crude product was purified using flash column chromatography (DCM/MeOH, MeOH 0 → 20%) to give the azpy-trident ligand as a red-brown oil. Yield: 0.10 g (0.25 mmol, 18%). Anal. calculated for C₂₄H₂₂N₆: C, 73.07; H, 5.62; N, 21.30; found: C, 72.60; H, 6.06; N, 21.08. ¹H NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.12 (dd, ⁴J = 2.4 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1H, azo-py H-2), 8.75 (dd, ³J = 4.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, azo-py H-6), 8.50 (ddd, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁵J = 0.9 Hz, 2H, py H-6), 8.19 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, azo-py H-4), 7.95 (t, ⁴J = 1.6 Hz, ⁴J = 1.6 Hz 1H, benzyl H-2), 7.79 (td, ³J = 7.6 Hz, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, 2H, py H-4), 7.82–7.77 (m, 1H, benzyl H-4), 7.68–7.64 (m, 1H, benzyl H-6), 7.63 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.7 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 1H, azo-py H-5), 7.61–7.57 (m, 1H, benzyl H-5), 7.59 (d, ³J = 7.8 Hz, 2H, py H-3), 7.26 (ddd, ³J = 7.5 Hz, ³J = 4.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2H, py H-5), 3.79 (s, 2H, benzyl CH₂), 3.78 (s, 4H, py CH₂) ppm. ¹³C NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 158.9 (Cq, 2C, py C-2), 152.1 (CH, 1C, azo-py C-6), 152.0 (Cq, 1C, benzyl C-3), 148.8 (CH, 2C, py C-6), 147.3 (Cq, 1C, azo-py C-3), 146.3 (CH, 1C, azo-py C-2), 140.6 (Cq, 1C, benzyl C-1), 136.6 (CH, 2C, py C-4), 132.3 (CH, 1C, benzyl C-6), 129.4 (CH, 1C, benzyl C-5), 126.9 (CH, 1C, azo-py C-4), 124.6 (CH, 1C, azo-py C-5), 122.8 (CH, 1C, benzyl C-2), 122.6 (CH, 2C, py C-3), 122.2 (CH, 2C, py C-5), 121.5 (CH, 1C, benzyl C-4), 59.1 (CH₂, 2C, py CH₂), 57.0 (CH₂, 1C, benzyl CH₂) ppm. EI-MS: *m/z* calculated for C₂₄H₂₂N₆ [M+H]⁺: 395.1, 396.1, 397.2, found: 395.1, 396.1, 397.1. HR-ESI-MS: *m/z* calculated for C₂₄H₂₃N₆ [M+H]⁺: 395.19787, 396.20123, 397.20458, found: 395.19777, 396.20111, 397.20440. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3054 (w), 3038 (w), 3001 (w), 2984 (w), 1605 (m), 1579 (w), 1480 (m), 1445 (m), 1428 (m), 1313 (w), 1246 (w), 1161 (w), 1130 (w), 1063 (w), 1018 (w), 845 (m), 766 (s), 733 (s), 705 (s), 612 (s). UV/Vis: 0.051 mM in MeCN, 319 nm ($\pi-\pi^*$, 12,493 L mol⁻¹ cm⁻¹), 436 nm (n- π^* , 641 L mol⁻¹ cm⁻¹).

4.6 Synthesis of [Fe(trident)(bmik)](ClO₄)₂ (1)

Under N₂-atmosphere a solution of bis(2-pyridylmethyl)benzylamine (0.58 g, 2 mmol) in 2.5 mL dry methanol was added to a solution of iron(II) perchlorate hydrate (0.51 g, 2 mmol) in 1 mL dry methanol. After stirring for four days at room temperature a solution of bis(1-methylimidazole)ketone (0.19 mg, 1 mmol) in 2.5 mL dry methanol was added. The reaction mixture was stirred for additional 20 h at room temperature. The resulting light blue solid was filtered and washed with dry methanol. The filtrate was reduced to 2 mL and stored at 8 °C until the product precipitated as a dark blue solid. The product was filtered, washed with dry MeOH and dry diethyl ether and dried *in vacuo*. Yield: 0.38 g (0.52 mmol, 52%). Anal. calculated for C₂₈H₂₉Cl₂FeN₇O₉: C, 45.80; H, 3.98; N, 13.35; found: C, 46.21; H, 4.03; N, 13.05. HR-ESI-MS: *m/z* calculated for C₂₈H₂₉FeN₇O [M]²⁺: 267.58860, 268.09028, 268.59196, 269.09363; found: 267.58846, 268.09013, 268.59181, 269.08756. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3135 (w), 2966 (w), 2928 (w), 2865 (w), 1768 (w), 1640 (w), 1608 (w), 1487 (w), 1427 (w), 1292 (w), 1168 (w), 1082 (m), 1025 (m), 900 (m), 766 (m), 707 (w), 620 (m), 603 (w), 419 (w), 289 (w). UV/Vis: 0.034 mM in DCM, 330 nm (22,153 L mol⁻¹ cm⁻¹), 569 nm (1392 L mol⁻¹ cm⁻¹).

4.7 Synthesis of [Fe(azpy-trident)(bmik)](ClO₄)₂ (2)

Under N₂-atmosphere a solution of the azpy-trident ligand (0.10 g, 0.25 mmol) in 3 mL dry methanol was added to a solution of iron(II) perchlorate hydrate (0.064 g, 0.25 mmol) in 1 mL dry methanol. After stirring for 20 h at room temperature, a solution of bis(1-methylimidazole)ketone (0.024 mg, 0.13 mmol) in 1 mL dry methanol was added. The reaction mixture was stirred for additional 20 h at room temperature. The both resulting blue and red-brown solids were separated manually. The red-brown product was washed with dry methanol and dry diethyl ether and dried *in vacuo*. Yield: 33.4 mg (0.040 mmol, 31%). Anal. calculated for C₃₃H₃₂Cl₂FeN₁₀O₉: C, 47.22; H, 3.84; N, 16.69; found: C, 47.69; H, 4.22; N, 16.24. HR-ESI-MS: *m/z* calculated for C₃₃H₃₂FeN₁₀O [M]²⁺: 319.10729, 320.10495, 320.60662, 321.10829; found: 319.10691, 320.10452, 320.60617, 321.10472. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3136 (w), 3073 (w), 2946 (w), 1642 (w), 1607 (w), 1573 (w), 1485 (w), 1424 (w), 1294 (w), 1193 (w), 1164 (w), 1079 (m), 1022 (m), 901 (w), 815 (w), 766 (m), 705 (m), 621 (m), 605 (w), 418 (w), 286 (w), 214 (w). FT-Raman (solid): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ 3068 (w), 1585 (w), 1493 (m), 1458 (s), 1200 (s), 1140 (w), 1039 (w), 1024 (w), 1001 (w), 933 (w). UV/Vis: 0.024 mM in DCM, 320 nm ($\pi-\pi^*$, 35,747 L mol⁻¹ cm⁻¹), 435 nm (n- π^* , 2545 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Acknowledgment: The authors thank Spectroscopic Department of the Institute of Inorganic Chemistry for Spectroscopic Measurements. We thank Nicolai Burzlaff for the provision of bmik.

Author contributions: All the authors have accepted responsibility for the entire content of this submitted manuscript and approved submission.

Research funding: This study was funded by Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) through Sonderforschungsbereich CRC 677 (Function by Switching).

Conflict of interest statement: The authors declare no conflicts of interest regarding this article.

References

- Cambi L., Szegö L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1931, **64**, 2591–2598.
- Gütlich P., Hauser A., Spiering H. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1994, **33**, 2024–2054.
- Gütlich P., Goodwin H. A., Eds. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I, Topics in Current Chemistry*, Vol. 233; Springer: Berlin, Heidelberg, 2004.
- Gütlich P. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, **2013**, 581–591.
- Gütlich P., Garcia Y., Goodwin H. A. *Chem. Soc. Rev.* 2000, **29**, 419–427.
- Halcrow M. A. *Spin-Crossover Materials. Properties and Applications*; Wiley: Chichester, 2013.
- Kahn O., Kröber J., Jay C. *Adv. Mater.* 1992, **4**, 718–728.
- Kröber J., Codjovi E., Kahn O., Groliere F., Jay C. *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 9810–9811.
- Kahn O. *Science* 1998, **279**, 44–48.
- Sanvito S. *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 3336–3355.
- Létard J.-F., Guionneau P., Goux-Capes L. Towards spin crossover applications. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Gütlich P., Goodwin H. A., Eds. Springer: Berlin, Heidelberg, 2004, pp. 221–249.
- Bousseksou A., Molnár G., Salmon L., Nicolazzi W. *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 3313–3335.
- Jureschi C.-M., Linares J., Boulmaali A., Dahoo P., Rotaru A., Garcia Y. *Sensors* 2016, **16**, 187–195.
- Ruben M., Breuning E., Lehn J.-M., Ksenofontov V., Renz F., Gütlich P., Vaughan G. B. M. *Chem. Eur. J.* 2003, **9**, 4422–4429.
- Kumar K. S., Ruben M. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, **60**, 7502–7521.
- Weber B., Bauer W., Obel J. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, **47**, 10098–10101.
- Thies S., Bornholdt C., Köhler F., Sönnichsen F. D., Näther C., Tuczek F., Herges R. *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 10074–10083.
- Venkataramani S., Jana U., Dommaschk M., Sönnichsen F. D., Tuczek F., Herges R. *Science* 2011, **331**, 445–448.
- Thies S., Sell H., Schütt C., Bornholdt C., Näther C., Tuczek F., Herges R. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, **133**, 16243–16250.
- Dommaschk M., Schütt C., Venkataramani S., Jana U., Näther C., Sönnichsen F. D., Herges R. *Dalton Trans.* 2014, **43**, 17395–17405.
- Ni Z., Fiedler S. R., Shores M. P. *Dalton Trans.* 2011, **40**, 944–950.
- Salaam J., Rivat M., Fogeron T., Hasserodt J. *Anal. Sens.* 2021, **1**, 11–29.
- Brandenburg H., Krahmer J., Fischer K., Schwager B., Flöser B., Näther C., Tuczek F. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, **2018**, 576–585.
- Klaß M., Krahmer J., Näther C., Tuczek F. *Dalton Trans.* 2018, **47**, 1261–1275.
- Kurz H., Schötz K., Papadopoulos I., Heinemann F. W., Maid H., Guldi D. M., Köhler A., Hörner G., Weber B. *J. Am. Chem. Soc.* 2021, **143**, 3466–3480.
- Dommaschk M., Gutzeit F., Boretius S., Haag R., Herges R. *Chem. Commun.* 2014, **50**, 12476–12478.
- Dommaschk M., Thoms V., Schütt C., Näther C., Puttreddy R., Rissanen K., Herges R. *Inorg. Chem.* 2015, **54**, 9390–9392.

28. Kurz H., Lochenie C., Wagner K. G., Schneider S., Karg M., Weber B. *Chem. Eur J.* 2018, 24, 5100–5111.
29. Lochenie C., Wagner K. G., Karg M., Weber B. *J. Mater. Chem. C* 2015, 3, 7925–7935.
30. Thies S., Sell H., Bornholdt C., Schütt C., Köhler F., Tuczek F., Herges R. *Chem. Eur J.* 2012, 18, 16358–16368.
31. Schütt C., Heitmann G., Wendler T., Krahwinkel B., Herges R. *J. Org. Chem.* 2016, 81, 1206–1215.
32. Dommaschk M., Näther C., Herges R. *J. Org. Chem.* 2015, 80, 8496–8500.
33. Dommaschk M., Peters M., Gutzeit F., Schütt C., Näther C., Sönnichsen F. D., Tiwari S., Riedel C., Boretius S., Herges R. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 7552–7555.
34. Ludwig J., Helberg J., Zipse H., Herges R. *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, 16, 2119–2126.
35. Ludwig J., Moje T., Röhricht F., Herges R. *Beilstein J. Org. Chem.* 2020, 16, 2589–2597.
36. Dommaschk M., Gröbner J., Wellm V., Hövener J.-B., Riedel C., Herges R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, 21, 24296–24299.
37. Wellm V., Groebner J., Heitmann G., Sönnichsen F. D., Herges R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 8220–8226.
38. Wellm V., Näther C., Herges R. *J. Org. Chem.* 2021, 86, 9503–9514.
39. Hamann J. N., Rolff M., Tuczek F. *Dalton Trans.* 2015, 44, 3251–3258.
40. Elgafi S., Field L. D., Messerle B. A., Hambley T. W., Turner P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1997, 2341–2346; <https://doi.org/10.1039/a700474e>.
41. Priewisch B., Rück-Braun K. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 2350–2352.
42. Britovsek G. J. P., England J., White A. J. P. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 8125–8134.
43. De S., Tewary S., Garnier D., Li Y., Gontard G., Flambard A., Breher F., Boillot M., Rajaraman G., Lescouezec R. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018, 2018, 414–428.
44. Evans D. F. *J. Chem. Soc.* 1959, 2003–2005; <https://doi.org/10.1039/jr9590002003>.
45. Grant D. H. *J. Chem. Educ.* 1995, 72, 39–40.
46. Livs D. H., Chan S. I. *Anal. Chem.* 1970, 42, 791–792.
47. Bain G. A., Berry J. F. *J. Chem. Educ.* 2008, 85, 532–536.
48. Megow S., Fitschen H.-L., Tuczek F., Temps F. *J. Phys. Chem. Lett.* 2019, 10, 6048–6054.
49. Schlimm A., Löw R., Rusch T., Röhricht F., Strunkus T., Tellkamp T., Sönnichsen F., Manthe U., Magnussen O., Tuczek F., Herges R. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 6574–6578.

Supplementary Material: The online version of this article offers supplementary material (<https://doi.org/10.1515/znb-2022-0011>).

5.5.2 Nachweis eines intermolekularen LD-CISSL-Effekts

In der Veröffentlichung, die in Abschnitt 5.5.1 vorgestellt wurde, konnte erfolgreich ein intermolekularer LD-CISSL-Effekt des bmik-Komplexes **27** mithilfe konzentrationsabhängiger EVANS-NMR-Messungen nachgewiesen werden.^[196] Ursprünglich sollte der intermolekulare LD-CISSL-Effekt anhand eines analogen Zink-Komplexes **36** bewiesen werden. Dabei sollte, wie in Abbildung 5.20 gezeigt, ebenfalls ein Nickel(II)-CISSL-System verwendet werden und das Zink-System **36** als photodisssoziierbarer Ligand fungieren. Ein Zink(II)-Komplex ist als d¹⁰-System sowohl fünffach- als auch sechsfach-koordiniert diamagnetisch, während ein Nickel(II)-System vierfach- als diamagnetischer LS- und fünffach-koordiniert als paramagnetischer HS-Komplex vorliegt. Wie in Abbildung 5.20 links zu sehen, sollte der Zn(II)-bmik-Komplex **36** als *trans*-Isomer an das Nickel(II)-System koordinieren, wodurch dieses paramagnetisch wird. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm sollte das rechts gezeigte *cis*-Isomer des Zink-bmik-Komplexes **36** erhalten werden, dessen photoschaltbare Einheit in der *cis*-Konfiguration dekoordinieren sollte. Dadurch würde der Nickel(II)-Komplex quadratisch-planar vorliegen und diamagnetisch sein. Durch anschließende Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm sollte wieder der ursprüngliche paramagnetische Zustand zurückgewonnen werden. Ein solches reversibles Schalten zwischen dem diamagnetischen und paramagnetischen Nickel(II)-System in Abhängigkeit der *cis*-/*trans*-Isomerisierung der photoschaltbaren Azoeinheit ließe sich schließlich mithilfe der EVANS-NMR-Suszeptibilitätsmessung nachweisen.

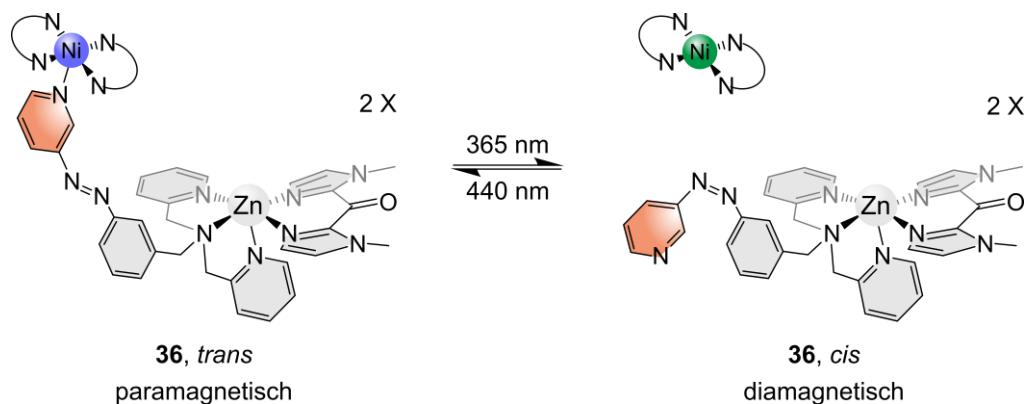


Abbildung 5.20: Idee zum Nachweis eines intermolekularen LD-CISSL-Effekts: Der links gezeigte Zn(II)-bmik-Komplex **36** soll als *trans*-Isomer an ein Ni(II)-Komplex koordinieren, der dadurch paramagnetisch wird. Durch Belichtung mit 365 nm soll der rechts gezeigte *cis*-Zn(II)-bmik-Komplex **36** erhalten werden, wodurch die Azoeinheit dekoordiniert und das Ni(II)-System diamagnetisch vorliegt. Mittels Belichtung von 440 nm kann zurück in den paramagnetischen Zustand geschaltet werden.

Im Folgenden sollen zunächst die Synthese des Zink(II)-bmik-Komplexes **36** und anschließend UV/Vis- sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen hinsichtlich der Photoschaltbarkeit vorgestellt werden. Abschließend werden die Ergebnisse zum Nachweis eines intermolekularen LD-CISSL-Effekts unter Verwendung verschiedener Nickel(II)-Systeme diskutiert.

5.5.2.1 Synthese und Untersuchungen des Zn(II)-bmik-Komplexes

Neben dem zuvor erwähnten Ziel, den Zn(II)-bmik-Komplex **36** für den Nachweis eines intermolekularen LD-CISSL-Effekts zu verwenden, kann die Generierung eines solchen diamagnetischen Komplexes ebenfalls genutzt werden, um strukturelle Informationen mithilfe der NMR-Spektroskopie zu erhalten.

Für die Synthese wurde, wie in Abbildung 5.21 gezeigt, wie beim analogen Eisen(II)-bmik-Komplex **27** vorgegangen.^[196] In einem ersten Reaktionsschritt wurde der Azpy-Trident-Ligand **4**, gelöst in Methanol p.a., zu einer Lösung von Zink(II)-perchlorat-Hexahydrat in Methanol p.a. gegeben und der Reaktionsansatz für einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Dabei wurde der Reaktionskolben mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet, um das *cis*-Isomer des Liganden **4** zu erzeugen und die Koordination in der *fac*-2-Geometrie zu fördern. Anschließend ist eine Lösung des bmik-Liganden **15** in Methanol p.a. zugegeben und der Reaktionsansatz für einen weiteren Tag ohne Belichtung bei Raumtemperatur gerührt worden. Der dabei entstandene Feststoff wurde von der Reaktionslösung abgetrennt und konnte als homoleptischer Zn(II)-bmik-Komplex identifiziert werden. Das Filtrat wurde in der Kälte gelagert und der ausgefallene Feststoff isoliert. Der gewünschte Komplex **36** konnte zwar mittels hochauflösender Massenspektrometrie nachgewiesen werden, wies aber auch nach mehrmaligen Aufreinigungsversuchen noch Verunreinigungen auf (siehe unten), sodass auf die Angabe einer Ausbeute verzichtet wurde.

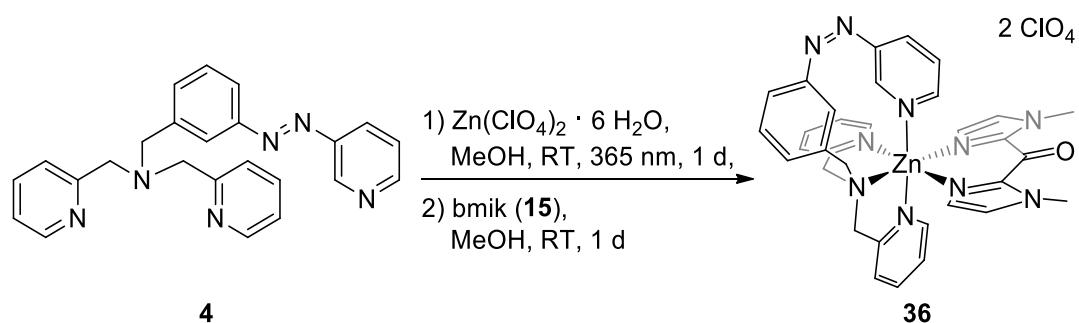


Abbildung 5.21: Syntheseschema zur Darstellung des Zn(II)-Komplexes **36** mit ClO_4^- als Gegenion: Als Erstes wurde der Azpy-Trident-Ligand **4** in abs. Methanol zu Zink(II)-perchlorat-Hexahydrat in abs. MeOH gegeben und unter Rühren bei RT für 1 d mit 365 nm belichtet. Im zweiten Reaktionsschritt wurde mit bmik (**15**) versetzt und einen weiteren Tag ohne Belichtung bei RT gerührt.

Analog zum Zn(II)-bmik-Modellsystem **22** (vgl. Abschnitt 4.5.3) ist auch beim Zn(II)-bmik-Komplex **36** zunächst versucht worden, den Komplex mit BF_4^- als Gegenion zu erhalten. Der Komplex konnte dabei zwar ebenfalls mittels hochauflösender Massenspektrometrie nachgewiesen werden, wies aber noch so starke Verunreinigungen auf, dass schließlich auf ClO_4^- als Gegenion zurückgegriffen und der Ansatz mit BF_4^- nicht weiterverfolgt wurde.

In Tabelle 5.6 sind die berechneten und gemessenen Werte sowie die daraus gebildete Differenz der CHNS-Analyse gezeigt. Während der gemessene Wasserstoffwert mit 0.20 % nur eine sehr geringe Abweichung zum theoretischen Wert aufweist, liegen beim Kohlenstoffwert mit 7.73 % und beim Stickstoffwert mit 5.94 % größere Differenzen vor. Auch nach wiederholten, verschiedenen Aufreinigungsversuchen konnte keine bessere Elementaranalyse und somit kein sauberes Produkt von **36** erhalten werden.

Tabelle 5.6: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des Zn(II)-bmik-Komplexes **36** mit ClO₄⁻ als Gegenion.

C ₃₃ H ₃₂ Cl ₂ N ₁₀ O ₉ Zn	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	46.69	3.80	16.50
gefunden	38.96	4.00	10.57
Differenz	7.73	0.20	5.94

Zusätzlich wurde das in Abbildung 5.22 in blau gezeigte IR-Spektrum des Zn(II)-bmik-Komplexes **36** aufgenommen; im Vergleich ist das des Fe(II)-bmik-LD-CISSL-Komplexes **27** in rot und das des Azpy-Trident-Liganden **4** in schwarz abgebildet. Es lassen sich sowohl beim Fe(II)-bmik- **27**, als auch beim Zn(II)-bmik-Komplex **36** die charakteristischen Doppelbanden der C=C- sowie C=N-Valenzschwingungen (1480 cm⁻¹, 1467 cm⁻¹ und 1445 cm⁻¹, 1428 cm⁻¹) des Azpy-Trident-Liganden **4** erkennen. Dabei werden allerdings die Doppelbanden bei höheren Wellenzahlen (1605 cm⁻¹ und 1578 cm⁻¹) von der Carbonyl-Bande des bmik-Liganden **15** bei 1666 cm⁻¹ (blaues Spektrum, Zn(II)-bmik-Komplex **36**) bzw. 1640 cm⁻¹ (rotes Spektrum, Fe(II)-bmik-Komplex **27**) überdeckt. Ebenfalls sind im Bereich von 800 cm⁻¹ bis 600 cm⁻¹ die C-H-Deformationsschwingungen mono- und disubstituierter Aromaten in allen drei IR-Spektren wiederzufinden. Außerdem weisen beide Komplexe **27** (1523 cm⁻¹, 901 cm⁻¹) und **36** (1547 cm⁻¹, 903 cm⁻¹) typische Banden des bmik-Liganden **15** auf, wie sie bereits beim analogen CISSL-System **14** vorhanden gewesen sind (vgl. Kapitel 4.5.2). Abschließend lässt sich auch die starke, breite Perchlorat-Bande bei 1079 cm⁻¹ bei beiden Komplexen **27** und **36** wiederfinden.

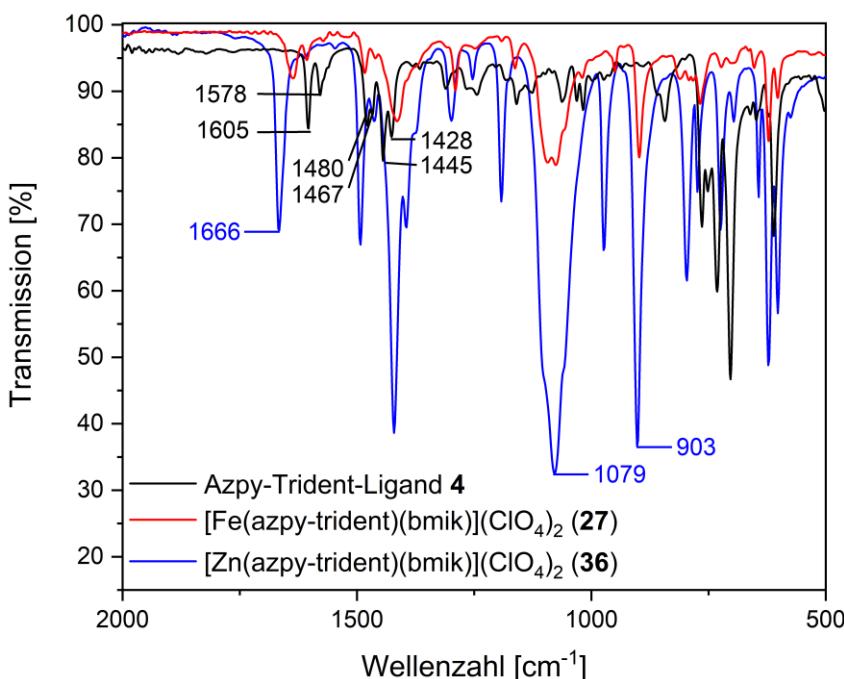


Abbildung 5.22: Gezeigt sind die IR-Spektren des Azpy-Trident-Liganden **4** (schwarz), des Fe(II)-bmik-Komplexes **27** (rot) sowie des Zn(II)-bmik-Komplexes **36** (blau).

Um Informationen über die Sauberkeit und Koordinationsgeometrie des vorliegenden Zink(II)-bmik-Komplexes **36** zu erhalten, ist das in Abbildung 5.23 unten in schwarz gezeigte ¹H-NMR-Spektrum in DMSO-d₆ aufgenommen worden. Für die Zuordnung der Signale wurden zusätzlich das ¹³C-NMR- sowie DEPT-135-Spektrum und zweidimensionale Korrelationsspektren (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HSQC, ¹H,¹³C-HMBC) herangezogen. Dabei konnten allerdings nur die H-Atome des Azopyridins (H-8, H-10 und H-12) sowie zwei Signale der Pyridinringe des tridentaten Grundgerüsts (H-16 und H-18) sicher zugeordnet werden. Alle weiteren Signale aromatischer H-Atome befinden sich im Bereich von 8.06 ppm bis 7.40 ppm, konnten aber aufgrund starker Überlagerungen nicht zugeordnet werden. Signale der CH₂-Gruppen konnten im aliphatischen Bereich identifiziert werden, wobei die der photoschaltbaren Einheit in grün und die des tridentaten Grundgerüsts in rot markiert sind (Abbildung 5.23 unten, schwarzes Spektrum). Dabei fällt vor allem auf, dass die CH₂-Signale des tridentaten Grundgerüsts (rote Markierungen) in zwei Doublets aufspalten, deren Verschiebungen sich mit 4.29 ppm und 3.81 ppm deutlich voneinander unterscheiden. Beim freien Azpy-Trident-Liganden **4** zeigte sich für dieselben CH₂-Gruppen lediglich ein Singulett bei 3.78 ppm und auch die Signale der aromatischen H-Atome liegen beim Liganden **4** mehr im Hochfeld (vgl. Kapitel 5.2.1). Insgesamt betrachtet sprechen diese Verschiebungen für die erfolgreiche Koordination des Azpy-Trident-Liganden **4**. Die aromatischen H-Atome des bmik-Liganden **15** konnten nicht zweifelsfrei zugeordnet werden und müssen ebenfalls in dem Bereich von 8.06 ppm bis 7.40 ppm zu finden sein. Die CH₃-Signale hingegen liegen im aliphatischen Bereich bei 4.07 ppm und sind in Abbildung 5.23 im schwarzen

Spektrum anhand der blauen Markierungen gezeigt. Problematisch hierbei ist allerdings, dass die Integration der Signale zeigte, dass das Singulett lediglich zwei H-Atomen entspricht und somit nicht die erforderlichen sechs H-Atome des bmik-Liganden **15** zu finden sind. Da im ^{13}C -NMR- sowie im IR-Spektrum (Abbildung 5.22) jeweils die Carbonyl-Funktion des bmik-Liganden **15** aufzufinden ist und sich der Komplex **36** ebenfalls massenspektrometrisch nachweisen lässt, kann tendenziell vom Vorhandensein und der Koordination des bmik-Liganden **15** ausgegangen werden. Möglich ist, dass aufgrund der Koordination auch die CH_3 -Signale aufspalten; dies konnte allerdings anhand der vorhandenen Spektren nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ebenfalls kann auch das Vorhandensein von verschiedenen Komplexspezies dazu führen, dass die Integrale der Signale nicht passend sind.

Um ein besseres Verständnis für die Signalzuordnung zu bekommen, ist die Probe für 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet worden. Dadurch sollte das *cis*-Isomer der photoschaltbaren Einheit erhalten werden; das zugehörige ^1H -NMR-Spektrum ist in Abbildung 5.23 oben in rot gezeigt. Im Vergleich zum Initialspektrum (Abbildung 5.23 unten, schwarz) lässt sich erkennen, dass die Intensitäten der zuvor zugeordneten Signale abgenommen und die einiger anderer Signale zugenommen hat, welche sich somit dem *cis*-Isomer zuordnen lassen. Es lässt sich aber auch sehen, dass viele Signale im Spektrum unverändert bleiben und somit auf nicht photoschaltbare Verunreinigungen zurückzuführen sind. Interessant ist vor allem der aliphatische Bereich, in dem die Intensitäten aller im Initialspektrum markierter Signale abgenommen haben und somit auch das Signal, dass der CH_3 -Gruppe des bmik-Liganden **15** zugeordnet wurde. In Folge des *trans* \rightarrow *cis*-Übergangs sind insbesondere im Bereich von 3.90 ppm bis 4.15 ppm Signale hinzugekommen; durch die Überlagerungen (auch mit *trans*-Signalen) und dem Fehlen von zweidimensionalen Korrelationsspektren konnten im *cis*-Spektrum allerdings keine genauen Zuordnungen getroffen werden. Insgesamt betrachtet deuten die NMR-Spektren zwar auf den Erhalt des gewünschten Zink(II)-bmik-Komplexes **36** hin, allerdings sind noch Verunreinigungen zu erkennen, was im Einklang mit der oben diskutierten Elementaranalyse ist. Auch wenn insbesondere das Aufsplitten der CH_2 -Signale ein interessantes Indiz für die Koordination des photoschaltbaren Liganden **4** ist, so konnte nicht, wie erhofft, die genaue Komplexgeometrie aus den erhaltenen NMR-Spektren abgeleitet werden.

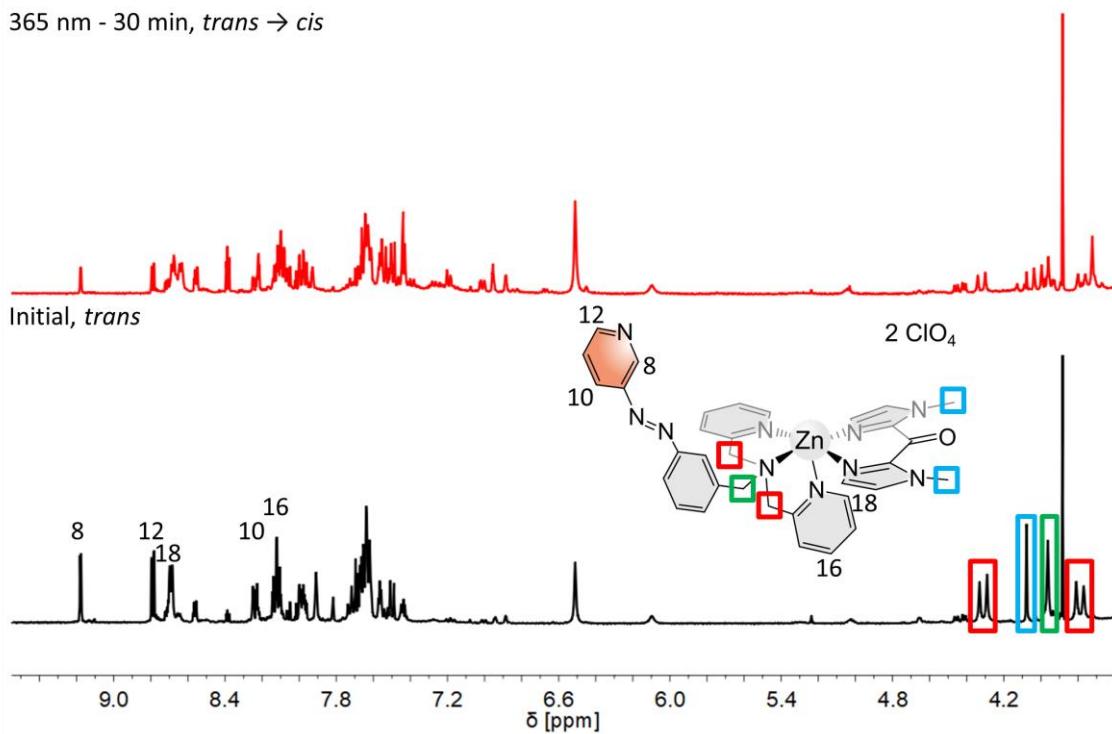


Abbildung 5.23: Gezeigt ist das ^1H -NMR-Spektrum des Zink(II)-bmik-Komplexes **36** vor der Belichtung (unten, schwarz) in DMSO- d_6 sowie das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten (oben, rot).

Obwohl mit den bisherigen analytischen Methoden gezeigt werden konnte, dass der Zink(II)-bmik-Komplex **36** nicht sauber erhalten wurde, sollte das photoschaltbare Verhalten zusätzlich mittels der UV/Vis-Spektroskopie untersucht werden. Dafür ist zunächst eine 0.021 mM Lösung des Komplexes **36** in Acetonitril gemessen worden. Im Vergleich zum Azpy-Trident-Liganden **4** und zum analogen Eisen(II)-bmik-Komplex **27** weist der Zink-Komplex **36** eine deutlich schlechtere Löslichkeit auf, weshalb hier nicht in Dichlormethan gemessen werden konnte. Das zugehörige Initialspektrum ist in Abbildung 5.24 in schwarz gezeigt und es lassen sich die für Azoverbindungen charakteristische π - π^* -Bande bei 313 nm ($16479 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie die n- π^* -Bande bei 435 nm ($2271 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) erkennen. Dass dabei die π - π^* -Bande deutlich intensiver als die n- π^* -Bande vorliegt, passt sehr gut zum thermodynamisch stabileren *trans*-Isomer. Zusätzlich sind Schultern bei 335 nm, 352 nm und 379 nm zu sehen, die sehr gut zu den MLCT-Banden des analogen Eisen(II)-bmik-Komplexes **36** (vgl. Veröffentlichung im Abschnitt 5.5.1) passen.^[196] Die Probe ist für zehn Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm belichtet worden, um so den *trans* → *cis*-Übergang zu induzieren. Das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 5.24 in rot dargestellt und zeigt eine deutliche Abnahme der π - π^* -Bande bei 313 nm und eine leichte Zunahme der n- π^* -Bande bei 435 nm ($2571 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Weitere Veränderungen, die auf eine Koordination (intra- oder intermolekular) des Azopyridins

hindeuten, sind nicht zu erkennen. Durch die zehnminütige Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm konnte erfolgreich zurück zum *trans*-Isomer geschaltet werden, was in Abbildung 5.24 in blau gezeigt ist. Insgesamt sind drei Belichtungszyklen (*trans* → *cis* → *trans*) durchgeführt worden, wobei keine Ermüdungserscheinungen zu erkennen sind. Durch die noch vorhandenen Verunreinigungen muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass die gezeigten Werte des Extinktionskoeffizienten nicht korrekt sind und somit die Intensitäten der Banden nicht mit denen des Azpy-Trident-Liganden **4** oder des analogen Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** zu vergleichen sind.

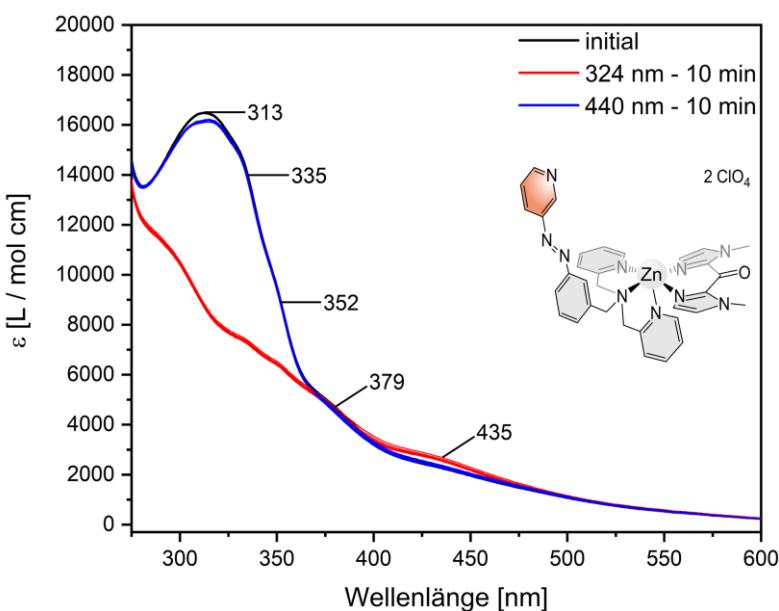


Abbildung 5.24: UV/Vis-Belichtungsexperiment des Zink(II)-bmik-Komplexes **36** in MeCN mit $c = 0.021 \text{ mM}$: Das Initialspektrum ist in schwarz, die Spektren nach Belichtung mit 324 nm für 10 min in rot und die Spektren nach Belichtung mit 440 nm für 10 min in blau dargestellt.

Nachdem anhand der NMR- sowie UV/Vis-Spektroskopie gezeigt werden konnte, dass der Zink(II)-bmik-Komplex **36** reversibel zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer geschaltet werden kann, sollten auch trotz noch vorhandener Verunreinigungen erste Untersuchungen hinsichtlich eines intermolekularen LD-CISSL-Effekts durchgeführt werden. Die Ergebnisse hierzu sollen im Folgenden vorgestellt und diskutiert werden.

5.5.2.2 Untersuchungen des intermolekularen LD-CISSL-Effekts

Wie in Abbildung 5.20 gezeigt, sollte der Zink(II)-bmik-Komplex **36** intermolekular an ein Nickel(II)-System koordinieren und in Folge des *trans* → *cis*-Übergangs dekoordinieren. Da sich dadurch bei dem Nickel(II)-System die Koordinationsgeometrie und damit einhergehend der Spinzustand ändert, fungiert ein solches Nickel(II)-System als eine Art Sonde. Die genannten Veränderungen lassen sich mittels der EVANS-NMR- und UV/Vis-Spektroskopie nachweisen. Als Nickel(II)-System sollte zunächst das in Abbildung 5.25 links gezeigte Nickel(II)cyclam-System **37** eingesetzt werden, das für koordinationsinduzierte Spinübergänge bekannt ist.^[197–201] Dieses konnte zwar erfolgreich synthetisiert werden, wies aber in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln eine zu schlechte Löslichkeit für die nachfolgenden Experimente auf. In koordinierenden Lösungsmitteln lag der Nickel(II)cyclam-Komplex **37** allerdings bereits paramagnetisch vor, weshalb dieser nicht für die EVANS-NMR-Untersuchung geeignet war. Aus diesem Grund ist von dem Nickel(II)cyclam-System **37** abgesehen worden und stattdessen sowohl der Nickel(II)-Salpn-Komplex **38** (Abbildung 5.25 Mitte) als auch der Ni-TPPF₂₀²⁻-Komplex **39** (Abbildung 5.25 rechts) verwendet worden. Der Nickel(II)-Salpn-Komplex **38** ist dabei noch von HANNAH BRANDENBURG^[135,149] vorhanden gewesen und der Ni-TPPF₂₀-Komplex **39** konnte von der Arbeitsgruppe HERGES^[132,133] zur Verfügung gestellt werden.

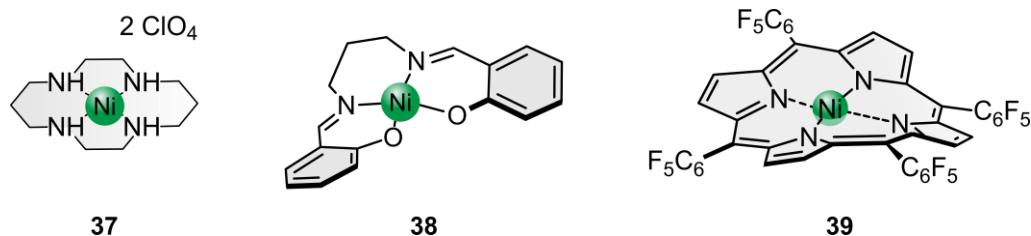


Abbildung 5.25: Literaturbekannte CISSL-Nickel(II)-Systeme für den Nachweis eines intermolekularen LD-CISSL-Effekts: Links ist der Nickel(II)-Cyclam-Komplex **37**,^[197–201] in der Mitte der Nickel(II)-Salpn-Komplex **38**^[135,149] und rechts der Ni-TPPF₂₀-Komplex **39**^[132,133] gezeigt.

Zuerst sollte der Zink(II)-bmik-Komplex **36** UV/Vis-spektroskopisch mit dem Ni(II)salpn-System **38** untersucht werden, was in Abbildung 5.26 oben gezeigt ist. Um zu sehen, welche Veränderungen der UV/Vis-Spektren bei einer Änderung der Koordinationsumgebung des Ni(II)salpn-Komplexes **38** zu erwarten sind, ist der Komplex **38** zunächst in Acetonitril ($c = 0.0153 \text{ mM}$, grünes Spektrum, Abbildung 5.26 oben) sowie in Pyridin ($c = 0.0152 \text{ mM}$, hellblaues Spektrum, Abbildung 5.26 oben) gemessen worden. Wie zu erkennen, weist der quadratisch-planare Komplex in MeCN zwei MLCT-Banden bei 349 nm ($7621 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 419 nm ($6323 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. In Pyridin koordiniert dieses, wodurch ein oktaedrischer Ni(II)-HS-Komplex gebildet und das in hellblau gezeigte Spektrum mit nur noch einer MLCT-Bande bei 384 nm ($11747 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erhalten wird. Diese Veränderungen der MLCT-Banden in Lage und

Intensität aufgrund des CISSL-Effekts konnten bereits erfolgreich von HANNAH BRANDENBURG gezeigt werden.^[135,149]

Als Nächstes ist der Ni(II)salpn-Komplex **38** in Acetonitril mit dem Zink(II)-bmik-Komplex **36** in einem 20-fachen Überschuss versetzt worden. Wie in Abbildung 5.20 gezeigt, soll der Zink-Komplex **36** als *trans*-Isomer an das Nickel-System koordinieren und als *cis*-Isomer dekoordinieren; so müsste bei Vorliegen des *trans*-Isomers eine MLCT-Bande bei 384 nm bzw. die beiden MLCT-Banden bei 348 nm sowie 419 nm für den quadratisch-planaren Komplex bei Vorliegen des *cis*-Isomers von Komplex **36** zu sehen sein.

Das erhaltene Initialspektrum ist in Abbildung 5.26 oben in schwarz gezeigt. Da die Konzentration des Zink-Komplexes **36** aufgrund der Verunreinigungen unbekannt ist, sind die Spektren auf die Konzentration des Nickel-Komplexes **38** referenziert worden; daher erscheinen die Banden des Zink-Komplexes **38** intensiver und die Werte des Extinktionskoeffizienten sind nicht als real anzusehen. Das Initialspektrum zeigt die typischen $\pi-\pi^*$ - sowie $n-\pi^*$ -Banden bei 313 nm bzw. 435 nm, wobei im Vergleich zur Initialmessung aus Abschnitt 5.5.2.1 keine zusätzliche Bande bei 379 nm vorhanden ist. Erst nach Belichtung mit 324 nm für zehn Minuten (*trans* → *cis*) taucht die Bande bei 379 nm auf (Abbildung 5.26 oben, rotes Spektrum). Da in dem Bereich nur bei Vorliegen des *trans*-Isomers eine Bande erwartet wird, spricht dies hier nicht für die Koordination des Zink-Komplexes **36** an das Nickel-System **38**. Erwartungsgemäß nimmt auch die Intensität der $n-\pi^*$ -Bande zu, was sehr gut zum *trans* → *cis*-Übergang passt. Mittels Belichtung mit 440 nm für zehn Minuten nimmt die Intensität der $n-\pi^*$ -Bande wieder ab, allerdings bleibt die Bande bei 379 nm erhalten (Abbildung 5.26 oben, blaues Spektrum).

Insgesamt wurden drei solcher Belichtungszyklen (*trans* → *cis* → *trans*) durchgeführt, wobei keine weiteren Veränderungen festgestellt wurden und die Bande bei 379 nm durchgehend bestehen blieb. Warum das Initialspektrum im Vergleich zur ersten UV/Vis-Messung (vgl. Abschnitt 5.5.2.1) anders aussieht, ist nicht bekannt. Das Auftauchen und anschließende Bleiben der Bande bei 379 nm nach der ersten Belichtung spricht allerdings nicht für ein reversibles Koordinieren bzw. Dekoordinieren der Azopyridineinheit des Zink-Komplexes **36** an den Ni(II)salpn-Komplex **38**. Problematisch ist hierbei auch, dass die Azopyridin-Banden die MLCT-Banden des Nickel-Komplexes **38** überdecken und daher nur sehr schwierig Aussagen über eine mögliche Koordination getroffen werden können. Zu erwähnen ist an dieser Stelle ebenfalls, dass der Zink(II)-bmik-Komplex **36** nicht rein erhalten werden konnte. Daher stimmen einerseits die gezeigten Extinktionskoeffizienten nicht, andererseits könnte entsprechend auch das Schaltverhalten allgemein und dadurch zum Beispiel auch das Initialspektrum anders als bei der

vorherigen UV/Vis-Messung des Komplexes **36** sein (vgl. Abschnitt 5.5.2.1).

Um eine Veränderung der UV/Vis-Spektren trotz der Intensität und Lage der Azopyridin-Banden besser sehen zu können, ist auf das Ni-TPPF₂₀-System **39** zurückgegriffen worden. Die erhaltenen UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 5.26 unten dargestellt.

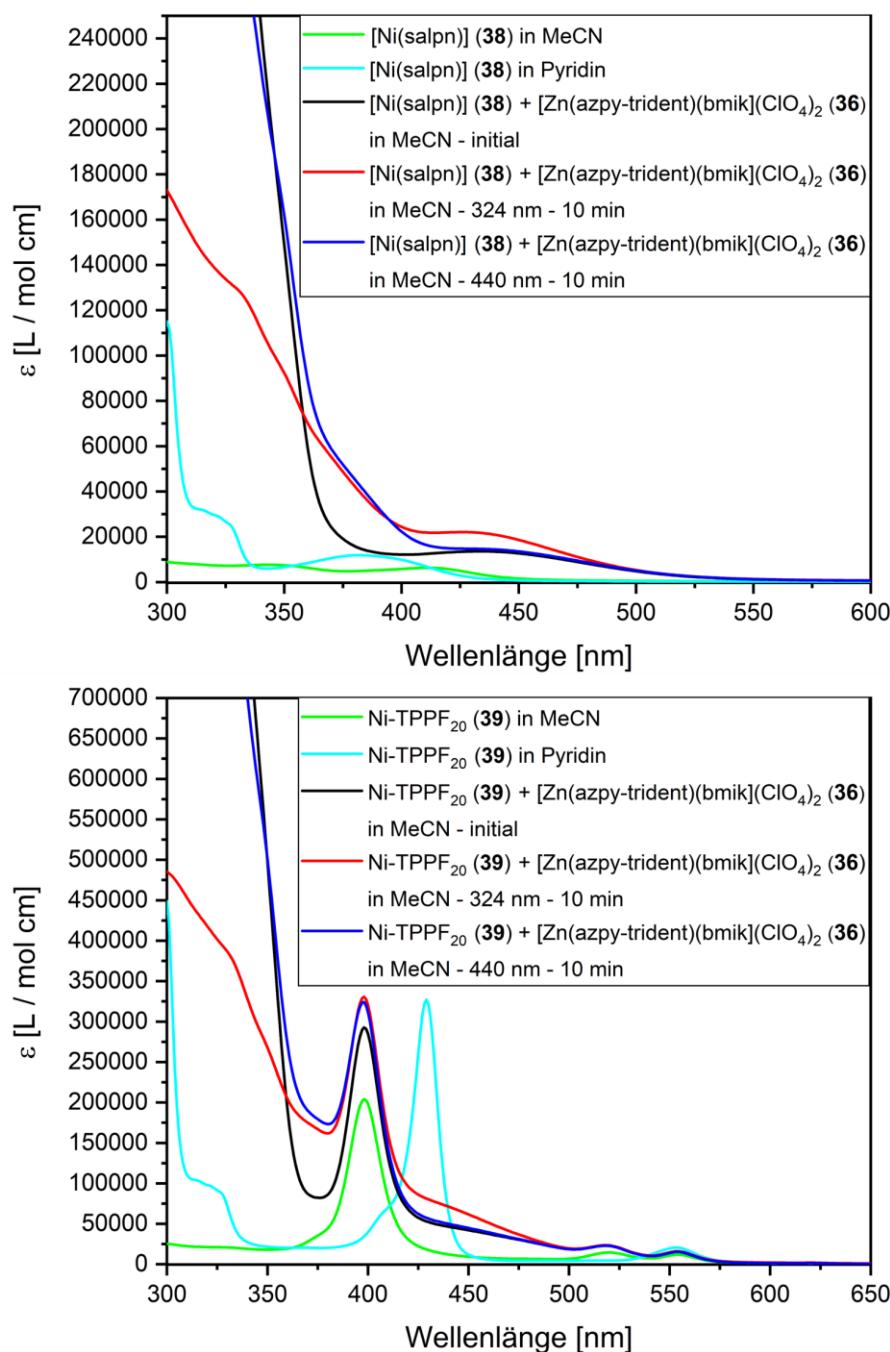


Abbildung 5.26: Oben sind die UV/Vis-Spektren des Ni(II)salpn-Komplexes **38** in MeCN (grün, $c = 0.0153 \text{ mM}$), in Pyridin (hellblau, $c = 0.0152 \text{ mM}$) sowie in MeCN mit 20-fachem Überschuss an Zink(II)-bmik-Komplex **36** (schwarz = Initialmessung, rot = Belichtung mit 324 nm für 10 min, blau = Belichtung mit 440 nm für 10 min) zu sehen. Unten sind die UV/Vis-Spektren des Ni-TPPF₂₀-Komplexes **39** in MeCN (grün, $c = 0.00467 \text{ mM}$), in Pyridin (hellblau, $c = 0.00496 \text{ mM}$) sowie in MeCN mit 15-fachem Überschuss an Zink(II)-bmik-Komplex **36** (schwarz = Initialmessung, rot = Belichtung mit 324 nm für 10 min, blau = Belichtung mit 440 nm für 10 min) gezeigt.

Auch das NiTPPF₂₀-System **39** wurde zunächst in Acetonitril ($c = 0.00467 \text{ mM}$, grünes Spektrum, Abbildung 5.26 unten) sowie Pyridin ($c = 0.00496 \text{ mM}$, hellblaues Spektrum, Abbildung 5.26 unten) gemessen, um zu sehen, welche Veränderungen der Absorptionsbanden bei Koordination an das Nickel-System **39** zu erwarten sind. Wie im grünen Spektrum der Messung in Acetonitril zu erkennen, weist der Nickel-Porphyrin-Komplex **39** quadratisch-planar eine Soret-Bande bei 398 nm ($201626 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie zwei Q-Banden bei 520 nm ($14243 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 554 nm ($12006 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Im Gegensatz dazu zeigt das Pyridinspektrum (hellblaues Spektrum) eine intensivere sowie bathochrom verschobene Soret-Bande bei 428 nm ($324485 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und nur noch eine Q-Bande bei 554 nm ($20776 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), was typisch für Porphyrinsysteme ist.^[19,131,132] Entsprechend ist auch diese Veränderung der Soret- bzw. Q-Banden bei Koordination der photoschaltbaren Azopyridin-Einheit des Zink(II)-bmik-Komplexes **36** erwartet worden. Der Vorteil der Verwendung eines Nickel-Porphyrin-Systems liegt dann insbesondere darin, dass die charakteristischen Soret- und Q-Banden nicht durch die Azopyridin-Banden verdeckt werden.

Als nächstes ist der Ni-TPPF₂₀-Komplex **39** in Acetonitril mit einem etwa 15-fachen Überschuss des Zink(II)-bmik-Komplexes **36** versetzt worden und das dazugehörige Initialspektrum in schwarz in Abbildung 5.26 unten gezeigt. Auch hier muss wieder erwähnt werden, dass die Extinktionskoeffizienten nicht der Realität entsprechen, da die Konzentration des Zink-Komplexes **36** aufgrund von Verunreinigungen unbekannt ist; es ist daher ebenfalls auf die Konzentration des Nickel-Systems **39** referenziert worden. Dennoch lässt sich auch hier gut die $\pi-\pi^*$ -Bande des Azopyridins erkennen. Bei 435 nm ist zusätzlich die $n-\pi^*$ -Bande des Zink-Komplexes **36** zu sehen; diese wird allerdings teilweise von der Soret-Bande des Ni-TPPF₂₀-Systems **39** bei 398 nm überdeckt. Ebenfalls gut sind die beiden Q-Banden bei 520 nm und 554 nm zu erkennen. Aufgrund der Lage der Soret- sowie Q-Banden kann beim Initialspektrum bereits gesehen werden, dass der Zink-bmik-Komplex **36** nicht koordiniert, obwohl dieser, ersichtlich an der intensiven $\pi-\pi^*$ -Bande, als *trans*-Isomer vorliegt.

Anschließendes Belichten mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm für zehn Minuten zeigt die erwartete Abnahme der $\pi-\pi^*$ - sowie Zunahme der $n-\pi^*$ -Bande aufgrund des *trans* \rightarrow *cis*-Übergangs (rotes Spektrum, Abbildung 5.26 unten). Eine Veränderung der Q- bzw. Soret-Banden, die auf die Koordination des Zink-Komplexes **36** hindeuten würde, ist dabei nicht zu erkennen. Abschließend wurde mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm zurück zum *trans*-Isomer des Zink(II)-bmik-Komplexes **36** geschaltet und so konnte wieder das Ausgangsspektrum erhalten werden (blaues Spektrum, Abbildung 5.26 unten). Auch hier ist keine Veränderung der Q- bzw. Soret-Banden des Ni-TPPF₂₀-Komplexes **39** zu erkennen, weshalb insgesamt nicht von

einer Koordination des Zink(II)-bmik-Komplexes **36** ausgegangen werden kann. Es sind noch Messungen vorgenommen worden, bei denen der Überschuss des Zink-bmik-Komplexes **36** auf das bis zu 50-fache erhöht worden ist. Allerdings konnten in diesem Fall ebenfalls keine Änderungen der UV/Vis-Spektren beobachtet werden, weshalb auf eine Abbildung sowie weiteren Untersuchungen verzichtet worden ist.

Da der Zink(II)-bmik-Komplex **36** noch Verunreinigungen aufwies und nicht sicher ist, ob die Probe das gleiche Schaltverhalten wie der analoge Eisen(II)-bmik-Komplex **27** aufweist, sollte letzterer ebenfalls mit den Nickelsystemen Ni(II)salpn **38** sowie Ni-TPPF₂₀ **39** untersucht werden. Die dafür gemessenen UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 5.27 dargestellt, wobei oben die Messungen mit Ni(II)salpn **38** und unten die mit Ni-TPPF₂₀ **39** zu sehen sind. Aufgrund der besseren Löslichkeit des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** und zur besseren Vergleichbarkeit mit den anderen Messungen des Komplexes **27** (vgl. Abschnitt 5.5.1) sind diese UV/Vis-Experimente ebenfalls in Dichlormethan durchgeführt worden.

Wie in Abbildung 5.27 oben gezeigt, ist zunächst der Ni(II)salpn-Komplex **38** in DCM (grünes Spektrum, $c = 0.0156 \text{ mM}$) und Pyridin (hellblaues Spektrum, $c = 0.00152 \text{ mM}$) gemessen worden. Wie bei der obigen Messung in MeCN (Abbildung 5.26 oben) sind hier für den vierfach-koordinierten Komplex zwei MLCT-Banden bei 349 nm ($10159 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 419 nm ($7969 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vorzufinden. In Pyridin geht der Komplex **38**, wie zuvor erklärt, in einen oktaedrischen Komplex über mit einer charakteristischen Bande bei 384 nm ($11747 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).^[135,149]

Diese Veränderung sollte auch zu sehen sein, wenn der Eisen(II)-bmik-Komplex **27** als *trans*-Isomer über das Azopyridin an das Ni(II)salpn **38** koordiniert. Entsprechend wurde als nächstes der Komplex **27** in DCM zugegeben; das zugehörige Initialspektrum ist in schwarz zu sehen, das nach Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm für zehn Minuten in rot und das nach Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm in blau (Abbildung 5.27 oben). Die dabei erhaltenen Spektren entsprechen den bereits zuvor gemessenen UV/Vis-Spektren aus Abschnitt 5.5.1 und es sind keine Hinweise dafür zu finden, dass der Eisen(II)-bmik-Komplex **27** an den Ni(II)salpn-Komplex **38** koordiniert.

Zusätzlich sind die in Abbildung 5.27 unten gezeigten Messungen mit dem Ni-TPPF₂₀-Komplex **39** durchgeführt worden. Aufgrund der starken Unterschiede der Intensitäten der Banden beider Komplexe **27** und **39** sind hier nicht die Extinktionskoeffizienten aufgetragen worden. Der Ni-TPPF₂₀-Komplex **39** ist ebenfalls zunächst in DCM (grünes Spektrum, $c = 0.00486 \text{ mM}$) sowie Pyridin (hellblaues Spektrum, $c = 0.00496 \text{ mM}$) gemessen worden. In DCM lassen sich dabei, wie

zuvor in MeCN (vgl. Abbildung 5.26 unten), eine Soret-Bande bei 403 nm ($213329 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sowie zwei Q-Banden bei 524 nm ($14272 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 557 nm ($12344 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) erkennen. In Pyridin verschiebt sich die Soret-Bande wie oben beschrieben bathochrom und es verbleibt nur eine Q-Bande.^[19,131,132]

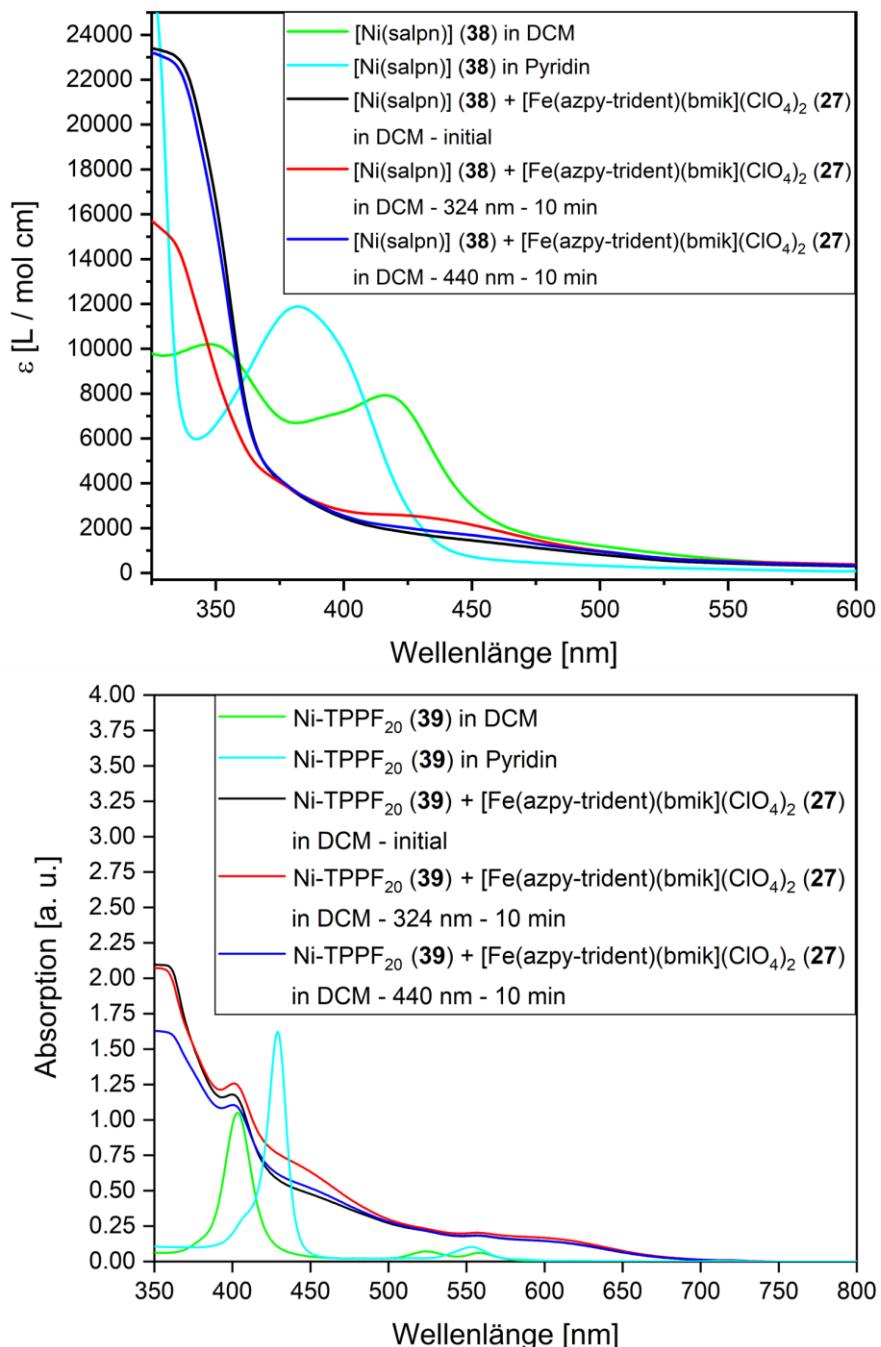


Abbildung 5.27: Oben sind die UV/Vis-Spektren des Ni(II)salpn-Komplexes **38** in DCM (grün, $c = 0.0156 \text{ mM}$), in Pyridin (hellblau, $c = 0.0152 \text{ mM}$) sowie in DCM mit 20-fachem Überschuss an Eisen(II)-bmik-Komplex **27** (schwarz = Initialmessung, rot = Belichtung mit 324 nm für 10 min, blau = Belichtung mit 440 nm für 10 min) zu sehen. Unten sind die UV/Vis-Spektren des Ni-TPPF₂₀-Komplexes **39** in DCM (grün, $c = 0.00486 \text{ mM}$), in Pyridin (hellblau, $c = 0.00496 \text{ mM}$) sowie in DCM mit 370-fachem Überschuss an Eisen-bmik-Komplex **27** (schwarz = Initialmessung, rot = Belichtung mit 324 nm für 10 min, blau = Belichtung mit 440 nm für 10 min) gezeigt.

Nach Zugabe des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** ist zunächst das in schwarz gezeigte Initialspektrum und anschließend das nach Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm für zehn Minuten in rot und das nach Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm für zehn Minuten in blau aufgenommen worden. In diesem Fall ist direkt ein 370-facher Überschuss des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** zugegeben worden. Wie allerdings in Abbildung 5.27 unten zu erkennen, konnte auch hier nicht die gewünschte Verschiebung der Soret- bzw. Q-Bande beobachtet werden. Entsprechend kann auch in diesem Fall nicht von einer Koordination des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** an Ni-TPPF₂₀ **39** ausgegangen werden. Weitere UV/Vis-spektroskopische Messungen sind daher nicht durchgeführt worden.

Zusätzlich wurde aber versucht, eine eventuelle Koordination des Azopyridins an ein Nickel-CISSL-System mittels der NMR-Spektroskopie nachzuweisen. Da der Zink(II)-bmik-Komplex **36** sowohl Verunreinigungen aufwies als auch nur sehr schlecht löslich ist, wurde stattdessen der Eisen(II)-bmik-Komplex **27** verwendet. Eine EVANS-NMR-Messung wäre dabei nicht sinnvoll gewesen, da bei einem paramagnetischen Shift nicht hätte unterschieden werden können, ob dieser von einer intermolekularen Koordination des Eisen-Systems **27** an ein weiteres Eisen-System **27** oder an das Nickel-System stammt. Das Nickel-Porphyrin-System **39** bietet aber den Vorteil, dass sich auch mittels der normalen ¹H-NMR-Spektroskopie ein paramagnetischer Shift der Pyrrol-H-Atome nachweisen lässt.^[19,21,131,132,142] Aus diesem Grund wurde der Eisen(II)-bmik-LD-CISSL-Komplex **27** zusammen mit Ni-TPPF₂₀ **39** NMR-spektroskopisch untersucht, was in Abbildung 5.28 gezeigt ist.

Zunächst ist dafür jeweils ein ¹H-NMR-Spektrum des Ni-TPPF₂₀-Komplexes **39** in DCM-d₂ (Abbildung 5.28, grünes Spektrum) und in Pyridin-d₅ (Abbildung 5.28, hellblaues Spektrum) gemessen worden. Wie zu erkennen, ist im diamagnetischen DCM-Spektrum (grün) eine Verschiebung der Pyrrol-H-Atome von 8.85 ppm zu erkennen (rote Markierung im grünen Spektrum). In Pyridin-d₅ hingegen liegt der Komplex **39** als paramagnetischer HS-Komplex vor, wodurch sich das Signal der Pyrrol-H-Atome zu 53.03 ppm verschiebt (rote Markierung im hellblauen Spektrum).

Ein vergleichbarer Shift ist durch Koordination des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** erwartet worden und dazu das in Abbildung 5.28 in schwarz gezeigte Initialspektrum mit einem ungefähr 25-fachen Überschuss des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** aufgenommen worden. Wie zu erkennen, konnte ein vergleichbarer Shift des Pyrrol-H-Signals nicht gefunden werden, was nicht für eine Koordination des Azopyridins des Eisen-Systems **27** an Ni-TPPF₂₀ **39** spricht. Anschließend wurde für 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet, um einen

trans → *cis*-Übergang zu induzieren und das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum in Abbildung 5.28 in rot abgebildet. Auch hier ist kein Shift des Pyrrol-H-Signals wiederzufinden, weshalb auf eine weitere Belichtung verzichtet wurde. Allgemein zeigen die ^1H -NMR-Spektren des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** verbreiterte, paramagnetische Signale mit stärkeren Tieffeldverschiebungen. Nach der *trans* → *cis*-Belichtung sind zwar interessanterweise teilweise Verschiebungen von Signalen zu erkennen, eine genaue Zuordnung der H-Atome des Komplexes **27** ist aber nicht möglich.

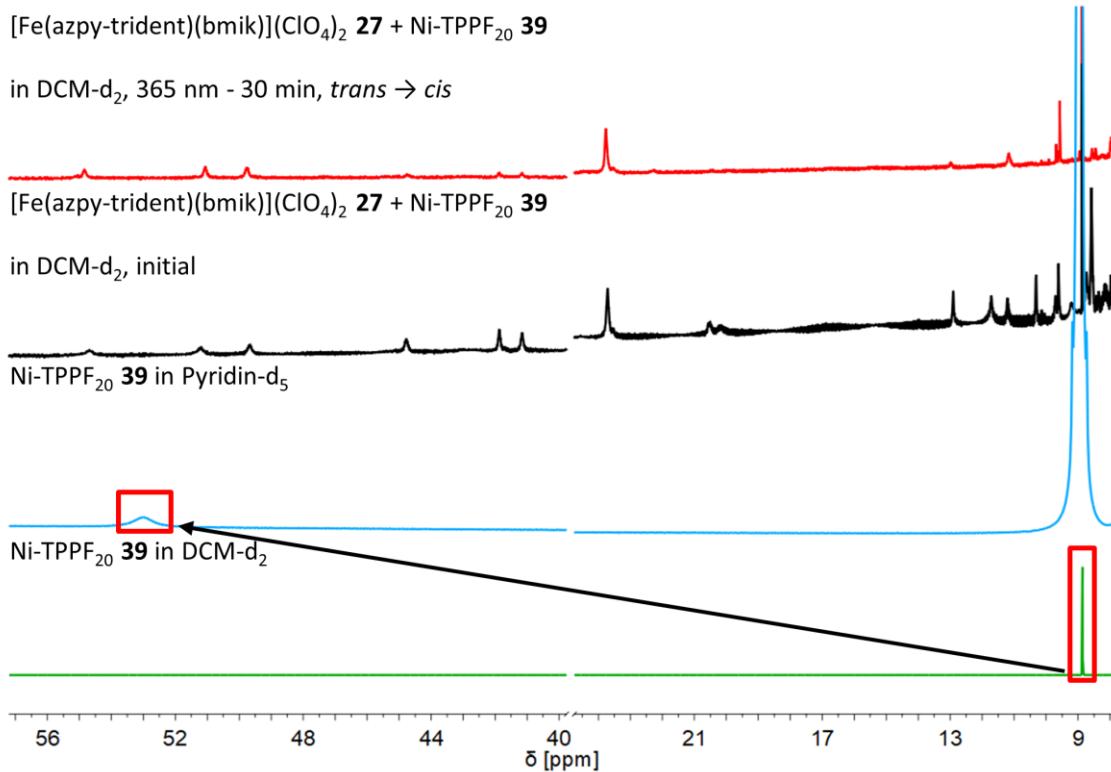


Abbildung 5.28: Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren des NiTPPF₂₀-Komplexes **39** in DCM-d₂ (grün) und in Pyridin-d₅ (hellblau) sowie des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** mit dem NiTPPF₂₀-Komplex **39** in DCM-d₂ (initial, schwarz) und nach Belichtung mit 365 nm für 30 min (rot). Die Signale der Pyrrol-H-Atome des NiTPPF₂₀-Komplexes **39** sind in rot markiert.

5.5.3 Zusammenfassung Fe(II)-LD-CISSL-System mit bmik als bidentater Coligand

Aufbauend auf dem bmik-CISSL-System **14** (vgl. Kapitel 4.5) sollte der analoge Eisen(II)-bmik-LD-CISSL-Komplex **27** durch Koordination des photoschaltbaren Azpy-Trident-Liganden **4** generiert und hinsichtlich einer Spinschaltung in Lösung untersucht werden. Synthetisch konnte der Komplex **27** erfolgreich mit einer Ausbeute von 31 % erhalten werden und zeigte bei UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen eine reversible Photoschaltbarkeit. Da in der Arbeitsgruppe TUCZEK bereits an einem Eisen(II)-System gezeigt wurde, dass die Koordination eines Azopyridin-

funktionalisierten Liganden die Schaltbarkeit des Komplexes aufgrund elektronischer Effekte verringern kann, ist die Photoschaltbarkeit des Eisen(II)-bmik-LD-CISSL-Systems **27** ein großer Erfolg gewesen.^[202] Da die prägnanten Absorptionsbanden der photoschaltbaren Einheit die MLCT-Banden des Komplexes **27** verdecken, konnte anhand der UV/Vis-Spektroskopie keine Aussage über eine mögliche Spinschaltung und damit über einen LD-CISSL-Effekt getroffen werden. Daher ist der Eisen(II)-bmik-Komplex **27** mittels der EVANS-NMR-Suszeptibilitätsmessung untersucht worden, wobei eine reversible Veränderung des magnetischen Moments zwischen Werten von 3.92 B.M. und 4.87 B.M. erhalten werden konnten. Anders als erwartet, stellte sich allerdings heraus, dass es sich dabei nicht um einen intra-, sondern einen intermolekularen LD-CISSL-Effekt handelt. Dies konnte zusätzlich erfolgreich durch das Durchführen von konzentrationsabhängigen EVANS-NMR-Messungen bestätigt werden. Des Weiteren ist versucht worden, einen solchen intermolekularen LD-CISSL-Effekt mithilfe von Nickel(II)-CISSL-Systemen nachzuweisen. Dazu wurde der analoge Zink(II)-bmik-Komplex **36** hergestellt, der allerdings nicht rein erhalten werden konnte. Dennoch ist dieser Komplex **36** mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie hinsichtlich der Schaltbarkeit in Lösung untersucht worden und zeigte dabei ebenfalls eine Reversibilität. Für die Verwendung eines Nickel(II)-CISSL-Systems, um den intermolekularen LD-CISSL-Effekt nachzuweisen, kamen zunächst die Nickel(II)cyclam- **37**, Ni(II)salpn- **38** sowie Ni-TPPF₂₀-Komplexe **39** in Frage. Obwohl der Nickel(II)cyclam-Komplex **37** zwar erfolgreich synthetisiert werden konnte, konnte dieser aufgrund der schlechten Löslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln nicht für weitere Untersuchungen eingesetzt werden. Stattdessen wurden der Ni(II)salpn- **38** und der Ni-TPPF₂₀-Komplex **39** mit dem Zink(II)- **36** als auch den Eisen(II)-bmik-Komplex **27** versetzt und mithilfe von Belichtungsexperimenten im UV/Vis sowie NMR untersucht. Es konnte allerdings in keinem Fall nachgewiesen werden, dass die Azopyridin-Einheit des Zink(II)-bmik- **36** oder des Eisen(II)-bmik-Komplexes **27** an ein Nickel(II)-System koordiniert.

Bereits die quantenchemischen Berechnungen (vgl. Kapitel 5.1) deuteten darauf hin, dass ein intramolekularer LD-CISSL-Effekt schwierig zu erhalten sein könnte. Zum einen wurde mit -1.44 kcal/mol nicht die höchste Bindungsenergie des *fac*-2-Isomers erhalten und zum anderen zeigte sich, dass beim eigentlich stabilsten *fac*-1-Isomer eine intramolekulare Bindung der photoschaltbaren Einheit gar nicht möglich ist. Die UV/Vis-Messungen deuteten zwar an, dass wahrscheinlich das *fac*-2- oder *mer*-Isomer durch die Belichtung vom *trans*- zum *cis*-Isomer während der Synthese erhalten wurde, dennoch scheint ein intramolekularer LD-CISSL-Effekt nicht möglich zu sein. Insgesamt betrachtet konnte aber mit dem Eisen(II)-bmik-Komplex **27** erfolgreich das erste nicht-porphyrinbasierte Eisen(II)-LD-CISSL-System erhalten werden.

6 Entwicklung eines Nickel(II)-LD-CISSL-Systems mit tetradentatem Grundgerüst

In Kapitel 2.3.3 ist das erste und bisher einzige vollständig schaltbare LD-CISSL-System, der *Record-Player* von HERGES *et al.*, vorgestellt worden.^[19] Wie anhand der Orbitalbesetzung in Abbildung 6.1 veranschaulicht, liegt ein solches Nickel(II)-LD-CISSL-System vierfach-koordiniert als quadratisch-planarer LS-Komplex vor (Abbildung 6.1 links). Durch Belichtung und dadurch induzierter Koordination der photoschaltbaren Einheit wird der in Abbildung 6.1 rechts gezeigte fünffach-koordinierte quadratisch-pyramidale HS-Komplex erhalten. Durch Belichtung mit Licht einer anderen Wellenlänge oder durch thermische Relaxation kann der LS-Komplex zurückgebildet werden.^[142,151,152]

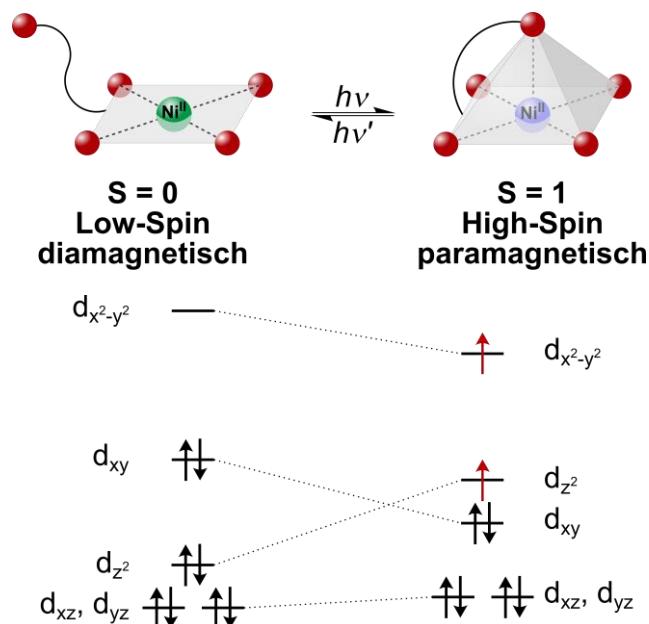


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des LD-CISSL-Effekts anhand von Nickel(II) mit Besetzung der beteiligten Orbitale: Vierfach-koordiniert liegt Ni(II) als quadratisch-planarer LS-Komplex vor (links). Durch Belichtung soll eine enthaltene photoschaltbare Einheit isomerisieren und dadurch koordinieren, wodurch sich der quadratisch-pyramidale HS-Komplex (rechts) bildet. Durch Verwendung von Licht einer anderen Wellenlänge kann zurück zum LS-Komplex geschaltet werden.^[142,151,152]

Für ein neues nicht-porphyrinbasiertes Nickel(II)-LD-CISSL-System konnte im Arbeitskreis TUCZEK der in Abschnitt 3.3 vorgestellte und in Abbildung 6.2 gezeigte Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** konzipiert werden. Mittels DFT-Rechnungen wurde dabei evaluiert, dass die Verknüpfung der Azopyridineinheit über einen Thioether an das Salpn-Grundgerüst am besten für eine reversible Koordination/Dekoordination des Schaltarms geeignet ist.^[149,168,193] Wie in Abbildung 6.2 links zu sehen, liegt der Komplex **2** als *trans*-Isomer als quadratisch-planarer LS-Komplex vor und soll durch Belichtung in das rechts gezeigte *cis*-Isomer übergehen, wodurch ein quadratisch-pyramidaler HS-Komplex erhalten wird.^[149]

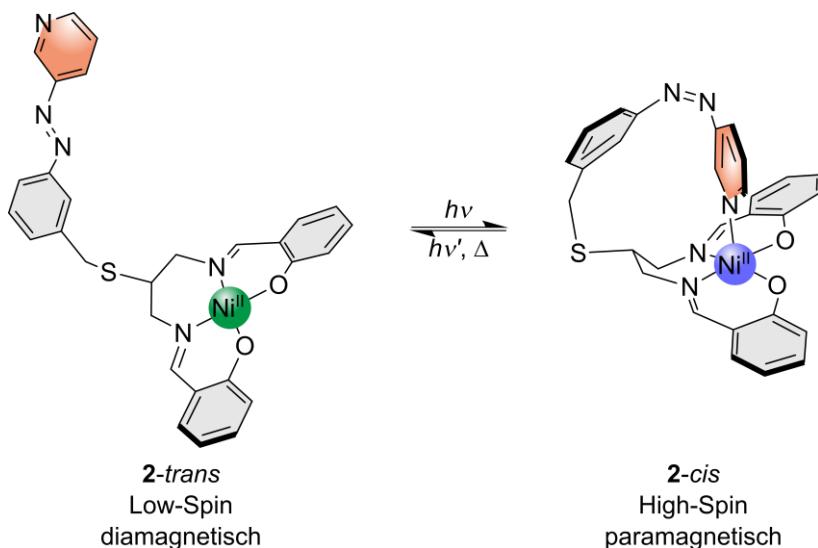


Abbildung 6.2: Gezeigt ist der Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** von HANNAH BRANDENBURG als mögliches LD-CISSL-System (Salpn = N,N' -Bis-salicylidene-1,3-propylenediamin). Als *trans*-Isomer liegt ein LS-Komplex vor (links), der durch Belichtung in den paramagnetischen *cis*-HS-Komplex (rechts) übergehen soll.^[149]

Aufbauend auf den vorangegangen Arbeiten von HANNAH BRANDENBURG sollte in der vorliegenden Arbeit in Zusammenarbeit mit LEONIE FITSCHEN sowie TAMMY BIALAS-RAPP die Generierung und Untersuchung dieses Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** fortgeführt werden. Aus diesem Grund sollen im Folgenden zunächst die Ergebnisse von HANNAH BRANDENBURG zusammengefasst und anschließend die in dieser Arbeit erzielten Entwicklungen vorgestellt werden. Die dargestellten Synthesen, Charakterisierungen und UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Experimente erfolgten jeweils zu gleichen Teilen in Zusammenarbeit mit LEONIE FITSCHEN und TAMMY BIALAS-RAPP. Lediglich die theoretischen Betrachtungen mittels DFT-Rechnungen sind allein von mir durchgeführt worden. Des Weiteren sind Synthesen und Charakterisierungen von JENNY MÖLLER, MANH LINH NGUYEN und MADITA WEHLING im Rahmen ihrer F3-Forschungspraktika durchgeführt worden.^[203–205] MANH LINH NGUYEN und MADITA WEHLING sind dabei von TAMMY BIALAS-RAPP und JENNY MÖLLER von mir betreut worden. Auf deren Ergebnisse wird in den entsprechenden Abschnitten verwiesen.

6.1 Zusammenfassung der vorangegangen Forschungsarbeit

In ihrer Dissertation befasste sich HANNAH BRANDENBURG zunächst mit der Entwicklung verschiedener Nickel(II)-Salpn-CISSL-Systeme, die in Abbildung 6.3 gezeigt sind.^[135,149] Von links nach rechts sind dabei der Ni(II)salpn- **38** (Salpn = *N,N'*-Bis-salicylidien-1,3-propylendiimin), Ni(II)salpnSbenz- **40** (SalpnSbenz = *N,N'*-[Bis(salicylidien)-2-benzylthio]-1,3-propylendiimin), Ni(II)salpntBuCF₃- **41** (SalpntBuCF₃ = *N,N'*-Bis(3-tert-butyl-5-trifluoromethylsalicylidien)-1,3-propylendiimin) sowie der Ni(II)salpnCF₃-Komplex **42** (SalpnCF₃ = *N,N'*-Bis(5-trifluoromethylsalicylidien)-1,3-propylendiimin) abgebildet. Es konnte bei allen Komplexen mittels UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie erfolgreich ein CISSL-Effekt nachgewiesen und Bindungskonstanten sowie Bindungsenthalpien und -entropien für alle Systeme bestimmt werden. Somit konnten die gezeigten Komplexe als Modellsysteme genutzt werden, um ein mögliches Schaltverhalten für den Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** vorherzusagen. Der Ni(II)salpn-Komplex **38** diente dabei als Grundsystem; beim Ni(II)salpnSbenz-System **40** ist ähnlich zum analogen LD-CISSL-Zielkomplex **2** eine Benzylgruppe über eine Thioetherbrücke eingeführt worden. Hier konnte anhand der experimentell bestimmten Bindungskonstante gezeigt werden, dass die Einführung des Thioethers keine signifikanten Auswirkungen auf die Bindungsaffinität zu axialen Liganden hat und somit auch beim gewünschten Zielkomplex **2** ein LD-CISSL-Effekt möglich sein sollte. Um die Bindungsaffinität zu axialen Liganden zu erhöhen, sind elektronenziehende CF₃-Gruppen eingeführt worden, sodass bei dem Ni(II)salpntBuCF₃- **41** sowie Ni(II)salpnCF₃-System **42** die Elektronendichte am Metallzentrum verringert wurde und so eine größere Bindungskonstante erhalten werden konnte. Nachteilig an diesen Systemen ist allerdings, dass die Einführung der CF₃-Gruppen zu einer Dimerisierung der Komplexe führt und sich diese bereits auf das magnetische Verhalten der Systeme auswirkt. Auch die Einführung von sterisch anspruchsvollen *t*Butyl-Gruppen beim Ni(II)salpntBuCF₃-Komplex **41** konnte diese Dimerisierung nicht verhindern.^[135,149]

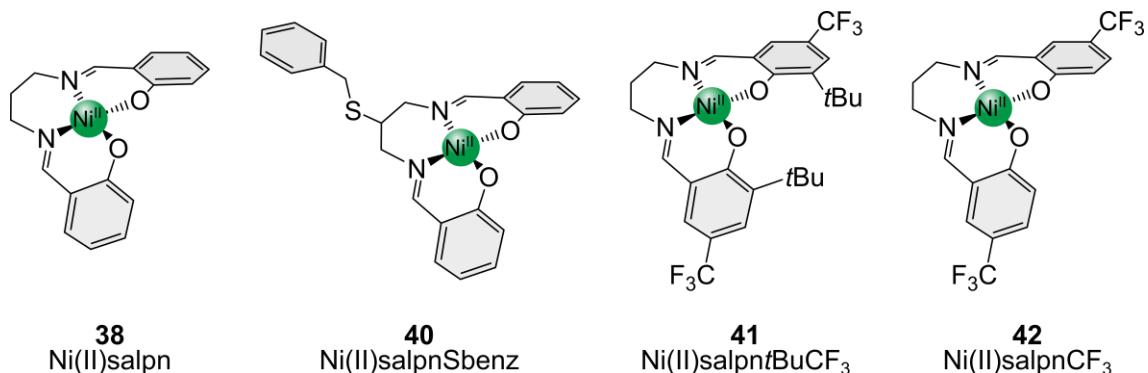


Abbildung 6.3: Gezeigt sind die CISSL-Komplexe Ni(II)salpn **38** (Salpn = *N,N'*-Bis-salicylidien-1,3-propylendiimin), Ni(II)salpnSbenz **40** (SalpnSbenz = *N,N'*-[Bis(salicylidien)-2-benzylthio]-1,3-propylendiimin), Ni(II)salpntBuCF₃ **41** (SalpntBuCF₃ = *N,N'*-Bis(3-tert-butyl-5-trifluoromethylsalicylidien)-1,3-propylendiimin) und Ni(II)salpnCF₃ **42** (SalpnCF₃ = *N,N'*-Bis(5-trifluoromethylsalicylidien)-1,3-propylendiimin).^[135,149]

Für die synthetische Darstellung des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** entwickelte HANNAH BRANDENBURG die in Abbildung 6.4 gezeigte 13-stufige Syntheseroute.^[149] Die Synthesen bis zum Azochlorid **35** konnten wie beim Azpy-Trident-Liganden **4** aus Kapitel 5.2.1 durchgeführt werden.^[192–194,196,206] Anschließend erfolgt die Umsetzung zum Azothiocyanat **43**, welches durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in das Azothiol **44** überführt wird.^[149] Separat konnte HANNAH BRANDENBURG aus 1,3-Diaminopropan-2-ol **45** über die Boc-geschützte Zwischenstufe **46**^[207] das Boc-geschützte Tosylat **47** generieren.^[208] Dieses wird mit dem Azothiol **44** verknüpft, sodass die Boc-geschützte Verknüpfung **48** erhalten wird.^[149] Durch Entschüttung kann das Diamin **49** erhalten werden, das anschließend mit Salicylaldehyd **50** zum Azpy-Salpn-Liganden **5** umgesetzt wird.^[149] Im letzten Reaktionsschritt erfolgt die Komplexierung des Liganden **5**, um den Zielkomplex **2** zu generieren.^[149]

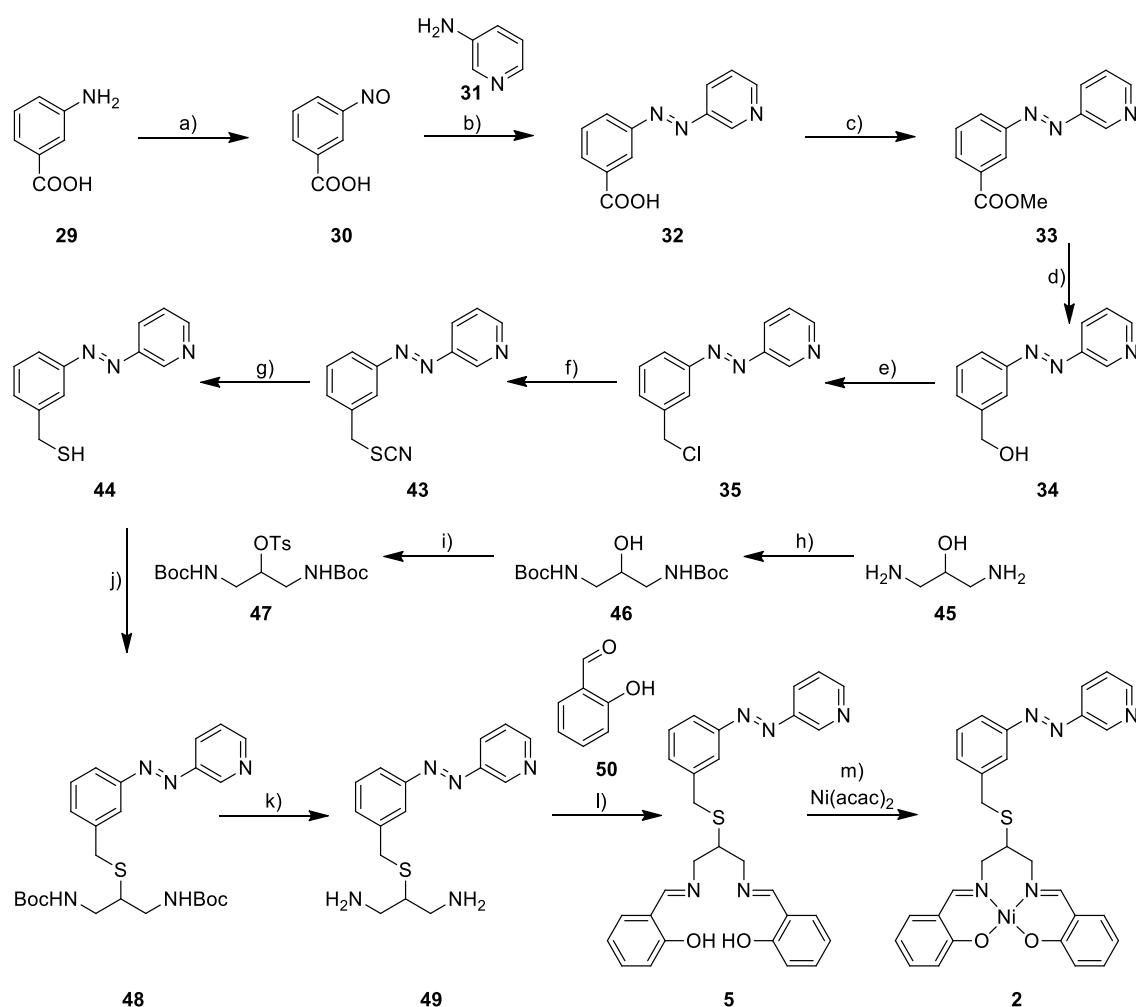


Abbildung 6.4: Syntheseroute des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** von HANNAH BRANDENBURG: a) Oxone®, DCM/H₂O, RT, 3.5 h; b) TMAH, Pyridin, 1. 120 °C, 4.5 h, 2. RT, 18 h; c) konz. H₂SO₄, MeOH, Rückfluss, 18 h; d) 1 M LAH-Lösung in THF, 1. 0 °C, 2. RT, 1.5 d; e) Thionylchlorid, Rückfluss, 20 h; f) KSCN, DMF, EtOH, 80 °C, 18 h; g) 1 M LAH-Lösung in THF, -80 °C, 45 min; h) Boc₂O, Na₂CO₃, 1,4-Dioxan, H₂O, RT, 18 h; i) Tosylchlorid, Pyridin, 1. 0 °C, 2. RT, 2 d; j) NaH, DMF, 18-Krone-6, RT, 3 h; k) TFA, 1. 0 °C, 30 min, 2. RT, 1.5 h; l) abs. EtOH, MgSO₄, Rückfluss, 18 h; m) DCM, RT, 1.5 h.^[149]

Da beim Nickel(II)-Salpn-Skorpion-Komplex **2** nicht sicher gesagt werden konnte, ob dieser Komplex von HANNAH BRANDENBURG generiert werden konnte und in der vorliegenden Arbeit bei dem Reproduktionsversuch der obigen Syntheseroute festgestellt wurde, dass nicht alle Zwischenstufen von HANNAH BRANDENBURG rein erhalten werden konnten, ist an dieser Stelle auf die Angaben von Ausbeuten in Abbildung 6.4 verzichtet worden.

Auch wenn bei HANNAH BRANDENBURG die Unsicherheit über den Erhalt des Komplexes **2** bestand, wurden von ihr erste Untersuchungen hinsichtlich des Schaltverhaltens unternommen. Dabei sind sowohl UV/Vis-, als auch EVANS-NMR-Belichtungsexperimente durchgeführt worden, die in Abbildung 6.5 gezeigt sind.^[149] Bei der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung (Abbildung 6.5 links) wurde eine 0.17 mM Komplexlösung in Benzol verwendet und zunächst das in schwarz gezeigte Initialspektrum aufgenommen. Es sind deutlich die für Azoverbindungen typische π - π^* -Bande bei 314 nm ($7882 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und n- π^* -Bande bei ca. 463 nm ($834 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. Letztere wird stark von einer MLCT-Bande bei 423 nm ($1586 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) überdeckt, weshalb das Maximum nicht genau lokalisiert werden kann. Zusätzlich sind zwei Schultern bei 339 nm und 357 nm zu sehen. Durch Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten konnte die *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung induziert und das charakteristische *cis*-Isomeren-Spektrum (Abbildung 6.5, links, rot) erhalten werden. Durch die Überlagerung der n- π^* -Bande durch die MLCT-Bande ist hier eine Veränderung nicht zu erkennen. Mittels Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm für 30 Minuten erfolgte die *cis* \rightarrow *trans*-Rückisomerisierung, was am blauen Spektrum zu erkennen ist. Somit konnte HANNAH BRANDENBURG zwar die typische reversible Veränderung der Azoverbindung nachweisen, allerdings sind keine Veränderungen der MLCT-Bande zu sehen und somit ist kein Indiz für eine erfolgte Spinschaltung vorhanden.^[149]

Zusätzlich hat HANNAH BRANDENBURG eine EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung des Komplexes **2** in Benzol-d₆ durchgeführt (Abbildung 6.5, rechts, c = 1.77 mM).^[149] Das Initialspektrum ist dabei in schwarz unten abgebildet und zeigt einen leicht negativen Shift des größeren Probensignals, was auf das in Abschnitt 4.1.4.2 erläuterte Luftproblem hindeutet. Dieses ist zum Zeitpunkt der Messung allerdings noch nicht bekannt gewesen, weshalb HANNAH BRANDENBURG von einem Shift von 0.00 Hz und folglich 0.00 B.M. ausgegangen ist. Dieser Wert entspricht einem diamagnetischen Komplex und passt sehr gut zu vierfach-koordinierten Nickel(II)-Systemen. Die Berechnung erfolgte analog zu den Erläuterungen aus Abschnitt 4.1.4.2. Nach Belichtung mit 365 nm für 30 min (*trans* \rightarrow *cis*) konnte ein Shift von 2.47 Hz und somit ein Wert des magnetischen Moments von 1.32 B.M. erhalten werden (Abbildung 6.5, rechts, unteres rotes Spektrum). Typischerweise liegen die Werte bei Nickel(II)-HS-Systemen bei 2.9 - 3.9 B.M., weshalb hier von einer nicht vollständig paramagnetischen Probe ausgegangen

werden kann.^[151] Somit hatte HANNAH BRANDENBURG angenommen, dass gemäß Abbildung 6.2 zwar eine Koordination an das Metallzentrum stattfindet und dadurch ein Spinübergang induziert werden kann, dies aber unvollständig abläuft. Mittels Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten sollte zurück zum *trans*-Isomer isomerisiert werden und somit die Probe wieder diamagnetischer werden. Dabei konnte das in Abbildung 6.5 rechts gezeigte blaue Spektrum erhalten werden und ein Signalshift von 1.51 Hz und somit ein Wert von μ_{eff} von 0.98 B.M. bestimmt werden. Da hier die Probe diamagnetischer geworden ist, könnte dies für eine Dekoordination der Azokomponente sprechen. Abschließend ist erneut mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 30 Minuten belichtet worden, um wieder das *cis*-Isomer zu erhalten (Abbildung 6.5, rechts, oberes rotes Spektrum). Mit einem Shift von 5.53 Hz konnte in diesem Fall ein magnetisches Moment von 2.00 B.M. ermittelt werden und dadurch erneut ein paramagnetischer Shift erhalten werden. Insgesamt betrachtet ließen die Messergebnisse der EVANS-NMR-Untersuchung von HANNAH BRANDENBURG zwar vermuten, dass der Nickel(II)-Salpn-Komplex **2** einen LD-CISSL-Effekt aufweist. Allerdings konnte nicht von einer reinen Probe ausgegangen werden. Zusätzlich bestanden die oben erwähnten Luftprobleme, weshalb die erhaltenen Werte der magnetischen Momente als falsch anzusehen sind. Zudem hatte HANNAH BRANDENBURG andere Probenröhrchen verwendet und während der Messungen feststellen müssen, dass sich die Probe erwärmt und Lösungsmittel verdampfte. Durch die so veränderte Konzentration ist diese nicht mehr bekannt und die Berechnung des magnetischen Moments ebenfalls fehlerhaft.

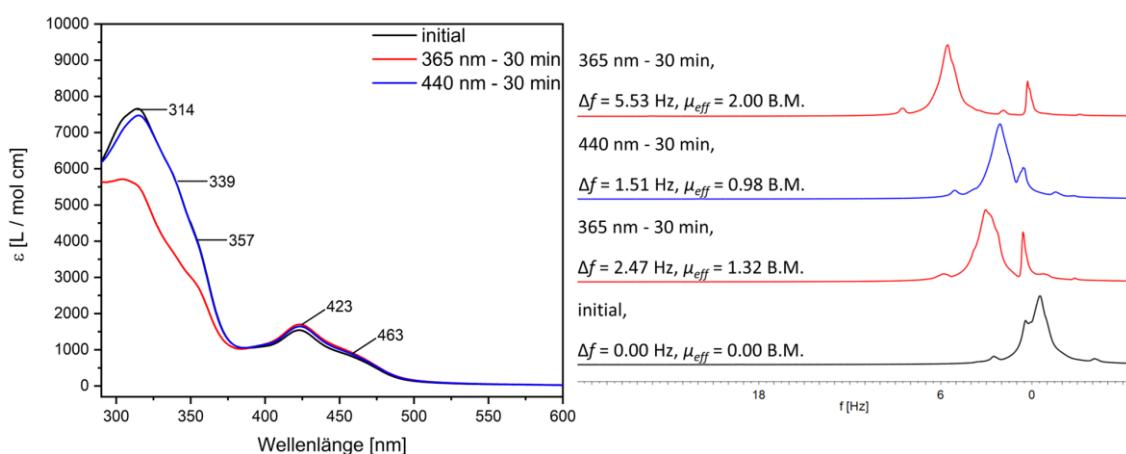


Abbildung 6.5: Belichtungsexperimente des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** von HANNAH BRANDENBURG: Links ist die UV/Vis-Untersuchung in Benzol mit $c = 0.17$ mM zu sehen, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (365 nm, 30 min) und blau (440 nm, 30 min) gezeigt sind. Rechts sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren in Benzol- d_6 mit $c = 1.77$ mM zu sehen: Unten ist das Initialspektrum in schwarz, die erhaltenen Spektren nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und das erhältene Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau gezeigt.^[149]

Aufgrund der Unsicherheit, ob HANNAH BRANDENBURG den Nickel-Skorpion-Salpn-Komplex **2** rein erhalten konnte und den Luft- sowie Konzentrationsproblemen bei dem durchgeföhrten EVANS-NMR-Belichtungsexperiment, sollte in der vorliegenden Arbeit die Synthese und anschließende Untersuchung des Ziel-LD-CISSL-Komplexes **2** reproduziert werden.

6.2 Synthese des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes

Zur Darstellung des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** wurde in Zusammenarbeit mit LEONIE FITSCHEN und TAMMY BIALAS-RAPP versucht die in Abbildung 6.4 gezeigte Syntheseroute (vgl. Abschnitt 6.1) zu reproduzieren. Dabei wurde bis zum Azochlorid **35** wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben vorgegangen.^[192-194,206] Anschließend erfolgte nach einer Vorschrift von HANNAH BRANDENBURG, wie in Abbildung 6.6 gezeigt, die Umsetzung zum Azothiocyanat **43**.^[149] Dazu wurde das Azochlorid **35** in DMF und Ethanol mit Kaliumthiocyanat versetzt und unter Rückfluss erhitzt. Es stellte sich heraus, dass das DMF nur schwer vom Produkt abgetrennt werden kann und dies auch bereits bei HANNAH BRANDENBURG ein Problem gewesen ist. Ihre angegebene Ausbeute von 95 %^[149] kann daher nicht als richtig angesehen werden. In der vorliegenden Arbeit konnte aber durch zweimalige Flash-Säulenchromatographie ein reines Produkt mit einer Ausbeute von 25 % erhalten werden. Dabei musste zunächst mit einer Lösungsmittelmischung von Dichlormethan/Methanol und beim zweiten Säulen von Cyclohexan/Ethylacetat aufgereinigt werden.

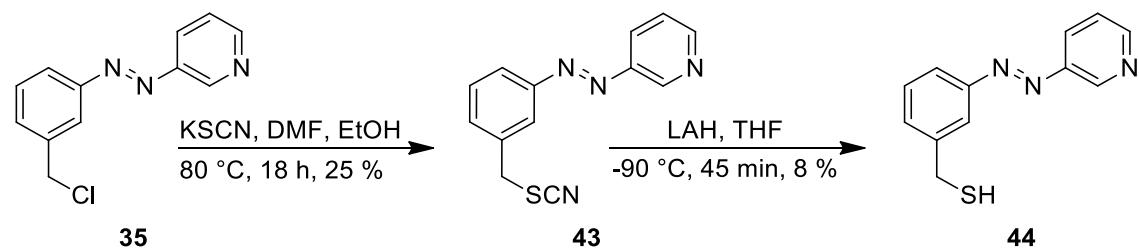


Abbildung 6.6: Durchgeföhrte Synthesen nach HANNAH BRANDENBURG:^[149] Ausgehend vom Azochlorid **35** wurde zunächst das Azothiocyanat **43** und anschließend das Azothiol **44** erhalten.

Als Nächstes wurde das Azothiocyanat **43** mittels Lithiumaluminiumhydrid bei -90 °C zum entsprechendem Azothiol **44** reduziert (Abbildung 6.6).^[149] Hier hatte HANNAH BRANDENBURG eine Ausbeute von 69 % angegeben; allerdings wies ihr Produkt noch Verunreinigungen auf, weshalb auch diese Ausbeute nicht als richtig angesehen werden kann. In der vorliegenden Arbeit stellte sich heraus, dass eine Produktmischung aus dem Azothiocyanat **43**, dem Azothiol **44** und einem Azo-Disulfid **53** (vgl. Abbildung 6.8) vorliegt und das gewünschte Azothiol **44** nur mittels Flash-säulenchromatographischer Aufreinigung isoliert werden konnte. Dadurch konnte das Azothiol

44 allerdings nur noch mit einer Ausbeute von 8 % erhalten werden. Da die in Abbildung 6.6 gezeigten beiden Reaktionsschritte mit so geringen Ausbeuten einhergingen und so für die weiteren Reaktionsschritte wiederholt zeitintensiv reproduziert werden mussten, sollte die Synthese des Azothiols **44** optimiert werden. Dazu sind die in Abbildung 6.7 dargestellten beiden Synthesestrategien entwickelt worden. Bei der Synthesestrategie A (Abbildung 6.7, oben) sollte das Azothiol **44** durch Reduktion der Azothiosäure **51** erhalten werden, wobei diese mithilfe des Lawesson's Reagenzes aus der Azosäure **32** generiert werden sollte. Verglichen mit der ursprünglichen Syntheseroute aus Abbildung 6.4 könnten mit der Synthesestrategie A zwei Syntheseschritte eingespart werden. So konnten RAO *et al.* erfolgreich Thiosäuren aus den analogen Carbonsäuren herstellen und mittels Mikrowellensynthesen sowohl die Ausbeuten erhöhen als auch die Reaktionszeiten reduzieren und vermuteten mechanistisch eine WITTIG-ähnliche Reaktion.^[209] Angelehnt daran ist die Azosäure **32** zusammen mit dem Lawesson's Reagenz in THF in einem verschlossenen Mikrowellenreaktionsgefäß für 10 Minuten bei 100 °C erhitzt worden.^[209] Es zeigte sich, dass die Azosäure **32** eine zu schlechte Löslichkeit aufweist und das Reaktionsgemisch nach der Reaktion unverändert aussah. NMR-spektroskopisch konnte bestätigt werden, dass es nicht zu einer Reaktion kam und lediglich die Edukte identifiziert werden konnten. Auch der Austausch des Lösungsmittels mit Dichlormethan änderte dies nicht und so konnte die Azothiosäure **51** nicht erhalten werden, weshalb die Synthesestrategie A nicht weiterverfolgt worden ist.

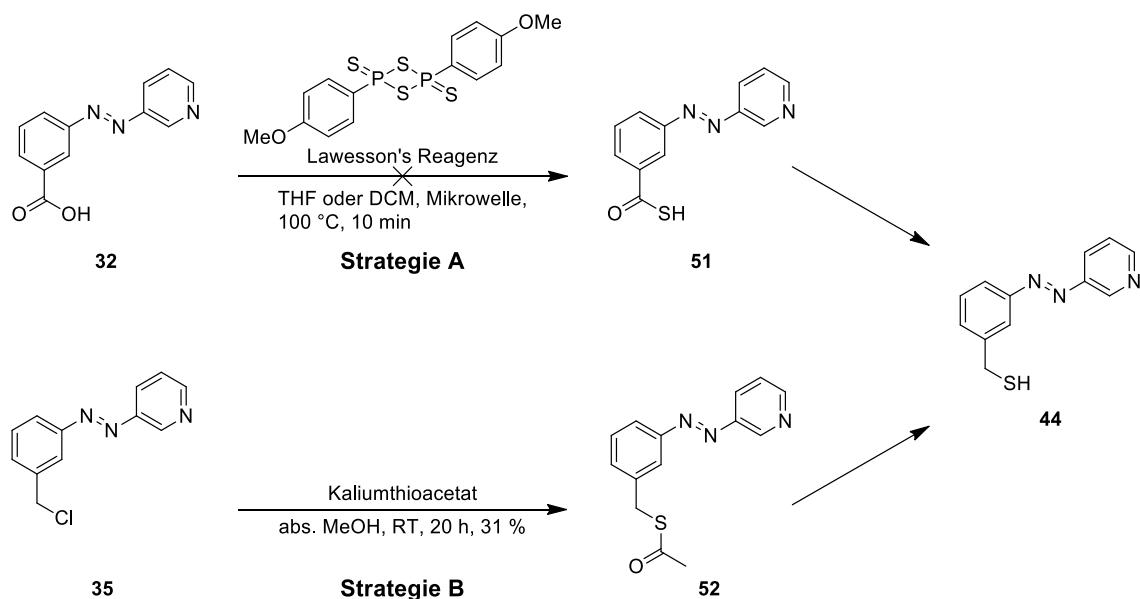


Abbildung 6.7: Gezeigt sind die beiden Synthesestrategien A und B zur Generierung des Azothiols **44**. Strategie A verläuft über die Synthese der Azothiosäure **51** mithilfe des Lawesson's Reagenzes.^[209] Bei Strategie B wird zunächst das Azothioacetat **52** hergestellt, das anschließend reduziert werden kann.^[210]

Wie in Abbildung 6.7 unten gezeigt, sollte bei der Synthesestrategie B ausgehend vom Azochlorid **35** zuerst das Thioacetat **52** synthetisiert werden, welches anschließend zum gewünschtem Azothiol **44** reduziert werden kann. Dafür wurde zunächst nach einer Literaturvorschrift das Azochlorid **35** in DMF mit Kaliumthioacetat bei Raumtemperatur umgesetzt.^[210] Damit konnte das Azothioacetat **52** zwar generiert und sowohl NMR-spektroskopisch als auch massenspektrometrisch nachgewiesen, allerdings nicht rein erhalten werden. Es stellte sich heraus, dass das Azothiol **35** noch Reste von Thionylchlorid enthält und dieses mit DMF ein VILSMEIER-Addukt eingeht und das entstandene Nebenprodukt nicht abzutrennen ist.^[211,212] Da sich das Azochlorid **35** bei den Aufreinigungsversuchen zersetzt, wurde überschüssiges Thionylchlorid lediglich im Vakuum entfernt; aufgrund der Instabilität des Azochlorids **35** musste dieses schnellstmöglichst weiter umgesetzt werden. Dabei konnte das Thionylchlorid nie vollständig entfernt werden, weshalb die Nebenreaktion mit DMF unvermeidbar gewesen ist. Die Reaktion konnte stattdessen in Methanol als Lösungsmittel durchgeführt werden. Ebenfalls wurde die Aufreinigung des Produktes **52** abweichend von der Literatur mittels Flash-Säulenchromatographie durchgeführt, wodurch das Thioacetat **52** rein mit einer Ausbeute von 31 % erhalten werden konnte.

Als Nächstes sollte das Azothioacetat **52** zum Azothiol **44** umgesetzt werden, wobei in der vorliegenden Arbeit die in Abbildung 6.8 gezeigte saure (oben) sowie basische (unten) Entschützung durchgeführt worden ist.^[213] Bei der sauren Entschützung sollte die Acetatgruppe mithilfe von Salzsäure abgespalten werden; die verschiedenen durchgeföhrten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 6.1 mit den Ansätzen a – d zusammengefasst. So wurde bei Ansatz a unter inertnen Bedingungen gearbeitet und das Thioacetat **52** für vier Stunden unter Rückfluss mit einer 25 %-igen Salzsäure versesetzt. Dabei konnte zwar das Thiol **44** erhalten werden und massenspektrometrisch sowie NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden, allerdings sind zusätzlich nicht zu identifizierende Nebenprodukte enthalten gewesen, die nicht abgetrennt werden konnten. Bei Ansatz b ist daher versucht worden, mit Raumtemperatur und einer längeren Reaktionszeit von 48 Stunden weniger dieser Nebenprodukte zu erhalten; in diesem Fall konnte das gewünschte Produkt allerdings gar nicht nachgewiesen werden. Bei den Ansätzen c und d ist mit einer geringeren Konzentration der Salzsäure mit 18.5 % gearbeitet worden und sowohl für drei Stunden bei 50 °C (Ansatz c), als auch für 24 Stunden bei Raumtemperatur (Ansatz d) gearbeitet worden. Während bei Ansatz c nicht das gewünschte Thiol **44** nachgewiesen werden konnte, konnte dies als eine am Pyridinring protonierte Form bei Ansatz d identifiziert werden. Das protonierte Thiol **44** wies eine sehr schlechte Löslichkeit auf und beim Versuch dieses basisch zu deprotonieren, schien es sich zu zersetzen und konnte gar

nicht mehr nachgewiesen werden. Es sind anschließend keine weiteren Versuche unternommen worden, das Azothioacetat **52** sauer zu entschützen. Mit den Ansätzen e - j sind hingegen Entschützungen unter basischen Bedingungen durchgeführt worden (Abbildung 6.8 und Tabelle 6.1 jeweils unten).^[213]

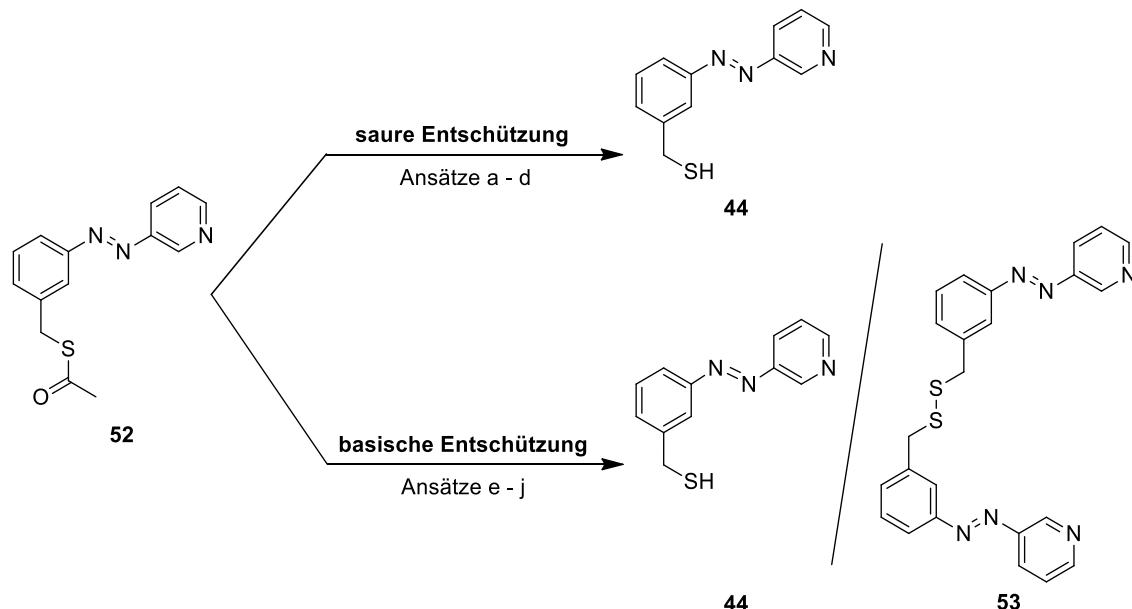


Abbildung 6.8: Gezeigt sind die beiden Varianten der Entschüttung des Thioacetats **52**, um das Thiol **44** zu erhalten. Oben ist die saure Entschüttung mit den Ansätzen a - d dargestellt mit a: abs. MeOH, 25 % HCl, Rückfluss, 4 h; b: MeOH, 25 % HCl, RT, 48 h; c: MeOH, 18.5 % HCl, 50 °C, 3 h; d: MeOH, 18.5 % HCl, RT, 24 h. Unten ist die basische Entschüttung mit den Ansätzen e - j zu sehen, bei der zusätzlich das Azo-Disulfid **53** erhalten wurde (abs. MeOH, DMF, RT, 0.5 h bei e - g mit 0.5 eq. (e) und 1.0 eq. (f) MeONa und 1.2 eq. K₂CO₃ (g); abs. MeOH, RT bei h - j mit 0.5 h und 0.5 eq. MeONa (h), 18 h und 0.8 eq. MeONa (i) sowie 20 h und 1.2 eq. K₂CO₃ (j)).^[213]

Für die basische Entschüttung wurde bei Ansatz e in trockenem Methanol und DMF das Azothioacetat **52** mit einem halben Äquivalent Natriummethanolat versetzt und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Damit sind zunächst sehr milde Bedingungen gewählt worden, da in der Literatur unter stärkeren Bedingungen meist nur sehr geringe Ausbeuten erhalten wurden.^[213] In diesem Fall konnte das Disulfid **53** erhalten werden, allerdings führten säulenchromatographische Aufreinigungsversuche nicht zur gewünschten Reinheit des Produkts **53**. Anschließend ist unter selben Bedingungen ein Äquivalent Natriummethanolat verwendet worden (Ansatz f). Es wurde sich dabei auch erhofft, dass die Bildung des Azothiols **44** gegenüber der des Disulfids **53** bevorzugt wird, um die weitere Umsetzung im nächsten Reaktionsschritt zu erleichtern. Bei der NMR-spektroskopischen Untersuchung konnte allerdings keins der beiden Produkte **44** und **53** nachgewiesen werden und nicht identifiziert werden, was stattdessen entstanden ist. Schließlich wurden bei Ansatz g anstelle des Natriummethanolats 1.2 eq. Kaliumcarbonat verwendet.^[213] Hierbei wurde allerdings lediglich das Edukt Thioacetat **52** nachgewiesen, sodass keine Umsetzung stattgefunden hat. Bei den Ansätzen h - j ist auf die

Verwendung von DMF verzichtet worden, da bei den Ansätzen e - f Lösungsmittelreste von DMF nur sehr schwer bis gar nicht entfernt werden konnten. Bei Ansatz h ist wie bei Ansatz e ein halbes Äquivalent Natriummethanolat eingesetzt aber für eine Stunde, anstatt für eine halbe Stunde gerührt worden. Trotz der längeren Reaktionszeit im Vergleich zu Ansatz e konnte bei Ansatz h lediglich das Thioacetat **52** nachgewiesen werden, sodass auch hier keine Umsetzung stattgefunden hat. Bei Ansatz i ist mit 0.8 zugegebenen Äquivalenten und 18 Stunden sowohl die Menge an Natriummethanolat als auch die Reaktionszeit erhöht worden und in diesem Fall konnten das Disulfid **53** und das gewünschte Thiol **44** mit einer Ausbeute von 98 % erhalten werden. Abschließend ist bei Ansatz j nochmal versucht worden 1.2 eq. Kaliumcarbonat als Base zu verwenden, allerdings führte dies nicht zum gewünschten Produkt, sodass künftig stets die Reaktionsbedingungen von Ansatz i angewendet worden sind. Während bei der Syntheseroute von HANNAH BRANDENBURG die Ausbeuten vom Azochlorid **35** zum Azothiocyanat **43** und anschließend zum Azothiol **44** 25 % und 8 % betrugen (vgl. Abbildung 6.4), konnten mit dem neuen Reaktionsweg vom Azochlorid **35** über das Azothioacetat **52** zum Azothiol **44** bzw. Disulfid **53** mit 31 % und 98 % die Ausbeuten deutlich verbessert werden.

Tabelle 6.1: Zu sehen sind die verschiedenen Reaktionsbedingungen der sauren (Ansätze a - d) sowie basischen Entschützung (Ansätze e - j) des Thioacetats **52** und die erhaltenen Produkte.^[213]

Ansatz	Lösungsmittel	Reagenz	Zeit	Temperatur	Produkt
saure Entschützung					
a	abs. MeOH	25 % HCl	4 h	Rückfluss	Thiol 44 unsauber
b	MeOH	25 % HCl	48 h	RT	nicht identifiziert
c	MeOH	18.5 % HCl	3 h	50 °C	nicht identifiziert
d	MeOH	18.5 % HCl	24 h	RT	protoniertes Thiol 44
basische Entschützung					
e	abs. MeOH, DMF	0.5 eq. MeONa	0.5 h	RT	Disulfid 53 unsauber
f	abs. MeOH, DMF	1.0 eq. MeONa	0.5 h	RT	nicht identifiziert
g	abs. MeOH, DMF	1.2 eq. K ₂ CO ₃	0.5 h	RT	Thioacetat 52
h	abs. MeOH	0.5 eq. MeONa	1 h	RT	Thioacetat 52
i	abs. MeOH	0.8 eq. MeONa	18 h	RT	Disulfid 53 + Thiol 44
j	abs. MeOH	1.2 eq. K ₂ CO ₃	20 h	RT	nicht identifiziert

Für die weitere Umsetzung zum verknüpften Boc-geschützten Thioether **48** sollte wie in Abbildung 6.9 gezeigt vorgegangen werden. Anstatt das Disulfid **53** vom Thiol **44** abzutrennen, damit nur das Thiol **44** im nächsten Reaktionsschritt umgesetzt wird, sollten stattdessen die Bedingungen im nächsten Reaktionsschritt angepasst werden (vgl. Abbildung 6.4). So sollte die Boc-geschützte Verknüpfung **48** sowohl aus dem Disulfid **53** als auch dem Thiol **44** zugänglich sein und somit die Ausbeute erhöht werden.

Das Boc-geschützte Tosylat **47** konnte analog zu Literaturvorschriften und dem Vorgehen von HANNAH BRANDENBURG synthetisiert werden.^[149,214,215] Für die Verknüpfung ist generell wie von HANNAH BRANDENBURG beschrieben vorgegangen worden und so das Thiol **44** bzw. Disulfid **53** mit Natriumhydrid versetzt worden.^[149] Während das Thiol **44** dabei deprotoniert wird und so anschließend mit dem Tosylat **47** reagieren kann, wird das Disulfid **53** reduziert und ein Thiolat als auch ein Thiol **44** erhalten. Aus diesem Grund sind auf das Disulfid **53** bezogen die doppelten Äquivalente an Natriumhydrid eingesetzt worden, sodass das bei der Reduktion erhältene Thiol **44** ebenfalls deprotoniert wird. So wurde bei jedem Ansatz mithilfe der NMR-Spektroskopie das genaue Verhältnis aus Thiol **44** und Disulfid **53** bestimmt und entsprechend die Menge an Natriumhydrid eingesetzt. Abweichend zur Synthesevorschrift von HANNAH BRANDENBURG ist zusätzlich der Kronenether [18]-Krone-6 eingesetzt worden, um das Natrium zu komplexieren und die Verknüpfungsreaktion zu beschleunigen. Ebenfalls ist das Lösungsmittel von DMF zu THF geändert worden, sodass schließlich das gewünschte Produkt **48** mit einer Ausbeute von 38 % erhalten werden konnte. So konnte die Ausbeute von den ursprünglichen 11 % deutlich verbessert werden.^[149]

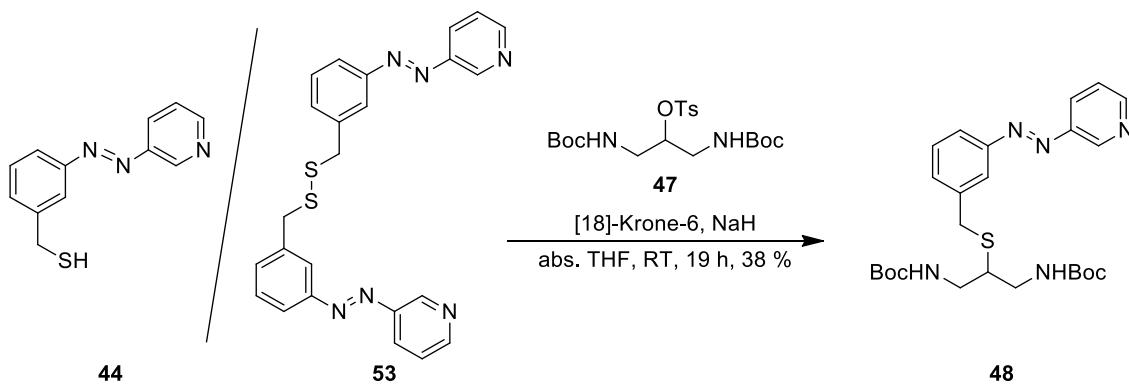


Abbildung 6.9: Synthese des Boc-geschützten Thioethers **48**: Die Thiol **44** / Disulfid **53**-Mischung wurde mit dem Boc-geschützten Tosylat **47** unter Verwendung von [18]-Krone-6 und Natriumhydrid zum Thioether **48** verknüpft.^[149]

Der Boc-geschützte Thioether **48** konnte erfolgreich mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Auch zeigt die in Tabelle 6.2 zusammengefasste Elementaranalyse nur geringe Abweichungen (C: 0.18 %, H: 0.03 %, N: 0.68 %, S: 0.47 %), sodass von einem sauberen Produkt ausgegangen werden kann.

Tabelle 6.2: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des Boc-geschützten Thioethers **48**.

$C_{25}H_{35}N_5O_4S$	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	59.86	7.03	13.96	6.39
gefunden	59.68	7.06	13.28	5.92
Differenz	0.18	0.03	0.68	0.47

Des Weiteren wurde die NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung genutzt, wobei Abbildung 6.10 das 1H -NMR- (oben) sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) in $CDCl_3$ zeigt. Wie zu erkennen, lassen sich die H-Signale im aromatischen Bereich der Azokomponente zuordnen. Bei einer Verschiebung von 1.42 ppm lässt sich ebenfalls deutlich das Signal der *tert*-Butyl-Gruppe der Boc-Schutzgruppe sehen, das zur Verdeutlichung ebenfalls im Inset in Abbildung 6.10 dargestellt ist. Interessanterweise scheint dieses Signal aufzuspalten, wobei zu diesem Zeitpunkt nicht bekannt gewesen ist, woran das liegen kann (vgl. Abschnitt 6.5). Ebenfalls spaltet das Signal der Azo-CH₂-Gruppe (*H*-7) bei 3.91 ppm in ein Dublett auf. Im ^{13}C -NMR ist jeweils nur ein C-Signal zu erkennen gewesen, sodass hier weiterhin vom gewünschten Produkt ausgegangen worden ist. Im Bereich von ca. 3.03 – 3.57 ppm liegen die Signale der CH₂- bzw. CH-Gruppen *H*-14 und *H*-13, die über einen weiten Bereich aufspalten und nicht genau auseinanderzuhalten sind. Auch hier ist zu diesem Zeitpunkt unbekannt gewesen, warum die Signale auf diese Art und Weise aufspalten. Es ist vermutet worden, dass eventuell eine Seite der Boc-Schutzgruppen mit dem Azopyridin wechselwirkt und die Signale daher aufspalten. Zusätzlich ist ein 1H -NMR bei 220 K aufgenommen worden, um die Beweglichkeit des Moleküls einzuschränken aber das zugehörige 1H -NMR-Spektrum zeigte keine Veränderung. Da aber vor allem im ^{13}C -NMR keine zusätzlichen Signale als die des gewünschten Produkts **48** zu erkennen gewesen sind und ebenfalls die Elementaranalyse so geringe Abweichungen aufwies, ist insgesamt vom Erhalt und einer hohen Reinheit des Boc-geschützten Thioethers **48** ausgegangen worden.

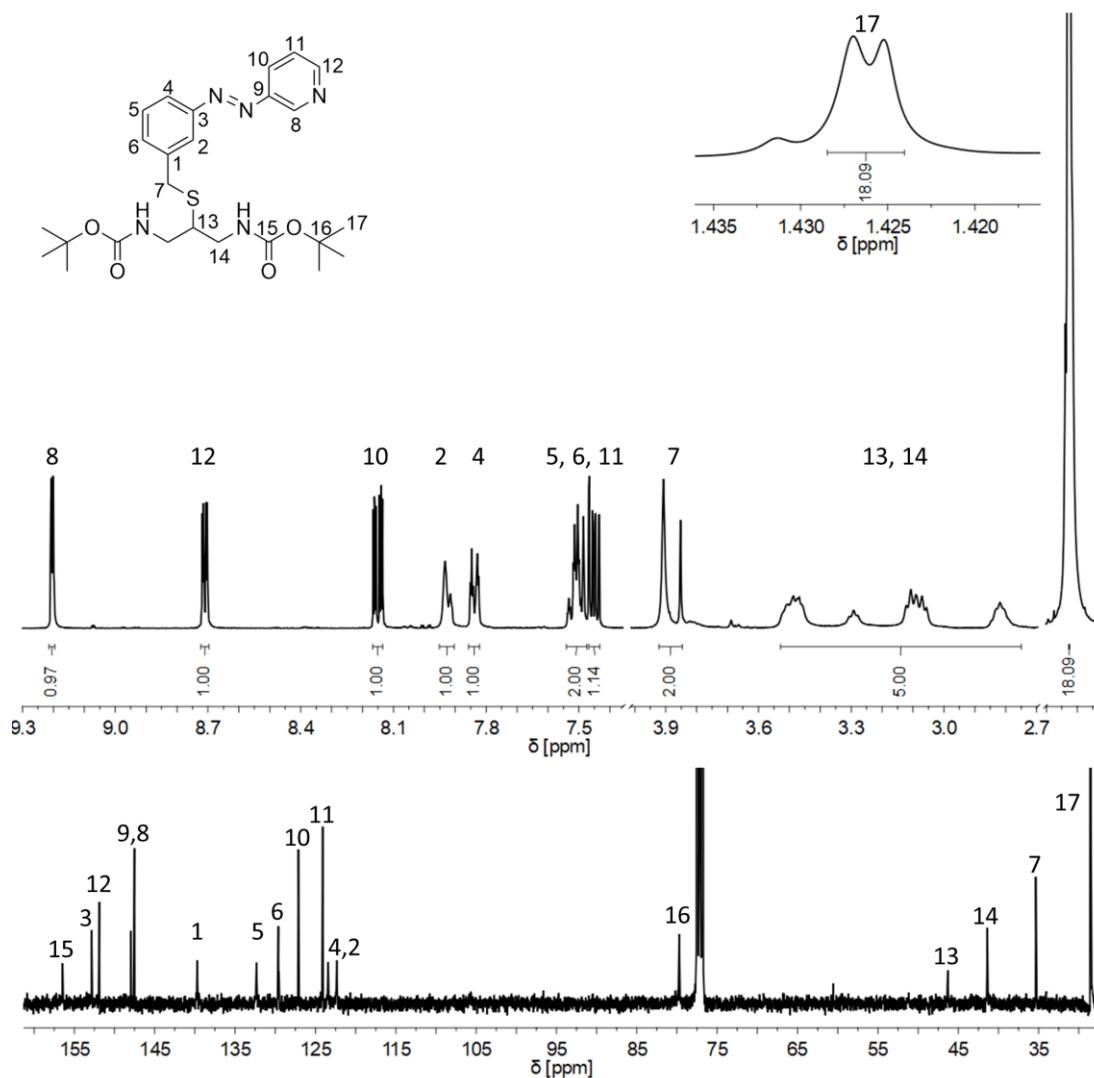


Abbildung 6.10: Gezeigt sind die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in CDCl₃ des Boc-geschützten Thioethers **48** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Zur Verdeutlichung ist das Signal des H-17 vergrößert im Inset dargestellt. Der Bereich zwischen 4 und 7 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ist zur besseren Übersicht ausgeschnitten.

Im nächsten Reaktionsschritt sollte gemäß Abbildung 6.11 der Thioether **48** entschützt werden, sodass der NH₂-Thioether **49** erhalten wird. Dazu ist wie von HANNAH BRANDENBURG bereits beschrieben vorgegangen worden und die Boc-geschützte Verknüpfung **48** mit Trifluoressigsäure versetzt worden. Das Diamin **49** konnte dabei mit einer Ausbeute von 92 % erhalten werden, was gut mit den Angaben von HANNAH BRANDENBURG übereinstimmt.^[149]

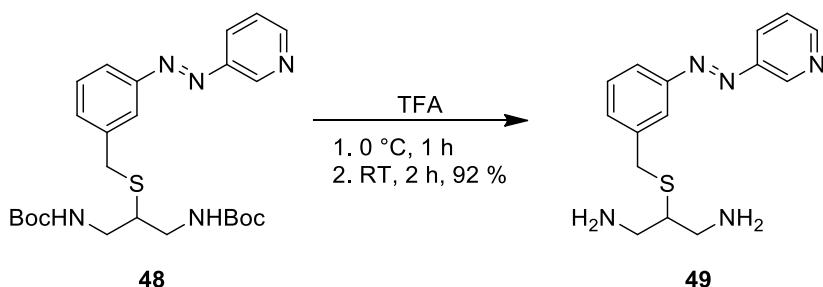


Abbildung 6.11: Synthese des Diamins **49**: Durch Versetzen des Boc-geschützten Thioethers **48** sollte dieses entschützt werden und so der NH₂-Thioether **49** erhalten werden.^[149]

Auch das Diamin **49** konnte erfolgreich mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Ebenfalls hatte hier die NMR-Spektroskopie für die Charakterisierung eine enorme Bedeutung, weshalb die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in Abbildung 6.12 gezeigt sind. Es lassen sich erfolgreich alle aromatischen H-Signale der Azokomponente zuordnen und ebenfalls das CH₂-Signal des *H*-7-Atoms. Letzteres spaltet auch hier, wie zuvor beim Boc-geschützten Thioether **48**, in ein Dublett auf; in diesem Fall liegen sogar zwei Signale im ¹³C-NMR vor. Ebenfalls erstreckt sich die Aufspaltung der CH₂- sowie CH-Signale der *H*-13 und *H*-14-Atome über einen weiteren Bereich (2.52 – 2.91 ppm). Für den Grund dieser Aufspaltung, wie auch für das Aufspaltungsmuster selbst, konnte zu diesem Zeitpunkt keine Erklärung gegeben werden (vgl. Abschnitt 6.5). Auch hier ist vermutet worden, dass evtl. eine Seite Wechselwirkungen zur Azokomponente aufweist. Da auch in diesem Fall im ¹³C-NMR keine zusätzlichen Signale gefunden werden konnten, ist vom Erhalt des gewünschten Produkts **49** sowie von einer hohen Reinheit ausgegangen worden.

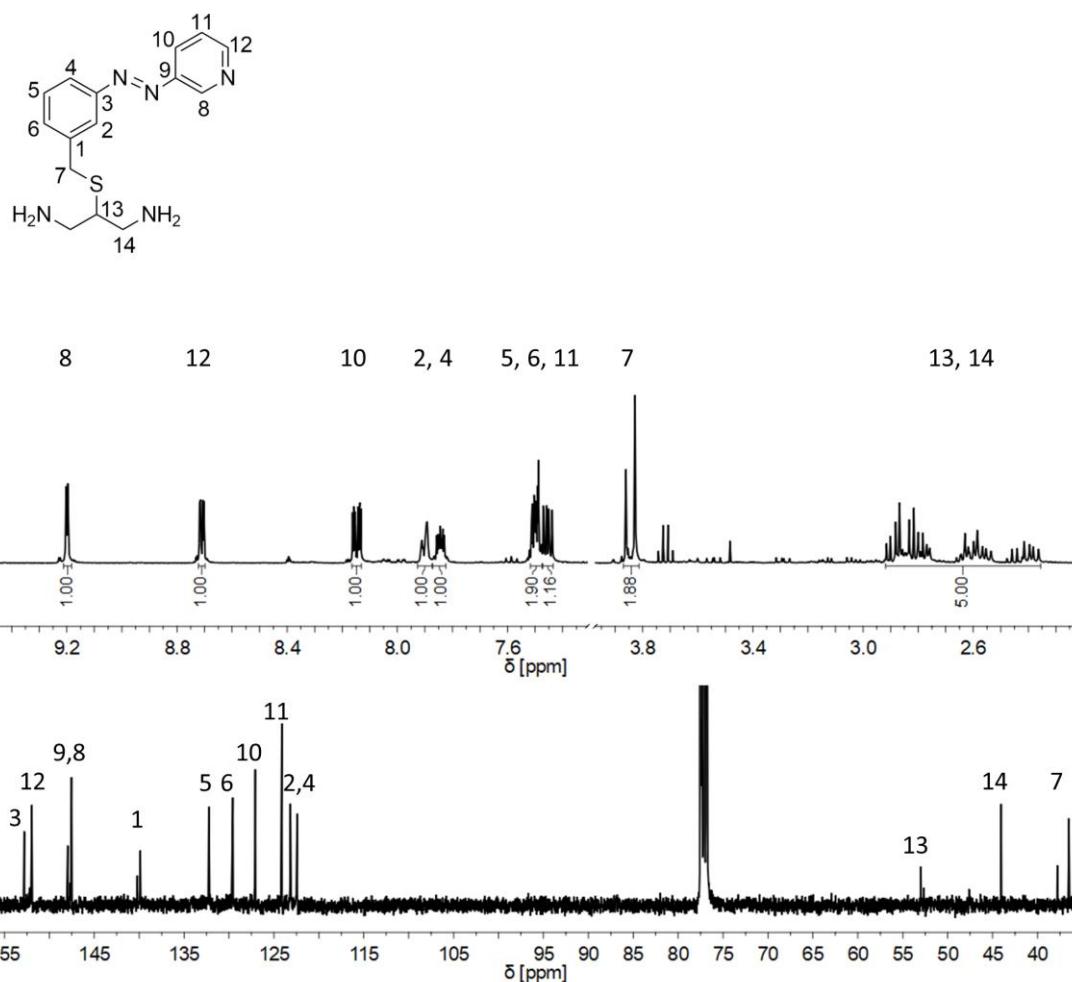


Abbildung 6.12: Gezeigt sind die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in CDCl₃ des Diamins **49** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Der Bereich zwischen 4 und 7 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ist zur besseren Übersicht ausgeschnitten.

Für die Synthese des Salpn-Liganden **5** wurde nach einer Vorschrift von HANNAH BRANDENBURG vorgegangen, was in Abbildung 6.13 gezeigt ist.^[149] Dabei reagiert das Diamin **49** in einer Iminkondensationsreaktion mit dem Salicylaldehyd **50**. Abweichend von der Vorschrift von HANNAH BRANDENBURG wurde dem Reaktionsgemisch etwas Magnesiumsulfat beigemischt, welches das bei der Iminkondensation entstehende Wasser auffangen sollte. Dadurch sollte sich das Gleichgewicht der Reaktion zugunsten der Bildung des Salpn-Liganden **5** verschieben, wodurch dieser mit einer sehr guten Ausbeute von 73 % erhalten werden konnte. Da HANNAH BRANDENBURG den Liganden nicht rein erhalten konnte, lässt sich die Ausbeute entsprechend nicht vergleichen.

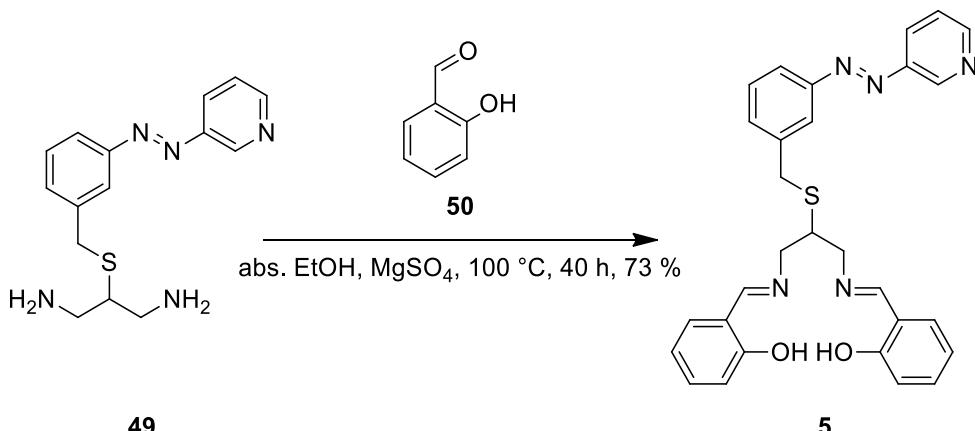


Abbildung 6.13: Synthese des Salpn-Liganden **5**: Das Diamin **49** wird mit Salicylaldehyd **50** mittels einer Iminkondensation umgesetzt, sodass der rechts gezeigte Salpn-Ligand **5** mit einer Ausbeute von 73 % erhalten werden kann.^[149]

Der Salpn-Ligand **5** konnte erfolgreich mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Auch zeigt die in Tabelle 6.3 zusammengefasste Elementaranalyse nur geringe Abweichungen (C: 0.08 %, H: 0.09 %, N: 0.36 %, S: 0.22 %), sodass von einem sauberen Produkt ausgegangen werden kann.

Tabelle 6.3: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des Salpn-Liganden 5.

C ₂₉ H ₂₇ N ₅ O ₂ S	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	68.35	5.34	13.74	6.29
gefunden	68.27	5.43	14.10	6.07
Differenz	0.08	0.09	0.36	0.22

Zusätzlich ist der Salpn-Ligand **5** NMR-spektroskopisch untersucht worden und das erhaltene ^1H -NMR- (oben) sowie ^{13}C -NMR-Spektrum (unten) in Abbildung 6.14 zu sehen. Sämtliche aromatischen Signale konnten dem Liganden **5** zugeordnet werden. Ebenfalls sind bei 12.84 - 13.16 ppm Signale für die OH-Gruppen des Salicylaldehyd-Grundgerüsts zu sehen. Im aliphatischen Bereich überlagern sich sämtliche CH_2 - sowie CH-Signale von *H*-7, *H*-13 und *H*-14 so stark, dass eine exakte Zuordnung nicht möglich ist. Problematisch hierbei ist vor allem, dass diese Signale wie bei den vorherigen beiden Stufen **48** und **49** ein kompliziertes Aufspaltungsmuster aufweisen. Zudem sind im gesamten Spektrum neben den *trans*-Isomer-Signalen auch *cis*-Isomer-Signale zu erkennen, die ebenfalls zur Überlagerung beitragen. Auffällig ist jedoch, dass die OH-Signale (12.84 - 13.16 ppm) als Dublett auftauchen und auch im ^{13}C -NMR sämtliche Signale der Salicylidениmineinheit doppelt auftauchen. Zu diesem Zeitpunkt ist noch davon ausgegangen worden, dass sowohl die *cis*-/*trans*-Isomerisierung als auch eine

Übertragung des OH-Wasserstoffatoms auf das Imin-Stickstoffatom für diese Aufspaltungen verantwortlich sein könnten. Eine unsymmetrische Verknüpfung (vgl. Kapitel 6.5) ist nicht in Betracht gezogen worden. Zusätzlich ist auch ein DOSY-NMR-Spektrum aufgenommen worden (Abschnitt D.1, Abbildung D.1), um zu sehen, ob verschiedene Spezies vorhanden sein könnten. Da dies im DOSY-NMR-Spektrum nicht zu erkennen gewesen und folglich von einer einzigen Spezies ausgegangen worden ist, ist zusammen mit der anderen Analytik vom Erhalt des Salpn-Liganden **5** ausgegangen worden.

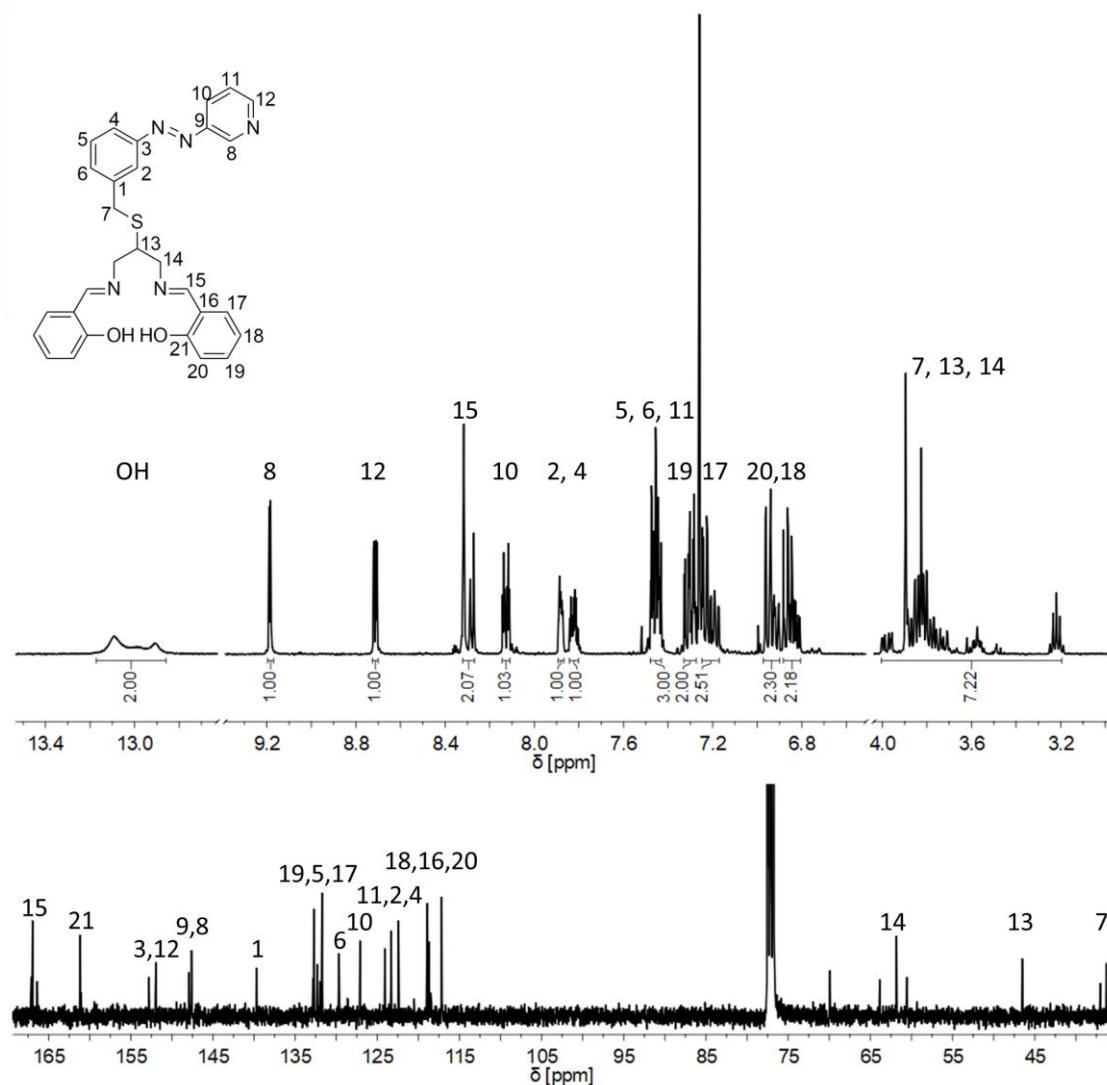


Abbildung 6.14: Gezeigt sind die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in CDCl₃ des Salpn-Liganden **5** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Die Bereiche zwischen 9.3 und 12.8 ppm sowie 4 und 6.5 ppm im ¹H-NMR-Spektrum sind zur besseren Übersicht ausgeschnitten.

Zum Schluss sollte der Salpn-Ligand **5** komplexiert werden und dazu wurde nach einer Vorgabe von HANNAH BRANDENBURG wie in Abbildung 6.15 vorgegangen.^[149] Der Salpn-Ligand **5** wurde in trockenem Dichlormethan mit Nickel(II)acetylacetonat versetzt und für anderthalb Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während HANNAH BRANDENBURG den Komplex **2** durch Einengen der Lösung ausfallen ließ, wurde der Komplex **2** in der vorliegenden Arbeit mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt. Dadurch konnte der Nickel-Salpn-Komplex **2** mit einer Ausbeute von 96 % erhalten werden. Da HANNAH BRANDENBURG den Komplex nicht rein erhalten konnte, lassen sich keine Ausbeuten vergleichen.

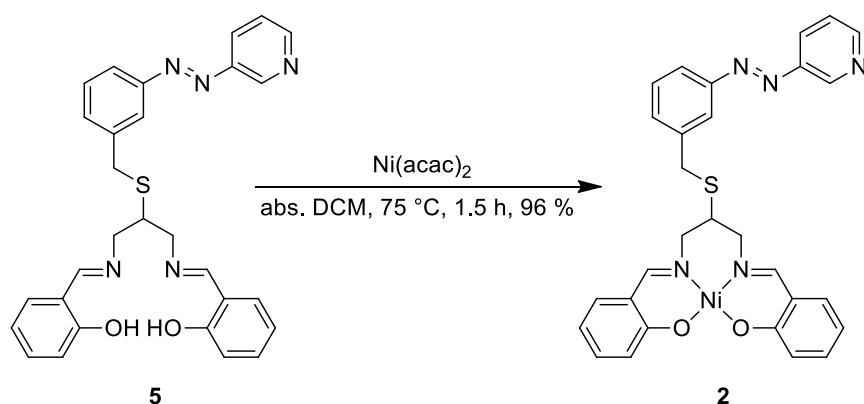


Abbildung 6.15: Synthese des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2**: Durch Umsetzung des Salpn-Liganden **5** mit Nickel(II)acetylacetonat lässt sich der gewünschte Komplex **2** mit einer Ausbeute von 96 % erhalten.^[149]

Der Zielkomplex **2** konnte erfolgreich mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Zusätzlich ist auch der Komplex **2** NMR-spektroskopisch untersucht worden und das ^1H -NMR- sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 6.16 dargestellt. Im Fall des Nickel-Skorpion-Komplexes **2** überlagern sich die Signale im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums teils sehr stark, sodass die Signale des Azopyridins auch unter Zuhilfenahme zweidimensionaler Korrelationsspektren nicht mit absoluter Sicherheit zugeordnet werden konnten. Problematisch war hier vor allem die Überlagerung der Signale der Salicylideneimineinheit. Auffällig ist beim ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **2**, wie bereits bei den Stufen zuvor, dass die Signale im aliphatischen Bereich sehr stark aufspalten (2.82 - 3.92 ppm). So zeigt die CH_2 -Gruppe des Azo- CH_2 (*H*-7) Aufspaltungen bei 2.89 sowie 3.85 ppm und auch die CH_2 -Gruppe der Verknüpfungseinheit (*H*-14) spaltet in zwei Sets bei 3.09 und 3.89 ppm auf. Das CH -Signal (*H*-13) liegt etwa bei 3.05 ppm. Generell sind im aliphatischen Bereich ebenfalls Signale des *cis*-Isomers vorhanden, was zu einem Integral der H-Atome von acht sowie zu Überlagerungen und einer erschwerten Zuordnung führt. Zusätzlich liegt auch die CH -Gruppe der Imin-Einheit (*H*-15) als zwei Singuletts vor und es konnten sowohl im H-COSY- als auch im HMBC-NMR Kopplungen des einen Imin-CH-Signals zum *H*-13-Atom (CH -Gruppe) und des

anderen Imin-CH-Signals zum H-14-Atom (CH_2 -Gruppe) zugeordnet werden. Damit scheinen die Imin-H-Atome (H-15) unterschiedlich chemisch umgeben zu sein, was zu diesem Zeitpunkt der Arbeit noch nicht als eine unsymmetrische Verknüpfung (vgl. Kapitel 6.5) gedeutet worden ist. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des Komplexes **2** sind wie beim Salpn-Liganden **5** für die CH_2 -Gruppen sowie für sämtliche C-Atome der Salicylideneimineinheit zwei Signale zu sehen, was ebenfalls auf die in Abschnitt 6.5 diskutierte unsymmetrische Verknüpfung hindeutet. Anhand eines aufgenommenen DOSY-NMR-Spektrums konnte keine weitere Spezies identifiziert werden (Abschnitt D.1, Abbildung D.2), sodass auch im Fall des Komplexes **2** zunächst von einem reinen Produkt ausgegangen worden ist. Auch hier ist bei den teils besonderen Aufspaltungsmustern von einer Wechselwirkung der Azoeinheit mit einer Seite der Verknüpfung ausgegangen worden.

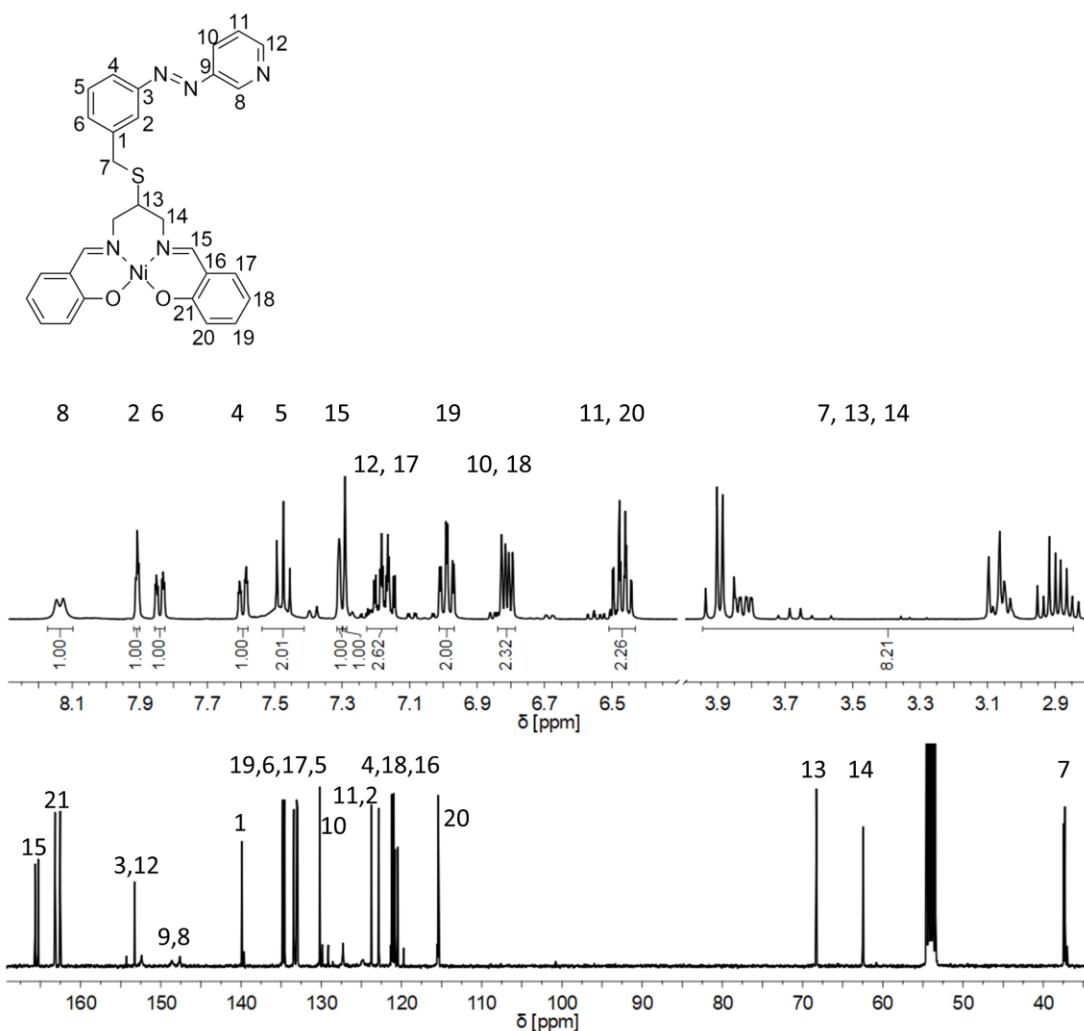


Abbildung 6.16: Gezeigt sind die ^1H -NMR- (oben) und ^{13}C -NMR-Spektren (unten) in CD_2Cl_2 des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Der Bereich zwischen 4 und 6 ppm im ^1H -NMR-Spektrum ist zur besseren Übersicht ausgeschnitten.

6.3 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes

Wie bereits in Kapitel 5 erfolgreich demonstriert werden konnte, lässt sich der LD-CISSL-Effekt mithilfe der UV/Vis- als auch EVANS-NMR-Spektroskopie untersuchen. Im Folgenden sollen zunächst UV/Vis-Belichtungsexperimente des Salpn-Liganden **5** sowie des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** vorgestellt werden. Anschließend wird auf die EVANS-NMR-Untersuchungen des Komplexes **2** eingegangen.

6.3.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts

Für die Untersuchung der Spinschaltung in Lösung des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** ist zunächst ein UV/Vis-Belichtungsexperiment des Salpn-Liganden **5** durchgeführt worden, um einen Eindruck von dem Schaltverhalten der Azopyridin-Einheit zu bekommen. Zudem hatte bereits HANNAH BRANDENBURG den Salpn-Liganden **5** UV/Vis-spektroskopisch untersucht und so konnten die Daten verglichen werden.^[149] Für die UV/Vis-Messung ist zunächst eine 0.045 mM Lösung des Salpn-Liganden **5** in Toluol gemessen worden. Das zugehörige Initial-Spektrum ist in Abbildung 6.17 links in schwarz (deckungsgleich mit dem blauen Spektrum) gezeigt. Bei 323 nm ($21972 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist die für Azoverbindungen charakteristische $\pi-\pi^*$ -Bande sowie bei 443 nm ($222 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) die $n-\pi^*$ -Bande zu erkennen. Anschließend wurde die Probe für zehn Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm belichtet, um so den *trans* \rightarrow *cis*-Übergang zu induzieren. Das erhaltene Spektrum ist in rot in Abbildung 6.17 links dargestellt und zeigt eine Abnahme der $\pi-\pi^*$ -Bande und eine Zunahme der $n-\pi^*$ -Bande ($673 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dieses Spektrum passt sehr gut zum *cis*-Isomer, wodurch die erfolgreiche *trans* \rightarrow *cis*-Isomerisierung nachgewiesen werden konnte. Für die *cis* \rightarrow *trans*-Rückisomerisierung ist für zehn Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm belichtet worden. Das erhaltene blaue Spektrum in Abbildung 6.17 links ist minimal intensiver als das Initialspektrum, wodurch gesagt werden kann, dass bei der Initialmessung nicht ausschließlich das *trans*-Isomer vorgelegen haben kann. Es sind insgesamt drei solcher Belichtungszyklen (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*) durchgeführt worden, wobei keine Ermüdungserscheinungen aufgetreten sind. Insgesamt betrachtet konnte das UV/Vis-Belichtungsexperiment von HANNAH BRANDENBURG sehr gut reproduziert werden.^[149] Zusätzlich sind zur Halbwertszeitbestimmung Relaxationsversuche durchgeführt worden, wie sie in Kapitel 5.2.2.1 erläutert worden sind. Dabei konnte eine Halbwertszeit für die *cis* \rightarrow *trans*-Rückisomerisierung von 71 Stunden ermittelt werden (Abschnitt D.2, Abbildung D.18).

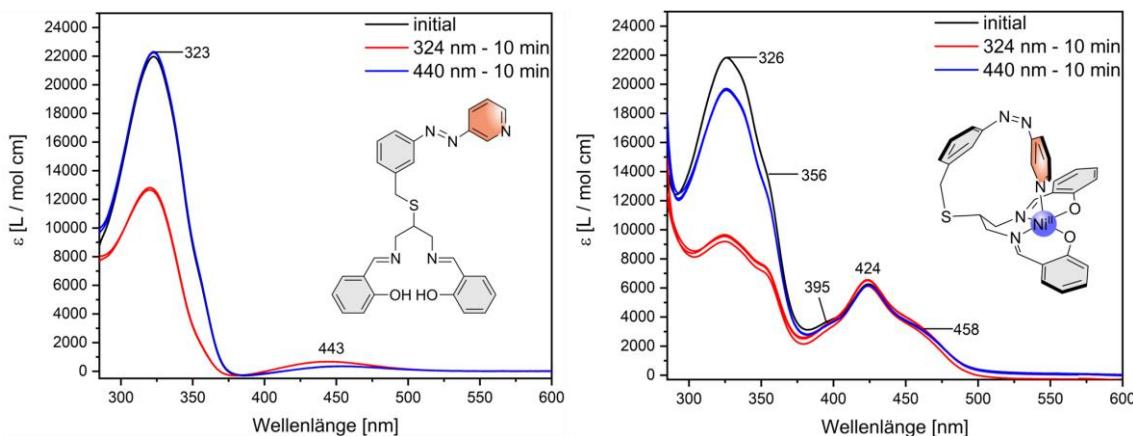


Abbildung 6.17: Links ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des Salpn-Liganden **5** in Toluol mit $c = 0.045\text{ mM}$ gezeigt. Rechts ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Toluol zu sehen mit $c = 0.031\text{ mM}$. Initialspektren sind in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt.

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Toluol ist in Abbildung 6.17 rechts dargestellt ($c = 0.031\text{ mM}$). Das Initialspektrum ist in schwarz zu sehen und zeigt ebenfalls die typischen Banden der Azokomponente, wobei bei 326 nm ($21838\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) die $\pi-\pi^*$ -Bande zu sehen ist. Hier zeichnet sich bei 356 nm eine zusätzliche Schulter ab, die auf MLCT-Übergänge zurückzuführen ist. Im Bereich von 380 bis 500 nm sind deutlich ein Maximum bei 424 nm ($6143\text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie zwei kleinere Banden bei 395 nm und 458 nm zu erkennen. Wo genau hier die $n-\pi^*$ -Bande lokalisiert ist und was zu weiteren MLCT-Übergängen gehört, lässt sich nicht sagen. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm für zehn Minuten wurde vom *trans*- zum *cis*-Isomer belichtet, was gut an der Abnahme der $\pi-\pi^*$ -Bande zu erkennen ist (Abbildung 6.17 rechts, rotes Spektrum). Dahingegen lässt sich im Bereich der $n-\pi^*$ -Bande keine Veränderung ausmachen. Im Fall der Koordination der Azopyridineinheit wäre ebenfalls eine Veränderung der MLCT-Banden zu erwarten gewesen; allerdings lässt sich auch dies nicht erkennen. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm für zehn Minuten wurde zurück zum *trans*-Isomer belichtet, was in Abbildung 6.17 rechts in blau gezeigt ist. Auch wenn die $\pi-\pi^*$ -Bande an Intensität zunimmt, was für die Rückbildung des *trans*-Isomers spricht, konnte nicht die Intensität des Initialspektrums erreicht werden. Es sind insgesamt drei solcher Belichtungszyklen ($trans \rightarrow cis \rightarrow trans$) durchgeführt worden und es konnte bei keinem das reine *trans*-Spektrum zurückgebildet werden. Relaxationsversuche zur Halbwertszeitbestimmung sind im Fall des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** nicht durchgeführt worden.

Wie bereits bei HANNAH BRANDENBURG konnte die Schaltbarkeit der Azoeinheit nachgewiesen werden.^[149] Allerdings sind keine Veränderungen in den Spektren zu sehen, die auf eine Koordination des Schaltarms und/oder einem Spinübergang hindeuten. Dies kann einerseits an

zu starken Überlagerungen der MLCT-Banden durch die charakteristischen Azopyridin-Banden liegen oder andererseits ein Zeichen dafür sein, dass das Azopyridin nicht an das Nickelatom koordiniert. Um dies weiter zu untersuchen, ist ebenfalls ein solches UV/Vis-Belichtungsexperiment des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Pyridin durchgeführt worden ($c = 0.031 \text{ mM}$). In Abbildung 6.18 ist das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung sind in rot (324 nm, 10 min, *trans* \rightarrow *cis*) und blau (440 nm, 10 min, *cis* \rightarrow *trans*) gezeigt. Da Pyridin selbst eine starke Absorptionsbande bei ca. 300 bis 350 nm aufweist und das Pyridinspektrum von den gemessenen Probenspektren subtrahiert worden ist, stimmen die Werte der Extinktionskoeffizienten und die Form der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande nicht mehr. In dem Bereich wären Werte sowie Form wie bei der Messung in Toluol (vgl. Abbildung 6.17 rechts) zu erwarten gewesen. Interessant ist aber vor allem der Bereich von 370 bis 380 nm, in dem sich bei den CISS-Salpn-Systemen von HANNAH BRANDENBURG eine MLCT-Bande bei Zugabe von Pyridin bildete und selbiges entsprechend beim Salpn-Komplex **2** erwartet wurde.^[135,149] Verglichen mit der Messung in Toluol verschiebt sich in Pyridin aber lediglich die $n\text{-}\pi^*$ -Bande minimal von 424 nm zu 416 nm. Es sind anschließend insgesamt zwei Schaltzyklen durchgeführt worden (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*); weitere Veränderungen konnten nicht beobachtet werden.

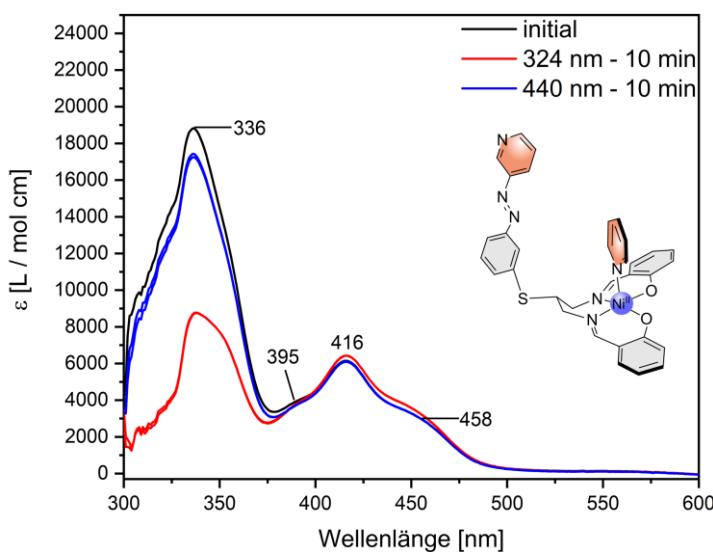


Abbildung 6.18: UV/Vis-Belichtungsexperiment des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Pyridin mit $c = 0.031 \text{ mM}$: Das Initialspektrum ist in schwarz und die Spektren nach Belichtung sind in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt.

Damit stellte sich die Frage, ob die Koordination eines axialen Liganden nur diese minimale hypsochrome Verschiebung der $n\text{-}\pi^*$ -Bande hervorruft, weitere Veränderungen aufgrund von Überlagerungen von Banden nicht zu sehen sind oder gar keine koordinationsinduzierte Spinzustandsänderung stattgefunden hat. Um hier einen weiteren Einblick in das Koordinationsverhalten des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** zu bekommen, sind als Nächstes EVANS-NMR-Messungen durchgeführt worden.

6.3.2 EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts

Gemäß Abbildung 6.2 liegt der Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** quadratisch-planar als diamagnetischer Komplex vor; entsprechend würde man im EVANS-NMR in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln kein Shift des TMS-Signals erwarten. Nach Belichtung zum *cis*-Isomer sollte die Azopyridineinheit im Fall eines LD-CISSL-Effekts an das Metallzentrum koordinieren und so der paramagnetische Komplex entstehen sowie ein paramagnetischer Shift des TMS-Signals zu sehen sein. Zu Beginn dieses Projekts ist das in Kapitel 4.1.4.2 diskutierte Luftproblem noch nicht bekannt gewesen und so noch keine luftdicht verschlossene Referenz-Kapillare verwendet worden. Stattdessen befand sich die Referenzprobe noch im äußeren Röhrchen, weshalb das Referenz-TMS-Signal hier noch das größere Signal gewesen ist, während das Proben-TMS-Signal das weniger intensivere Signal ist. Da bei dieser Messmethode Luft in das Referenzröhrchen gelangte, wies das Referenz-TMS-Signal bereits einen leicht paramagnetischen Shift auf. Weil das Referenz-TMS-Signal auf 0 Hz gesetzt wird, führte dies dazu, dass das Proben-TMS-Signal meist in den negativen Bereich rutschte und so fälschlicherweise ein „Negativshift“ erhalten worden ist. Eine solche Messung in Benzol-d₆ ist beispielhaft in Abbildung 6.19 gezeigt ($c = 0.0010 \text{ g/mL}$). Hier ist unten in schwarz das Initialspektrum, in der Mitte in rot das Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten und oben in blau das Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten abgebildet. Wie zu erkennen, zeigt jedes Spektrum einen solchen Negativshift von ungefähr -1 Hz; auf die Berechnung des magnetischen Moments ist entsprechend verzichtet worden. Weiterhin ist aber auch zu sehen, dass sich die Spektren trotz Belichtung gar nicht verändern. Zum damaligen Zeitpunkt ist davon ausgegangen worden, dass die Azopyridineinheit entsprechend nicht koordiniert und kein LD-CISSL-Effekt stattgefunden hat. Problematisch ist allerdings, dass zu keinem Zeitpunkt bekannt ist, wie viel Sauerstoff im Referenzröhrchen enthalten ist und ob folglich wirklich dieselben Shifts bei jeder Messung vorliegen. Es sind ebenfalls Proben in Pyridin-d₅ gemessen worden, aber auch hier sind jedes Mal solche Negativshifts erhalten worden. Da dieses Luftproblem nicht bekannt gewesen ist und insbesondere auch in den UV/Vis-Messungen in Pyridin keine sicheren Indizien für eine koordinationsinduzierte Spinzustandsänderung vorlagen, ist fälschlicherweise davon ausgegangen worden, dass sämtliche Proben diamagnetisch geblieben sind.

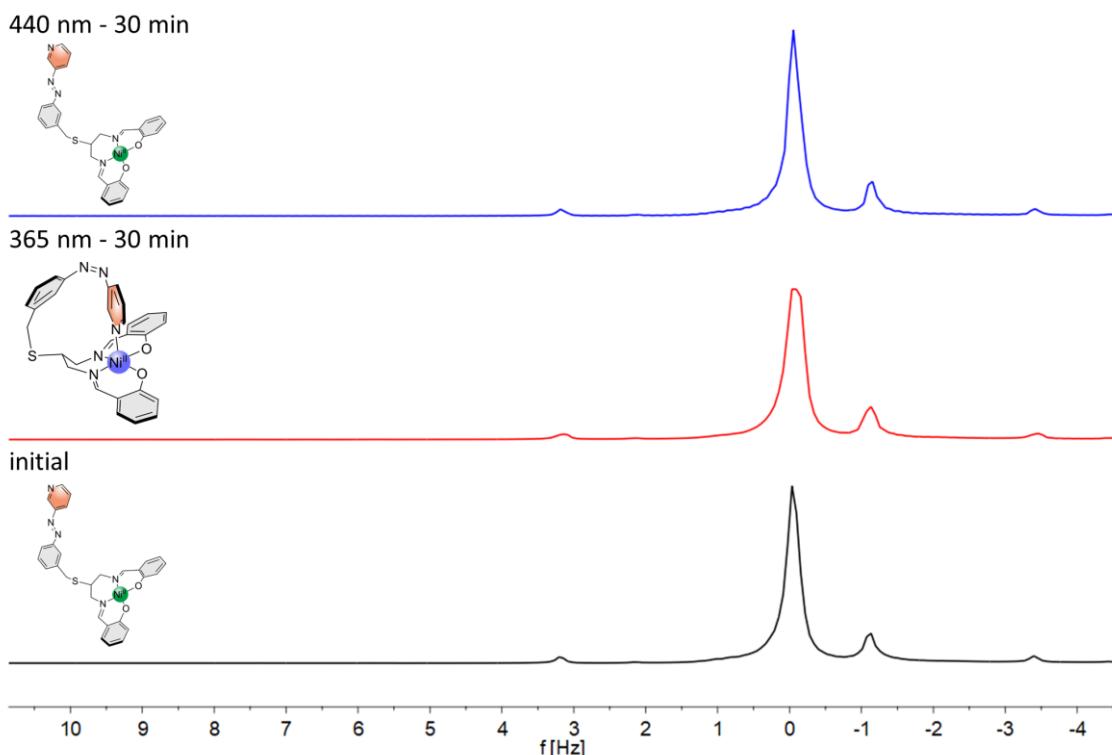


Abbildung 6.19: Gezeigt sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Benzol-d₆ mit c = 0.0010 g/mL mit der alten EVANS-NMR-Methode und Negativshifts. Unten ist das Initialspektrum in schwarz, in der Mitte das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und oben das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau zu sehen.

Nachdem das Luftproblem bekannt geworden ist und die neue EVANS-NMR-Messmethode entwickelt wurde (vgl. Kapitel 4.1.4.2), konnten neue Messungen des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** vorgenommen werden. Dazu wurde zunächst ein Initialspektrum in Benzol-d₆ des Komplexes **2** aufgenommen, dass in Abbildung 6.20 unten in schwarz abgebildet ist (c = 0.0013 g/mL). Bei dieser Messung konnte ein TMS-Shift von 6.03 Hz erhalten werden, was mit den Gleichungen (3)-(5) aus Kapitel 4.1.4.2 (Seite 49) ein Wert für μ_{eff} von 2.13 ± 0.02 B.M. ergibt. Für die Berechnung wurde die diamagnetische Korrektur $\chi_{g,dia}$ mithilfe der Pascal-Konstanten berechnet und dabei ein Wert von $-5.3296 \cdot 10^{-7}$ cm³/g erhalten.^[179] Da die Werte bei Nickel(II)-HS-Systemen typischerweise bei 2.9 - 3.9 B.M. liegen, kann hier von einer nicht vollständig paramagnetischen Probe ausgegangen werden.^[151] Entsprechend müsste das Azopyridin bereits koordinieren; ob inter- oder intramolekular lässt sich hier nicht ermitteln. Anschließend ist die Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm für 30 Minuten belichtet worden, wodurch das *cis*-Isomer erhalten werden sollte; das zugehörige Spektrum ist in Abbildung 6.20 in der Mitte in rot gezeigt. Hierbei konnte ein Shift von 6.26 Hz und somit ein Wert des magnetischen Moments von 2.16 B.M. erhalten werden; die Probe blieb entsprechend unverändert. Abschließend ist mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm zurück zum *trans*-Isomer

belichtet worden, was in Abbildung 6.20 oben in blau dargestellt ist. Auch hier wurde wieder ein Shift von 6.44 Hz und 2.19 B.M. erhalten, weshalb ebenfalls von einer unveränderten Probe ausgegangen worden ist. Dieses Ergebnis konnte einmal nahezu exakt reproduziert werden (vgl. Abschnitt D.1, Abbildung D.3), bei zwei weiteren Messungen wurden allerdings mit 4.29 B.M. sowie 5.19 B.M. zu hohe Werte für μ_{eff} erhalten (Abschnitt D.1, Abbildung D.4), weshalb hier gar nicht erst belichtet worden ist. Damit stehen aber alle erhaltenen paramagnetischen Werte im Widerspruch zu dem erhaltenen 1H -NMR-Spektrum, indem nichts auf eine paramagnetische Verbindung hindeutete. Warum genau keine diamagnetische Messung bei den EVANS-NMR-Messungen erhalten werden konnte, konnte nicht geklärt werden.

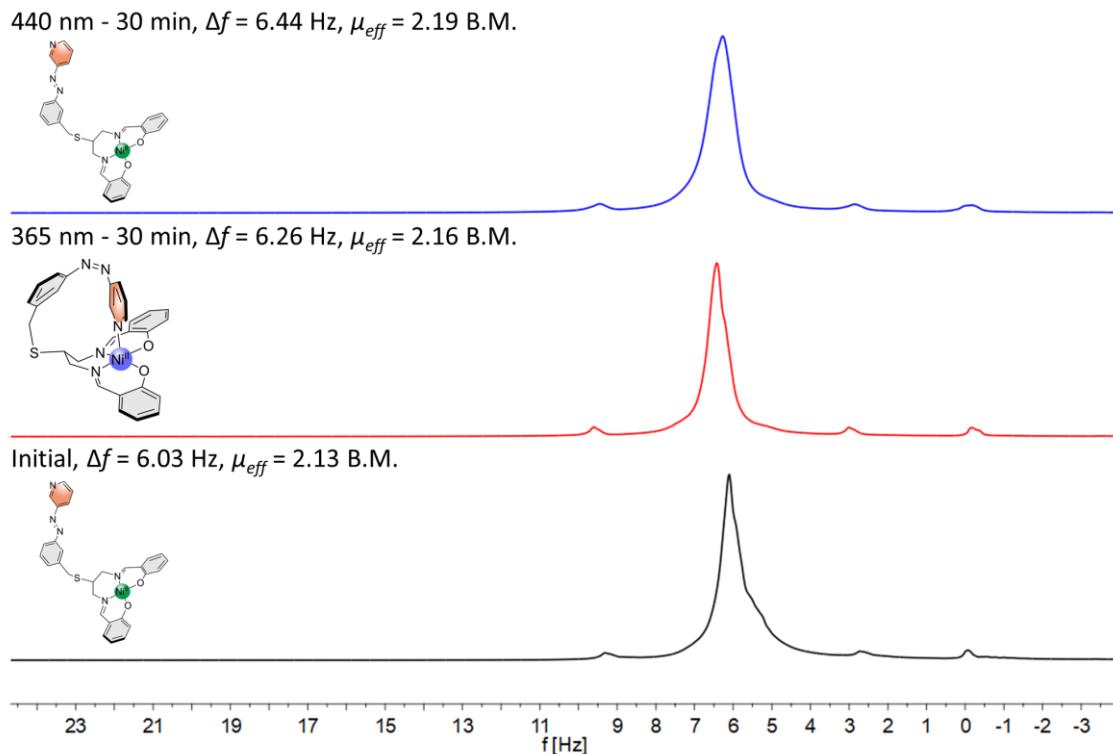


Abbildung 6.20: Gezeigt sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren des Skorpion-Komplexes **2** in Benzol-d₆ mit $c = 0.0013$ g/mL mit der neuen EVANS-NMR-Methode. Unten ist das Initialspektrum in schwarz, in der Mitte das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und oben das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau zu sehen.

Zusätzlich sind ebenfalls zwei Messungen des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Pyridin-d₅ durchgeführt worden (Abschnitt D.1, Abbildung D.5), bei denen Werte für μ_{eff} von 4.10 B.M. und 2.16 B.M. ermittelt wurden. Somit wurden hier einmal ein zu hoher Wert und einmal derselbe Wert wie bei der obigen Messung in Benzol erhalten. Gerade bei der Messung in Pyridin wäre erwartet worden, dass ein rein paramagnetischer Komplex mit einem Wert zwischen 2.9 B.M. und 3.9 B.M. erhalten wird. Warum ein solcher Wert nicht bestimmt werden konnte und wie genau der Skorpion-Komplex **2** in Lösung vorliegt, konnte nicht geklärt werden. Weitere Messungen des Komplexes **2** sind nicht vorgenommen worden.

6.4 Entwicklung neuer Nickel-Skorpion-Komplexe

Da aufgrund der UV/Vis- sowie den ersten EVANS-NMR-Messungen davon ausgegangen worden ist, dass beim Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** keine koordinationsinduzierte Spinschaltung in Lösung nachgewiesen werden konnte, sollte versucht werden die Bindungsaffinität zu axialen Liganden durch das Einführen geeigneter Substituenten zu erhöhen. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist die Verwendung elektronenziehender Substituenten am Salpn-Grundgerüst, um das Metallzentrum elektronenärmer zu machen. Angelehnt an die CISSS-Systeme von HANNAH BRANDENBURG (vgl. Abschnitt 6.1) sollten die in Abbildung 6.21 gezeigten Komplexe entwickelt werden. Der Nickel-SalpnCF₃-Skorpion-Komplex **54** (Abbildung 6.21, links) weist CF₃-Gruppen, der Nickel-Salpn*t*BuCF₃-Skorpion-Komplex **55** (Abbildung 6.21, Mitte) sowohl CF₃- als auch *t*Butyl-Gruppen und der Nickel-Salpn*Dit*Bu-Skorpion-Komplex **56** (Abbildung 6.21, rechts) *t*Butyl-Gruppen auf. Da bei den analogen CISSS-Systemen die Einführung von CF₃-Gruppen zur Bildung von Komplex-Dimeren führte und dies im Fall eines LD-CISSS-Systems die Bindung der photoschaltbaren Einheit verhindern könnte, sollte durch die Einführung von *t*Butyl-Gruppen eine solche Dimerisierung unterbunden werden.^[135,149] Der Nickel-Salpn*Dit*Bu-Skorpion-Komplex **56** weist zwar keine elektronenziehenden Substituenten mehr auf, sollte aber zum Vergleich generiert werden, um zu sehen, ob eine Komplexdimerisierung vollständig verhindert werden kann.

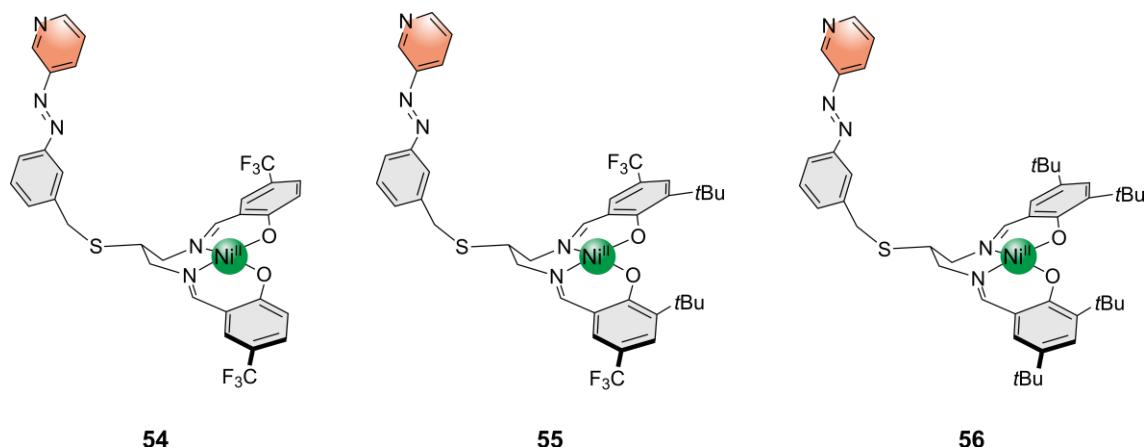


Abbildung 6.21: Gezeigt sind neue Nickel-Salpn-Komplexe mit substituierten Salpn-Grundgerüst: Links ist der Nickel-SalpnCF₃-Skorpion-Komplex **54**, in der Mitte der Nickel-Salpn*t*BuCF₃-Skorpion-Komplex **55** und rechts der Nickel-Salpn*Dit*Bu-Skorpion-Komplex **56** zu sehen.

Eine weitere Möglichkeit die Bindungsaffinität des Skorpion-Systems **2** zu erhöhen, stellt die Einführung elektronenschiebender Substituenten am Pyridinring der photoschaltbaren Einheit dar. Bei den *Record Player*-Systemen konnten HERGES *et al.* zeigen, dass die Einführung einer Methylether- (OMe) oder Dimethylamin-Gruppe (NMe₂) in *para*-Position zum koordinierenden Stickstoff des Pyridins die Bindungsaffinität zum Metallzentrum erhöht.^[21,141,142]

Daran angelehnt können auch beim Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** solche Substituenten am Schaltarm eingeführt werden, sodass die in Abbildung 6.22 gezeigten Systeme Nickel-OMe-Salpn-Skorpion **57** (links) und Nickel-NMe₂-Salpn-Skorpion **58** (rechts) erhalten werden.

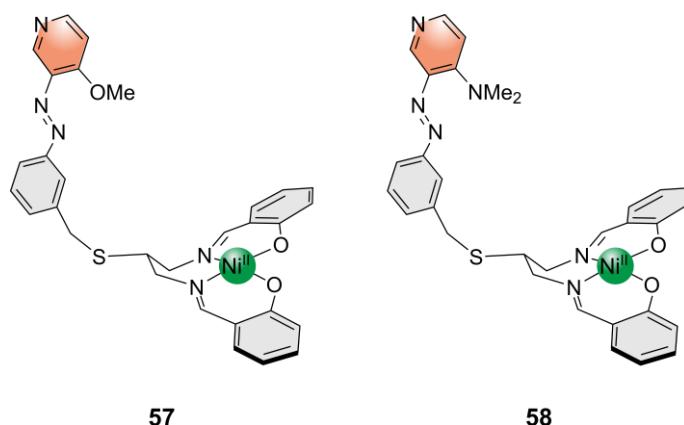


Abbildung 6.22: Gezeigt sind neue Nickel-Salpn-Komplexe mit substituierter Azopyridineinheit: Links ist der Nickel-OMe-Salpn-Skorpion-Komplex **57** und rechts der Nickel-NMe₂-Salpn-Skorpion-Komplex **58** zu sehen.

Abschließend ist auch eine Kombination aus den beiden zuvor genannten Substitutionen möglich. In diesem Fall können die in Abbildung 6.23 oben gezeigten Komplexe Nickel-OMe-SalpnCF₃-Skorpion **59** (Abbildung 6.23, oben links), Nickel-OMe-Salpn_tBuCF₃-Skorpion **60** (Abbildung 6.23, oben Mitte) sowie Nickel-OMe-Salpn_dItBu-Skorpion **61** (Abbildung 6.23, oben rechts) generiert werden. In Abbildung 6.23 unten sind hingegen die Systeme Nickel-NMe₂-SalpnCF₃-Skorpion **62** (Abbildung 6.23, unten links), Nickel-NMe₂-Salpn_tBuCF₃-Skorpion **63** (Abbildung 6.23, unten Mitte) sowie Nickel-NMe₂-Salpn_dItBu-Skorpion **64** (Abbildung 6.23, unten rechts) zu sehen.

Für alle gezeigten möglichen Substitutionen sind zunächst quantenchemische Berechnungen durchgeführt worden, um zu sehen, ob ein LD-CISSL-Effekt bei diesen Systemen möglich ist. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sollen im Folgenden vorgestellt werden. Anschließend daran sollen die durchgeföhrten Synthesen sowie die Untersuchungen hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung diskutiert werden. Bei den Synthesen sind MANH LINH NGUYEN, JENNY MÖLLER und MADITA WEHLING während ihrer Forschungspraktika maßgeblich beteiligt gewesen.^[203–205] Auf ihre durchgeföhrten Synthesen wird entsprechend verwiesen.

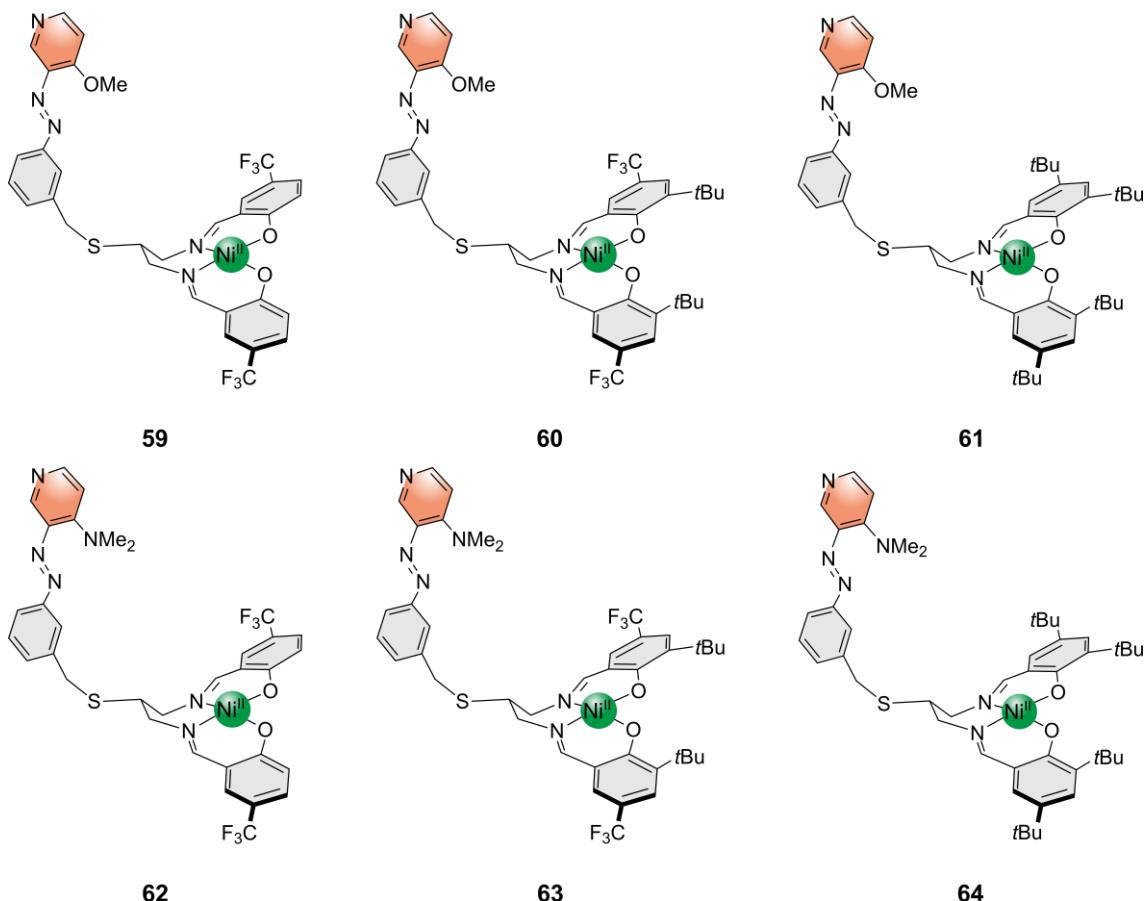


Abbildung 6.23: Gezeigt sind die am Azopyridin sowie am Salpn-Grundgerüst substituierten Komplexe Nickel-OMe-SalpnCF₃-Skorpion **59** (oben links), Nickel-OMe-Salpn^tBuCF₃-Skorpion **60** (oben Mitte), Nickel-OMe-Salpn^ditBu-Skorpion **61** (oben rechts), Nickel-NMe₂-SalpnCF₃-Skorpion **62** (unten links), Nickel-NMe₂-Salpn^tBuCF₃-Skorpion **63** (unten Mitte) sowie Nickel-NMe₂-Salpn^ditBu-Skorpion **64** (unten rechts).

6.4.1 Quantenchemische Berechnungen

Wie bereits bei den Eisen(II)-Ziel-LD-CISSL-Systemen (vgl. Kapitel 5.1) bietet sich eine theoretische Betrachtung der Bindungsenthalpien an, um den Einfluss von Substituenten auf die Bindung der photoschaltbaren Einheit zu untersuchen. Bereits BENEDIKT FLÖSER hat DFT-Rechnungen für das allgemeine Design eines Nickel(II)-LD-CISSL-Systems durchgeführt und dafür auf Funktionale und Basissätze zurückgegriffen, die im Arbeitskreis HERGES für die *Record Player*-Systeme verwendet worden sind und die auch für die Salpn-Modellsysteme von HANNAH BRANDENBURG hinreichend genaue Ergebnisse lieferten.^[135,141,149,168] In der vorliegenden Arbeit sind die bereits zuvor erwähnten Basissätze und Funktionale eingesetzt worden (vgl. Kapitel 4 und 5), sodass auch hier zunächst die Strukturen mit dem UFF Kraftfeld^[153] von Avogadro^[154] und danach mit der semiempirischen Methode PM7,^[155] die in MOPAC2016^[156] implementiert ist, voroptimiert wurden. Anschließend wurde für die Geometrieeoptimierung das Programm ORCA der Versionen 4.1.0 bzw. 4.2.1 genutzt.^[157,158] Es wurden das B3LYP-Funktional^[159] und der

Basissatz def2-SVP,^[160] der Hilfsbasissatz def2/J,^[159,161] das Dispersionskorrektur-Schema mit Becke-Johnson-Dämpfung D3BJ^[162,163] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet. Anschließend wurden mit den optimierten Geometrien Single Point Energien berechnet. Hierzu wurden ebenfalls das B3LYP-Funktional,^[159] der Basissatz def2-QZVP,^[160] der Hilfsbasissatz def2/J^[159,161] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet. Um herauszufinden, ob diese Basissätze und Funktionale geeignet sind, die Bindungsenthalpien der Nickel-Skorpion-Systeme zu berechnen, sollte die erhaltene Bindungsenthalpie des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** mit der von BENEDIKT FLÖSER berechneten verglichen werden.^[168]

Auch bei den Nickel-Salpn-Skorpion-Systemen sollte die Azopyridineinheit als *cis*-Isomer koordinieren, weshalb, wie in Abbildung 6.24 gezeigt, die Bindungsenthalpien der dekoordinierten (links, Ni-Azo_{dekoord}) sowie der koordinierten Form (rechts, Ni-Azo_{koord}) des *cis*-Isomers berechnet werden sollten. Gemäß Gleichung (8) kann dann aus der Differenz der Enthalpien der HS- ($H_{\text{Ni-Azo-koord}}$) und der LS-Spezies ($H_{\text{Ni-Azo-dekoord}}$) die Bindungsenthalpie berechnet werden. Ist diese negativ, ist die Bindung entsprechend begünstigt.

$$\Delta H_{\text{Ni-Azo}} = H_{\text{Ni-Azo}_{\text{koord}}} - H_{\text{Ni-Azo}_{\text{dekoord}}} \quad (8)$$

Theoretisch wäre auch eine Koordination der *trans*-Form möglich; da BENEDIKT FLÖSER dies aber bereits beim Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** ausschließen konnte, ist dies in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt worden.^[168]

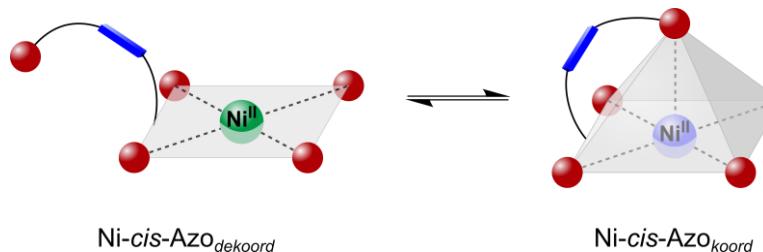


Abbildung 6.24: Strukturen für die Berechnung der Bindungsenthalpien: Es sind die *cis*-Isomere des LS-Komplexes mit dekoordiniertem Azoliganden (Ni-*cis*-Azo_{dekoord}) und des HS-Komplexes mit koordiniertem Azoliganden (Ni-*cis*-Azo_{koord}) zu sehen. Der HS-Zustand ist in blau, der LS-Zustand in grün und die Azoeinheiten als blauer Balken dargestellt.

Um die Enthalpien der jeweiligen Spezies aus Gleichung (8) zu erhalten, wurde wie in Gleichung (2) aus Kapitel 4 (Seite 31) die Summe aus der elektronischen Energie E_{elec} , die bei der Single Point Energie-Berechnung erhalten wird und der *total correction* H_{corr} gebildet. Letztere setzt sich aus der Nullpunktsenergie sowie thermischen Korrekturen zusammen und wird durch die Geometrieoptimierung erhalten. Sämtliche erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sind im Anhang in Abschnitt B.3 in Tabelle B.18 aufgeführt.

Die so erhaltenen Bindungsenthalpien für den Salpn-Skorpion-Komplex **2** (schwarz), für die am Salpn-Grundgerüst substituierten Systeme SalpnCF₃ **54**, SalpntBuCF₃ **55** und SalpnDitBu **56** (rot), für die am Azopyridinring substituierten Komplexe OMe-Salpn **57** und NMe₂-Salpn **58** (blau) sowie für die sowohl am Salpn-Grundgerüst als auch am Azopyridinring substituierten Komplexe OMe-SalpnCF₃ **59**, OMe-SalpntBuCF₃ **60**, OMe-SalpnDitBu **61** (grün), NMe₂-SalpnCF₃ **62**, NMe₂-SalpntBuCF₃ **63** und NMe₂-SalpnDitBu **64** (orange) sind in Abbildung 6.25 zusammengefasst dargestellt.

Für den Salpn-Skorpion-Komplex **2** (Abbildung 6.25, schwarz) konnte eine Bindungsenthalpie von -1.76 kcal/mol erhalten werden, was gut zu dem von BENEDIKT FLÖSER berechneten Wert von -1.68 kcal/mol passt.^[168] Da experimentell kein LD-CISSL-Effekt an diesem System nachgewiesen werden konnte, sollte der Wert bei den substituierten Systemen negativer sein, um eine Koordination der photoschaltbaren Einheit zu gewährleisten. So weist der CF₃-substituierte Komplex **54** (Abbildung 6.25, rot) wie erwartet die höchste negative Bindungsenthalpie mit -5.08 kcal/mol auf. Durch die Einführung von *t*-Butyl-Gruppen wird diese entsprechend positiver (SalpnCF₃*t*Bu **55**: -4.85 kcal/mol; SalpnDitBu **56**: -4.47 kcal/mol, Abbildung 6.25, rot). Im Vergleich dazu führt die Einführung der OMe-Gruppe am Azopyridinring mit -1.73 kcal/mol nicht zu einer verbesserten Bindungsaffinität des Schaltarms (OMe-Salpn-Komplex **57**, Abbildung 6.25, blau). Die Verwendung der NMe₂-Gruppe hingegen würde die Bindungsenthalpie mit -4.28 kcal/mol verkleinern (NMe₂-Salpn-Komplex **58**, Abbildung 6.25, blau). Eine Kombination aus der OMe-Gruppe am Azopyridin und Di-*t*Butyl-Gruppen am Salpn-Grundgerüst ergab die schwächste Bindungsenthalpie mit -1.43 kcal/mol (OMe-SalpnDitBu-Komplex **61**, Abbildung 6.25, grün). Der OMe-SalpntBuCF₃-Komplex **60** wies mit -2.68 kcal/mol eine schlechtere Bindungsenthalpie als der SalpntBuCF₃-Komplex **55** auf, aber eine bessere verglichen mit dem OMe-Salpn-System **57** oder dem Skorpion-Komplex **2**. Dahingegen konnte mit der Kombination aus der OMe- und den CF₃-Gruppen eine der besten Bindungsenthalpien erhalten werden (-5.89 kcal/mol, OMe-SalpnCF₃-Komplex **59**, Abbildung 6.25, grün). Insgesamt betrachtet weisen die NMe₂-Systeme die höchsten Bindungsaffinitäten auf (Abbildung 6.25, orange). Hier weist der NMe₂-SalpnDitBu-Komplex **64** eine Bindungsenthalpie von -4.99 kcal/mol, der NMe₂-SalpnCF₃*t*Bu-Komplex **63** eine Bindungsenthalpie von -6.92 kcal/mol und der NMe₂-SalpnCF₃-Komplex **62** die negativste Bindungsenthalpie von -7.83 kcal/mol auf.

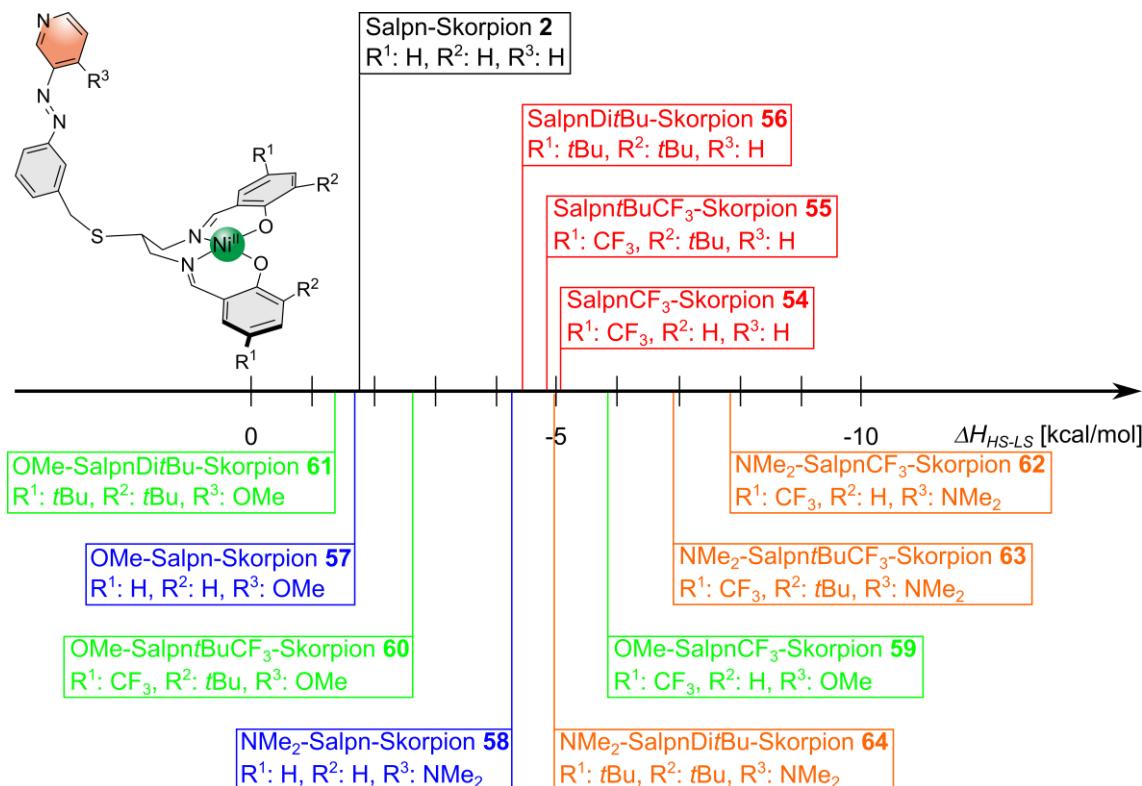


Abbildung 6.25: Gezeigt sind die berechneten Bindungsenthalpien für den Salpn-Skorpion **2** in schwarz, für die am Salpn-Grundgerüst substituierten Komplexe SalpnCF₃ **54**, SalpnBuCF₃ **55** und SalpnDitBu **56** in rot, für die am Azopyridinring substituierten Komplexe OMe-Salpn **57** und NMe₂-Salpn **58** in blau sowie für die sowohl am Salpn-Grundgerüst als auch am Azopyridinring substituierten Komplexe OMe-SalpnCF₃ **59**, OMe-SalpnBuCF₃ **60**, OMe-SalpnDitBu **61** (grün), NMe₂-SalpnCF₃ **62**, NMe₂-SalpnBuCF₃ **63** und NMe₂-SalpnDitBu **64** (orange) (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Mithilfe der Geometrieoptimierung wurden für alle quadratisch-pyramidalen HS-Komplexe mit koordinierter Azopyridineinheit (Ni-Azo_{koord}) die Ni-N-Bindungsabstände sowie die Ni-N-C_p-Winkel bestimmt, was neben den berechneten Geometrien und der erhaltenen Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} in Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5 für alle Systeme zusammengefasst ist. Dabei konnten für alle Komplexe Ni-N-Bindungsabstände zwischen 2.01 Å und 2.03 Å erhalten werden, was gut zur quadratisch-pyramidalen Struktur passt.^[151] Wie zuvor bei den Eisen(II)-CISSL bzw. -LD-CISSL-Systemen, sollte auch bei den Nickel(II)-LD-CISSL-Systemen der Ni-N-C_p-Winkel idealerweise bei 180° liegen. Wie in Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5 zu erkennen, liegen die Winkel mit Ausnahme der NMe₂-Systeme **62**, **63** und **64** zwischen 170.3° und 173.1° und weisen damit geeignete Winkel für die Koordination der photoschaltbaren Einheit auf. Trotz der guten Bindungsenthalpien liegen die Ni-N-C_p-Winkel der NMe₂-Systeme **62**, **63** und **64** zwischen 167.0° und 169.7°, was die Koordination wiederum erschweren könnte.

Tabelle 6.4: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der HS- ($\text{Ni-Azo}_{\text{koord}}$) und LS-Komplexe ($\text{Ni-Azo}_{\text{dekoord}}$) der Skorpion-Systeme Salpn **2**, SalpnCF₃ **54**, SalpntBuCF₃ **55**, SalpnDitBu **56**, OMe-Salpn **57** und NMe₂-Salpn **58**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ sowie die Bindungsabstände Ni-N und die Ni-N-C_p-Winkel der Komplexe mit koordiniertem Azopyridin aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot, S-Atome in gelb, F-Atome in beige und Nickel-Atome in grün gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

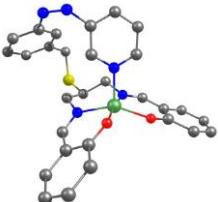
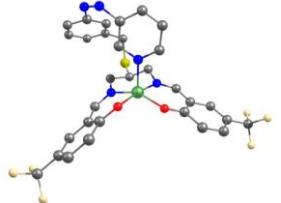
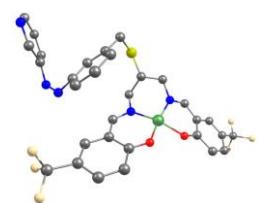
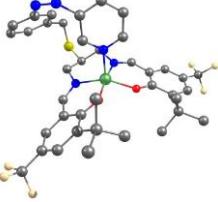
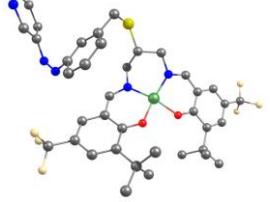
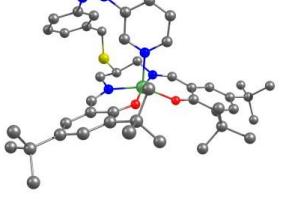
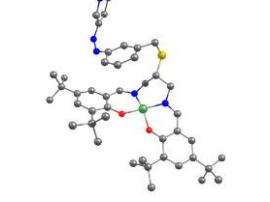
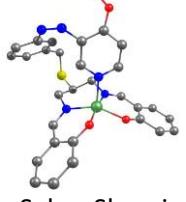
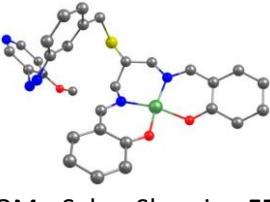
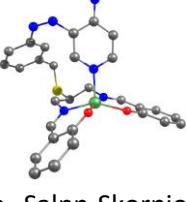
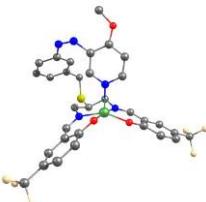
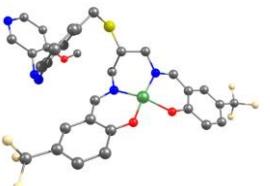
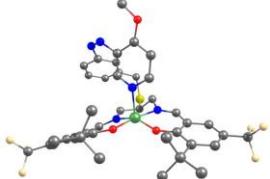
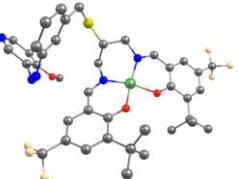
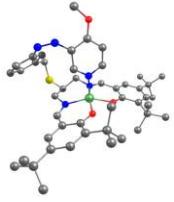
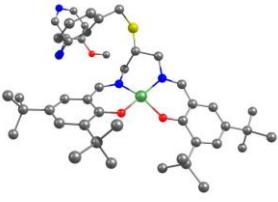
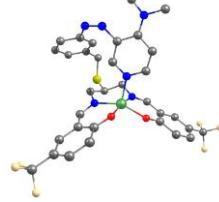
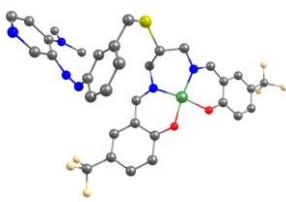
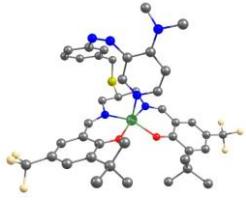
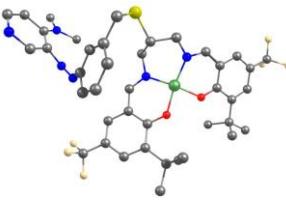
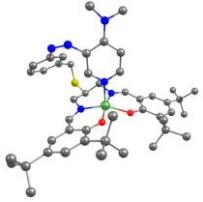
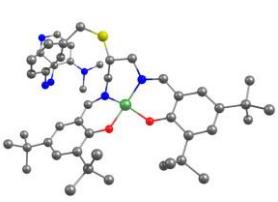
quadratisch-pyramidal Struktur $\text{Ni-Azo}_{\text{koord}}$ (HS)	quadratisch-planare Struktur $\text{Ni-Azo}_{\text{dekoord}}$ (LS)	$\Delta H_{\text{HS-LS}}$ [kcal/mol]	Abstand Ni-N [Å]	Winkel Ni-N-C _p [°]
		-1.76	2.01	172.6
		-5.08	2.01	172.4
		-4.85	2.02	171.5
		-4.47	2.02	170.4
		-1.73	2.02	173.0
		-4.28	2.02	171.7

Tabelle 6.5: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der HS- ($\text{Ni-Azo}_{\text{koord}}$) und LS-Komplexe ($\text{Ni-Azo}_{\text{dekoord}}$) der Skorpion-Systeme OMe-SalpnCF_3 **59**, OMe-SalpntBuCF_3 **60**, OMe-SalpnDitBu **61**, $\text{NMe}_2\text{-SalpnCF}_3$ **62**, $\text{NMe}_2\text{-SalpntBuCF}_3$ **63**, $\text{NMe}_2\text{-SalpnDitBu}$ **64**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ sowie die Bindungsabstände Ni-N und die Ni-N-C_p-Winkel der Komplexe mit koordiniertem Azopyridin aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot, S-Atome in gelb, F-Atome in beige und Nickel-Atome in grün gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidal Struktur $\text{Ni-Azo}_{\text{koord}}$ (HS)	quadratisch-planare Struktur $\text{Ni-Azo}_{\text{dekoord}}$ (LS)	$\Delta H_{\text{HS-LS}}$ [kcal/mol]	Abstand Ni-N [Å]	Winkel Ni-N-C _p [°]
		-5.89	2.02	173.1
OMe-SalpnCF₃ 59	OMe-SalpnCF₃ 59			
		-2.68	2.03	170.4
OMe-SalpntBuCF₃ 60	OMe-SalpntBuCF₃ 60			
		-1.43	2.03	170.3
OMe-SalpnDitBu 61	OMe-SalpnDitBu 61			
		-7.83	2.02	169.1
NMe₂-SalpnCF₃ 62	NMe₂-SalpnCF₃ 62			
		-6.92	2.03	167.0
NMe₂-SalpntBuCF₃ 63	NMe₂-SalpntBuCF₃ 63			
		-4.99	2.02	169.7
NMe₂-SalpnDitBu 64	NMe₂-SalpnDitBu 64			

6.4.2 Synthesen neuer Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexe

Bei der Entwicklung synthetischer Strategien zeigte sich schnell, dass die Einführung der Substituenten am Salpn-Grundgerüst deutlich einfacher ist als an der Azopyridineinheit. Dadurch, dass das Salpn-Grundgerüst erst zum Schluss mithilfe der Iminkondensationsreaktion aufgebaut wird, muss lediglich das dafür notwendige Salicylaldehyd substituiert werden, wodurch sich an der bestehenden Syntheseroute nichts verändert. Im Gegensatz dazu stellte sich früh heraus, dass die Einführung der OMe-Gruppe an der Azopyridineinheit nicht mit der bestehenden Syntheseroute vereinbar ist. Nach dem Erhalt der Azokomponente erfolgt gemäß Abbildung 6.4 in Kapitel 6.1 die saure Veresterung der Säuregruppe, bei der sich die Methoxygruppe sehr wahrscheinlich abspalten würde. Aus diesem Grund versuchte MANH LINH NGUYEN im Rahmen seines Forschungspraktikums die Syntheseroute, wie in Abbildung 6.26 gezeigt, anzupassen.^[204] Ausgehend von 4-Methoxy-3-nitropyridin (**65**) konnte er nach einer literaturbekannten Synthese mittels einer Reduktion mit Pd/C und H₂ das entsprechende Amin **66** mit einer quantitativen Ausbeute erhalten.^[204,216] Um direkt die benzyliche OH-Gruppe zu erhalten, anstatt diese aus den oben genannten Gründen über die Säurefunktion einzuführen, wurde aus 3-Aminobenzylalkohol (**67**) die Nitrosokomponente **68** synthetisiert. Dazu wurde wie bereits in der vorliegenden Arbeit ausgeführt (vgl. Abbildung 6.4) eine Zweiphasenreaktion mit OXONE® (KHSO₅ · 0.5 KHSO₄ · 0.5 K₂SO₄) durchgeführt, und so konnte 3-Nitrosobenzylalkohol (**68**) mit einer Ausbeute von 51 % erhalten werden.^[204,217] Anschließend versuchte MANH LINH NGUYEN das Amin **66** und die Nitrosokomponente **68** *via* der MILLS-Reaktion zum Methoxy-Azo **69** zu verknüpfen. Dazu verwendete er zunächst bei Ansatz a) dieselben Reaktionsbedingungen wie sie bereits für die Azosäure **32** in der vorliegenden Arbeit eingesetzt worden sind.

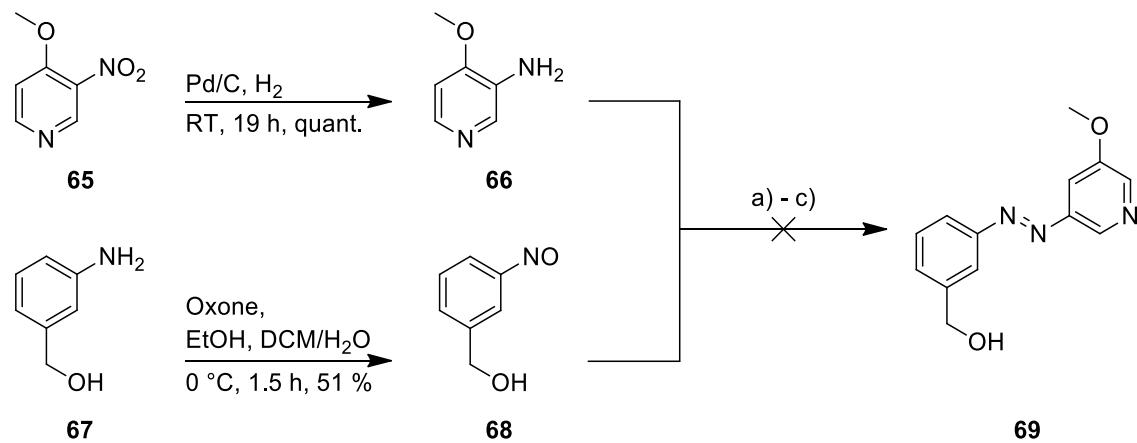


Abbildung 6.26: Gezeigt sind die Synthesen von 4-Methoxy-3-aminopyridin (**66**)^[204,216] sowie 3-Nitrosobenzylalkohol (**68**)^[204,217] und die Syntheseversuche von MANH LINH NGUYEN zur Darstellung von 3-(4-Methoxy-3-pyridylazo)benzylalkohol (**69**) (mit a): TMAH, Pyridin/H₂O, 100 °C; b): NaOH, Toluol/H₂O, 80 °C; c): NaOH, Pyridin/H₂O, RT).^[204,218]

Da die gewünschte Azokomponente **69** so nicht erhalten werden konnte, verwendete er als nächstes Natriumhydroxid als Base und sowohl ein Toluol/H₂O- (Ansatz b) als auch ein Pyridin/H₂O-Lösungsmittelgemisch (Ansatz c).^[204,218] Auch damit ließ sich 3-(4-Methoxy-3-pyridylazo)benzylalkohol (**69**) nicht darstellen, wobei vermutet wird, dass die Nitrosokomponente **68** aufgrund einer möglichen Deprotonierung der OH-Gruppe ungeeignet für die basische MILLS-Reaktion ist. Weitere Anpassungen der Reaktionsroute sind aufgrund des daraus resultierenden synthetischen Aufwands nicht durchgeführt worden. Aus denselben Gründen ist auch von Syntheseversuchen der Einführung des NMe₂-Substituenten abgesehen worden. Zusätzlich konnten HERGES *et al.* bei einem PDL mit NMe₂-Substituenten nachweisen, dass die *trans* → *cis*-Isomerisierung deutlich schlechter ablief.^[142] Auch wenn dies bei einer gebundenen Azokomponente nicht zwangsläufig genauso sein muss, stand der synthetische Aufwand nicht im Verhältnis zu dem Risiko, dass solch ein erhaltener Ligand eventuell nicht reversibel isomerisiert. Somit wurde sich auf die Darstellung der am Salpn-Grundgerüst substituierten Systeme Nickel-SalpnCF₃-Skorpion **54**, Nickel-SalpntBuCF₃-Skorpion **55** und Nickel-SalpnDitBu-Skorpion **56** beschränkt, auf deren Synthesen und Charakterisierungen im Folgenden eingegangen werden soll.

6.4.2.1 Synthese des Nickel-SalpnCF₃-Skorpion-Komplexes

Für die Darstellung des Nickel-SalpnCF₃-Komplexes **54** sollte zunächst der Salpn-CF₃-Ligand **70** gemäß Abbildung 6.27 synthetisiert werden. Die Synthese wurde als erstes von JENNY MÖLLER im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt und anschließend von uns reproduziert.^[203]

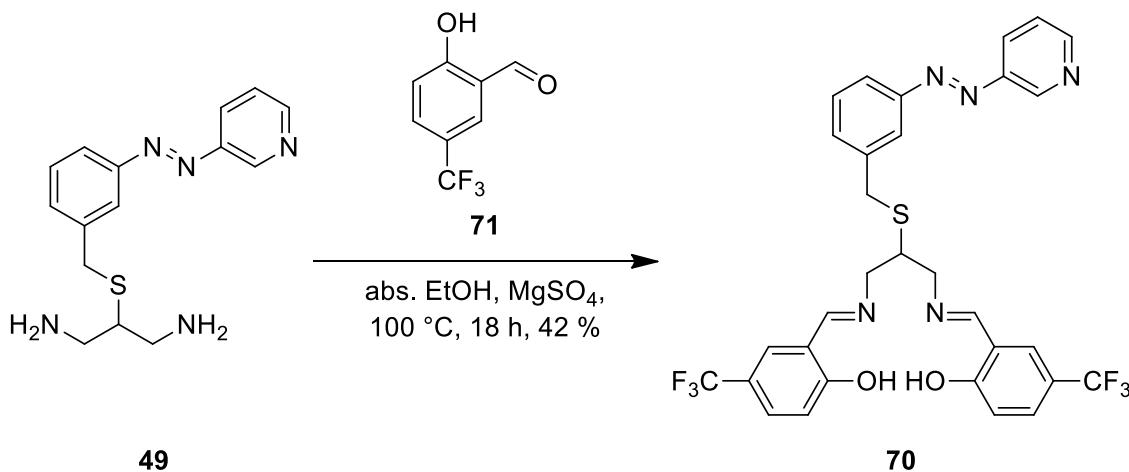


Abbildung 6.27: Synthese des SalpnCF₃-Liganden **70**: Das Diamin **49** wird mit 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd (**71**) mittels einer Iminkondensation umgesetzt, sodass der rechts gezeigte SalpnCF₃-Ligand **70** mit einer Ausbeute von 42 % erhalten werden kann.^[203]

Wie bereits beim unsubstituierten Salpn-Liganden **5** wird der SalpnCF₃-Ligand **70** mittels einer Iminkondensationsreaktion des Diamins **49** mit 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd (**71**) hergestellt.

Letzteres konnte nach einer literaturbekannten Synthese generiert werden.^[219] Der SalpnCF₃-Ligand **70** konnte mit einer Ausbeute von 42 % erhalten und sowohl mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie als auch der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden; die ¹H-NMR-(oben) sowie ¹³C-NMR-Spektren (unten) sind in Abbildung 6.28 gezeigt. Für die Zuordnung der *cis*-Isomeren-Signale ist zusätzlich ein NMR-Belichtungsexperiment durchgeführt worden, das in Abschnitt D.1 im Anhang in Abbildung D.6 dargestellt ist. Insgesamt betrachtet zeigen sich im ¹H-NMR-Spektrum viele Überlagerungen von Signalen und auch das Vorhandensein weniger intensiver *cis*-Isomeren-Signale erschwerte die Auswertung. Dennoch konnten alle Signale den H-Atomen des SalpnCF₃-Liganden **70** zugeordnet werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum weist allgemein nur sehr geringe Intensitäten auf, aber auch hier konnten alle Signale zugeordnet werden.

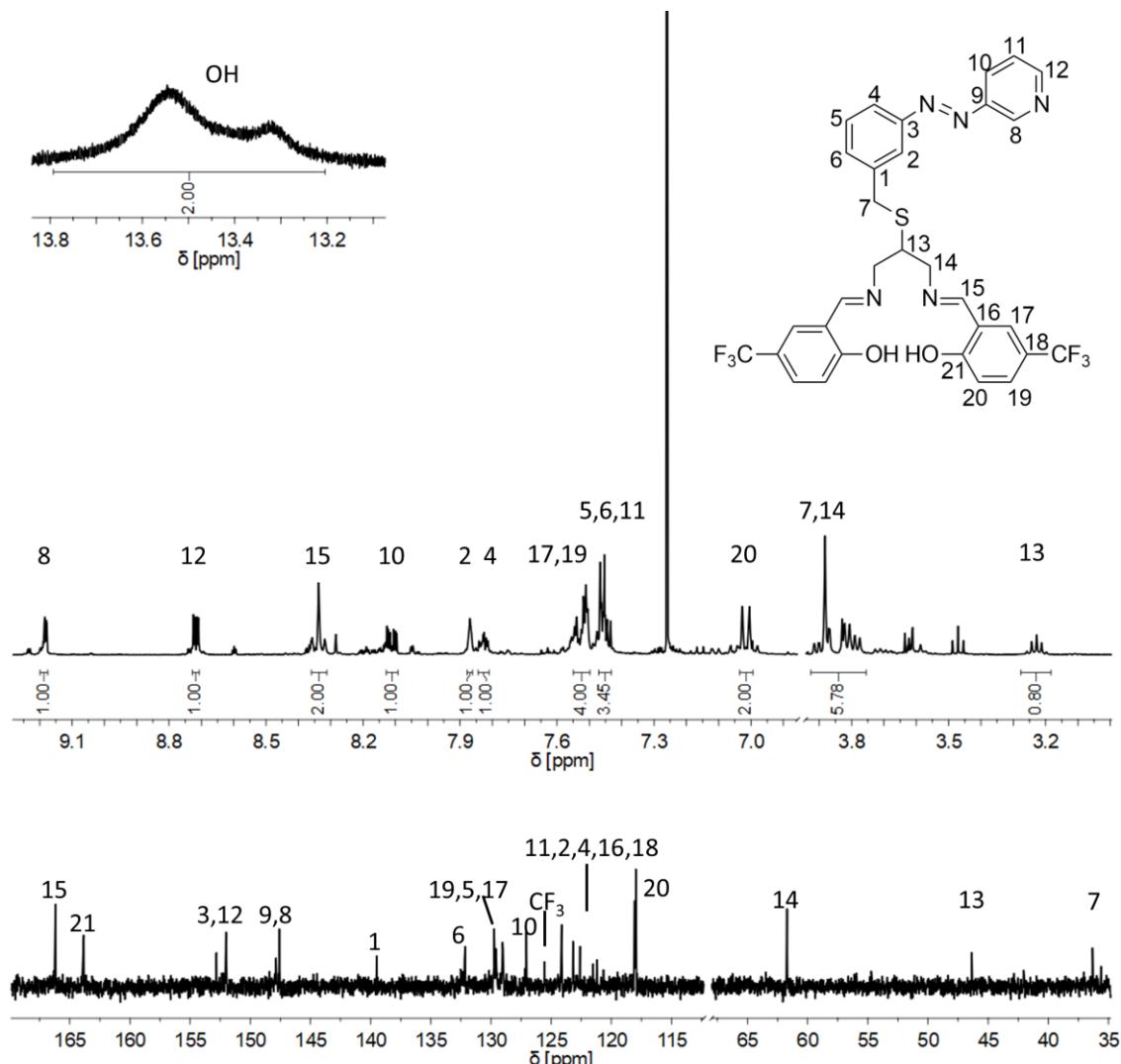


Abbildung 6.28: Gezeigt sind die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in CDCl₃ des SalpnCF₃-Liganden **70** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Die Bereiche zwischen 4.0 und 6.8 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und zwischen 70 und 110 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum sind zur besseren Übersicht ausgeschnitten. Zur Verdeutlichung sind die Signale der OH-Gruppen vergrößert im *Inset* dargestellt.

Wie bereits in Kapitel 6.2 beim unsubstituierten Salpn-Liganden **5** zu sehen (vgl. Abbildung 6.14), weisen auch die NMR-Spektren des SalpnCF₃-Liganden **70** Auffälligkeiten auf. So liegen im ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls zwei Signale für die OH-Gruppen vor und auch die CH₂-Gruppen (*H*-14) spalten erneut über einen breiteren Bereich auf (3.77-3.92 ppm). Zusätzlich sind im ¹³C-NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für C-15 und C-20 zu sehen und auch das Fluor-Signal im ¹⁹F-NMR (Abschnitt D.1 im Anhang, Abbildung D.7) liegt als Multiplett und nicht wie erwartet als Singulett vor. Zum damaligen Zeitpunkt ist die in Kapitel 6.5 diskutierte falsche Verknüpfung noch nicht bekannt gewesen, weshalb von einem saubereren Liganden **70** ausgegangen worden ist und auch hier zunächst vermutet wurde, dass die teilweise vorhandenen Signalauflösungen auf unsymmetrische Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls zurückzuführen sind.

Als Nächstes sollte der Ligand **70** gemäß Abbildung 6.29 mit Nickel(II)acetylacetonat zum gewünschten SalpnCF₃-Skorpion-Komplex **54** umgesetzt werden. Dabei ist wie bei der Synthese des unsubstituierten Nickel-Salpn-Komplexes **2** vorgegangen worden. Diese Synthese ist ebenfalls zuerst von JENNY MÖLLER durchgeführt und anschließend von uns reproduziert worden, sodass der Komplex **54** mit einer Ausbeute von 95 % erhalten werden konnte.^[203]

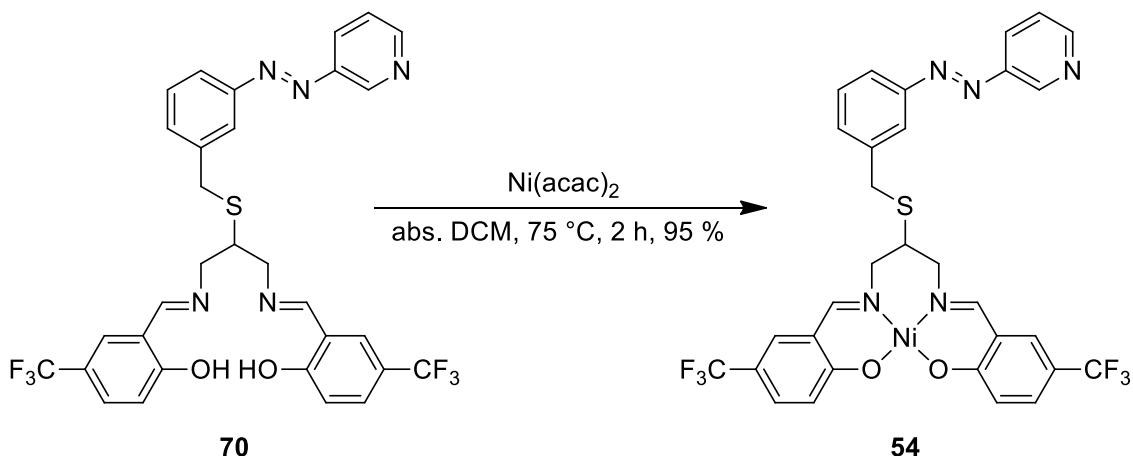


Abbildung 6.29: Synthese des Nickel-SalpnCF₃-Skorpion-Komplexes **54**: Durch Umsetzung des SalpnCF₃-Liganden **70** mit Nickel(II)acetylacetonat lässt sich der Komplex **54** mit einer Ausbeute von 95 % erhalten.^[203]

Der Nickel-SalpnCF₃-Komplex **54** konnte mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden und auch die erhaltene Elementaranalyse, die in Tabelle 6.6 dargestellt ist, zeigt nur geringe Abweichungen der gemessenen zu den berechneten Werten (C: 0.74 %, H: 0.26 %, N: 0.20 %, S: 0.38 %). Zusätzlich sollte der Komplex **54** NMR-spektroskopisch untersucht werden; allerdings konnten nur paramagnetische Spektren erhalten werden, die so breite und stark verschobene Signale aufwiesen, dass eine Zuordnung der Signale nicht möglich gewesen ist. Es konnte daher nur anhand der Elementaranalyse sowie Massenspektrometrie von dem Erhalt des Komplexes ausgegangen werden.

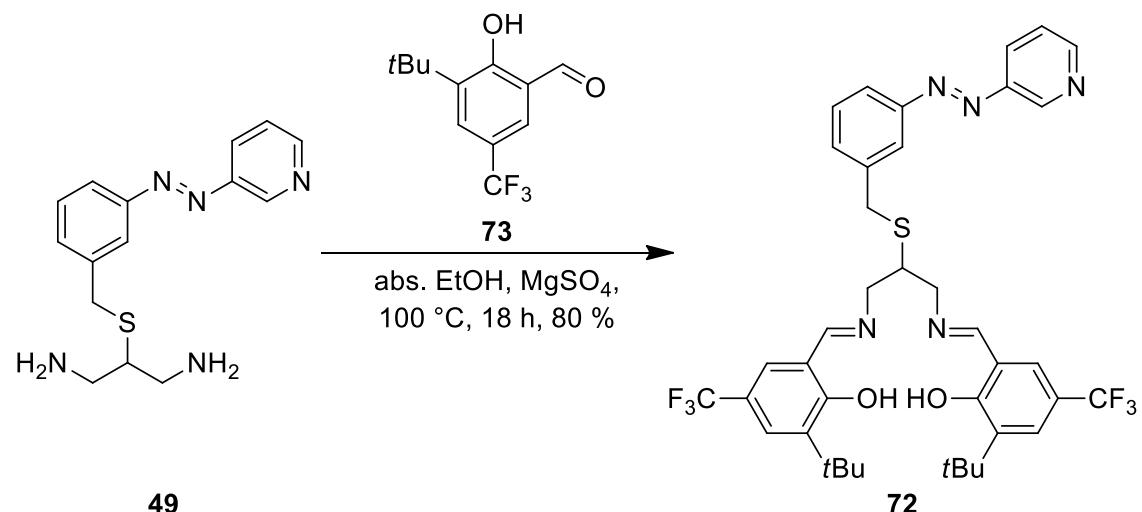
Tabelle 6.6: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des Nickel-SalpnCF₃-Skorpion-Komplexes **54**.

C₃₁H₂₃F₆N₅NiO₂S	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	53.02	3.30	9.97	4.56
gefunden	52.28	3.56	10.17	4.94
Differenz	0.74	0.26	0.20	0.38

Da bereits HANNAH BRANDENBURG bei den CF₃-substituierten CISSS-Systemen aufgrund von vorliegenden Dimeren paramagnetische Systeme erhalten hatte, ist auch hier vermutet worden, dass der Komplex **54** Dimere bilden könnte.^[135,149] Denkbar wäre aber auch eine intermolekulare Bindung der Azopyridin-Einheit, wie sie beim Eisen(II)-LD-CISSL-Komplex in Kapitel 5.5 nachgewiesen wurde. Um hier einen weiteren Einblick in das magnetische Verhalten des Nickel-SalpnCF₃-Systems **54** zu bekommen, sind UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Belichtungsexperimente durchgeführt worden, die in Abschnitt 6.4.3 vorgestellt und diskutiert werden.

6.4.2.2 Synthese des Nickel-SalpnBuCF₃-Skorpion-Komplexes

Für die Synthese des Nickel-SalpnBuCF₃-Komplexes **55** wurde zunächst der entsprechende SalpnBuCF₃-Ligand **72** gemäß Abbildung 6.30 generiert. Während seines Forschungspraktikums konnte MANH LINH NGUYEN den Liganden **72** bereits synthetisieren; für die vorliegende Arbeit ist er von uns reproduziert worden.^[204]

**Abbildung 6.30:** Synthese des SalpnBuCF₃-Liganden **72**: Das Diamin **49** wird mit 3-tert-Butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (**73**) mittels einer Iminkondensation umgesetzt, sodass der rechts gezeigte SalpnBuCF₃-Ligand **72** mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden kann.^[204]

Wie bereits bei den Systemen zuvor, wird auch der SalpntBuCF₃-Ligand **72** mittels einer Kondensationsreaktion aus dem Diamin **49** und einem Salicylaldehyd erhalten. Für das Substitutionsmuster des Salpn-Grundgerüsts des Liganden **72** wurde das 3-*tert*-Butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (**73**) verwendet und dieses zunächst aus 3-*tert*-Butyl-5-trifluoromethylphenol (**74**) nach literaturbekannten Synthesen generiert.^[149,219,220]

Der SalpntBuCF₃-Ligand **72** konnte schließlich mit einer Ausbeute von 80 % erhalten werden und mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die zugehörigen ¹H-NMR- (oben) sowie ¹³C-NMR-Spektren (unten) sind in Abbildung 6.31 gezeigt. Um zu erkennen, welche Signale zum *cis*-Isomer gehören, ist ein Belichtungsexperiment durchgeführt worden, was in Abschnitt D.1 im Anhang in Abbildung D.8 gezeigt ist. Auch im Fall des SalpntBuCF₃-Liganden **72** sind Aufspaltungen einzelner Signale im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. So erstrecken sich beispielsweise die CH₂- sowie CH-Signale im aliphatischen Bereich von 2.94 bis 3.94 ppm; eine exakte Zuordnung zu H-7, H-13 und H-14 ist hier nicht möglich gewesen. Da hier auch Signale des *cis*-Isomers lokalisiert sind, wurde ein Integral von fast Neun und nicht von den erforderlichen Sieben erhalten. Ebenfalls konnten auch für die *tert*-Butyl-H-Atome (H-23) zwei Signale erhalten werden, die vergrößert im *Inset* in Abbildung 6.31 gezeigt sind. Für die OH-Gruppen sowie die Imin-H-Atome (H-15) sind sogar jeweils drei Signale zu erkennen. Im ¹³C-NMR-Spektrum wurden für alle C-Atome jeweils zwei Signale erhalten. Zusätzlich zeigt auch das ¹⁹F-NMR-Spektrum (Abschnitt D.1 im Anhang, Abbildung D.9) zwei Signale, wobei das eine sogar nach einem Dublett aussieht. Somit ist auch im Fall des SalpntBuCF₃-Liganden **72** davon ausgegangen worden, dass Isomere vorliegen oder es zu unterschiedlich starken Wechselwirkungen der *tert*-Butyl- bzw. CF₃-Gruppen kommt und dadurch Signale aufspalten. Anhand der vorhandenen spektroskopischen Charakterisierung ist von dem Erhalt des Liganden **72** ausgegangen und dieser daher im nächsten Reaktionsschritt zur Komplexierung eingesetzt worden. Die in Abschnitt 6.5 diskutierte unsymmetrische Verknüpfung des Liganden ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht bekannt gewesen und folglich nicht in Betracht gezogen worden.

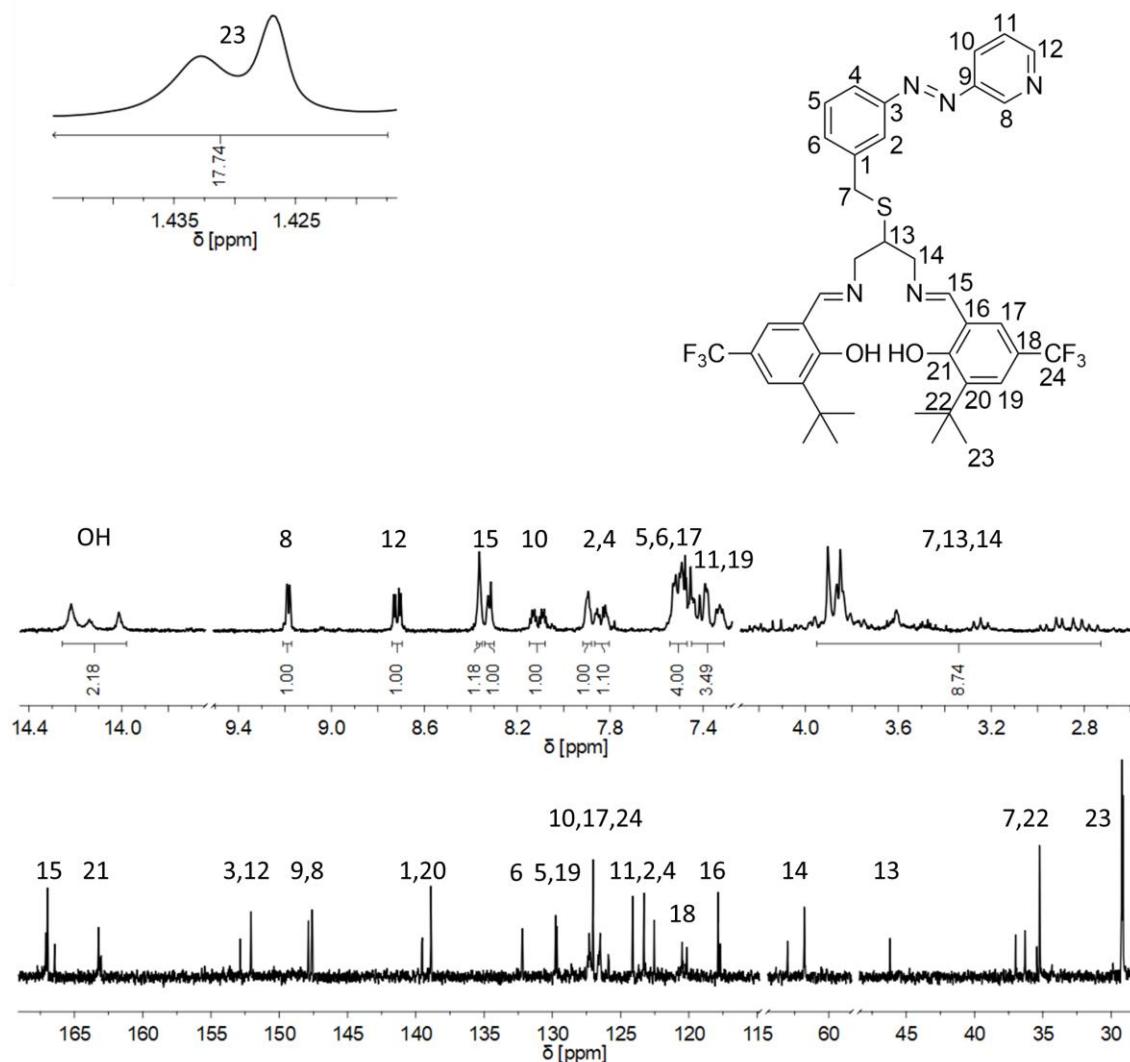


Abbildung 6.31: Gezeigt sind die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in CDCl₃ des SalpntBuCF₃-Liganden **72** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Die Bereiche zwischen 4.2 und 7.3 ppm sowie 9.5 und 13.8 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und zwischen 70 und 110 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum sind zur besseren Übersicht ausgeschnitten. Zur Verdeutlichung sind die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen (*H*-23) vergrößert im *Inset* dargestellt.

Für die Komplexierung des SalpntBuCF₃-Liganden **72** ist gemäß Abbildung 6.32 analog zu den vorherigen Systemen **2** und **54** vorgegangen worden. Dabei konnte zunächst MADITA WEHLING im Rahmen ihres Forschungspraktikums den Nickel-SalpntBuCF₃-Skorpion-Komplex **55** generieren; die Synthese ist dann von uns reproduziert worden.^[205] Dafür wurde der SalpntBuCF₃-Ligand **72** unter Rückfluss mit Nickel(II)acetylacetonat umgesetzt und der Komplex **55** konnte nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 28 % erhalten werden. Mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie konnte der Nickel-SalpntBuCF₃-Komplex **55** charakterisiert werden; die zugehörigen ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) sind in Abbildung 6.33 gezeigt.

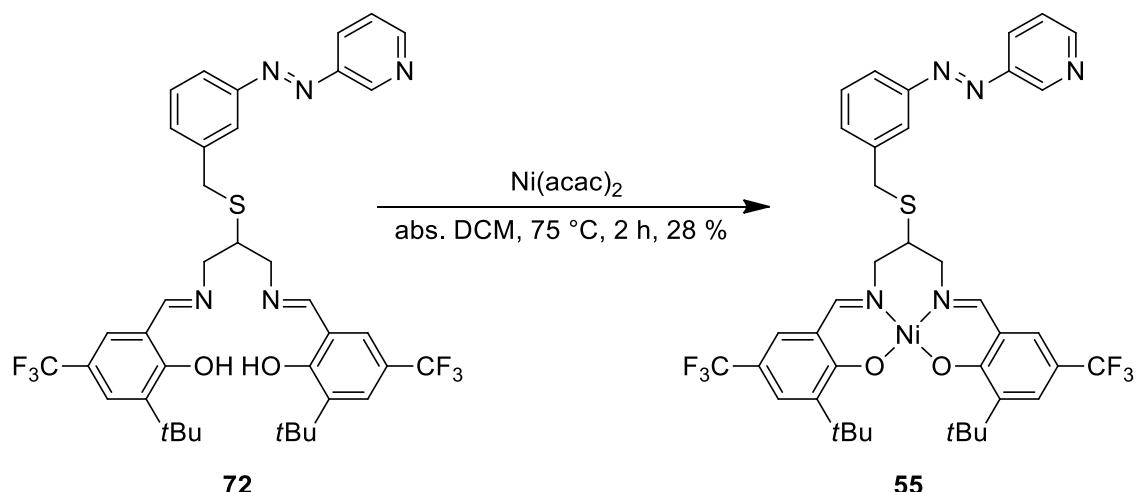


Abbildung 6.32: Synthese des Nickel-SalpntBuCF₃-Skorpion-Komplexes **55**: Durch Umsetzung des SalpntBuCF₃-Liganden **72** mit Nickel(II)acetylacetonat lässt sich der Komplex **55** mit einer Ausbeute von 28 % erhalten.^[205]

Wie dem ^1H -NMR-Spektrum zu entnehmen ist, spalten auch im Fall des SalpntBuCF₃-Komplexes **55** die Signale der CH₂- sowie CH-Gruppen über einen breiten Bereich (2.84 - 3.95 ppm) auf. Eine exakte Zuordnung zu den Atomen H-7, H-13 und H-14 ist aufgrund von Überlagerungen mit *cis*-Isomer-Signalen nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund ist auch ein Integral von fast Neun anstelle von Sieben erhalten worden. Zusätzlich sind zwei Signale für die Imin-H-Atome (H-15) erhalten worden, so wie es bei allen Liganden und Komplexen zuvor auch schon der Fall gewesen ist. Im Gegensatz zum SalpntBuCF₃-Liganden **72** spaltet das *tert*-Butyl-H-Signal beim Komplex **55** nicht auf, was dem *Inset* in Abbildung 6.33 oben zu entnehmen ist. Ebenfalls sind auch nicht für alle C-Atomsignale jeweils zwei Signale erhalten worden, wie es beim Liganden **72** gewesen ist. Allerdings sind im ^{13}C -NMR-Spektrum zumindest die Signale der Salicylideneiminheit doppelt vorhanden. Auch ist im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abschnitt D.1 im Anhang, Abbildung D.10) eine Aufspaltung zu erkennen. Während dies beim Liganden **72** nach einem Singulett und einem Dublett aussah, ist dem ^{19}F -NMR-Spektrum des Komplexes **55** nicht genau zu entnehmen, wie viele Spezies hier vorhanden sind. Insgesamt betrachtet ist auch beim Nickel-SalpntBuCF₃-Komplex **55** eindeutig zu erkennen, dass entweder Isomere, unsymmetrische Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls oder die unsymmetrische Verknüpfung, die in Abschnitt 6.5 diskutiert wird, für diese Signalauflösungen verantwortlich ist. Aufgrund der vorliegenden spektroskopischen Untersuchungen ist zu diesem Zeitpunkt von dem Erhalt des Komplexes **55** ausgegangen worden und dieser hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung (vgl. Kapitel 6.4.3) untersucht worden.

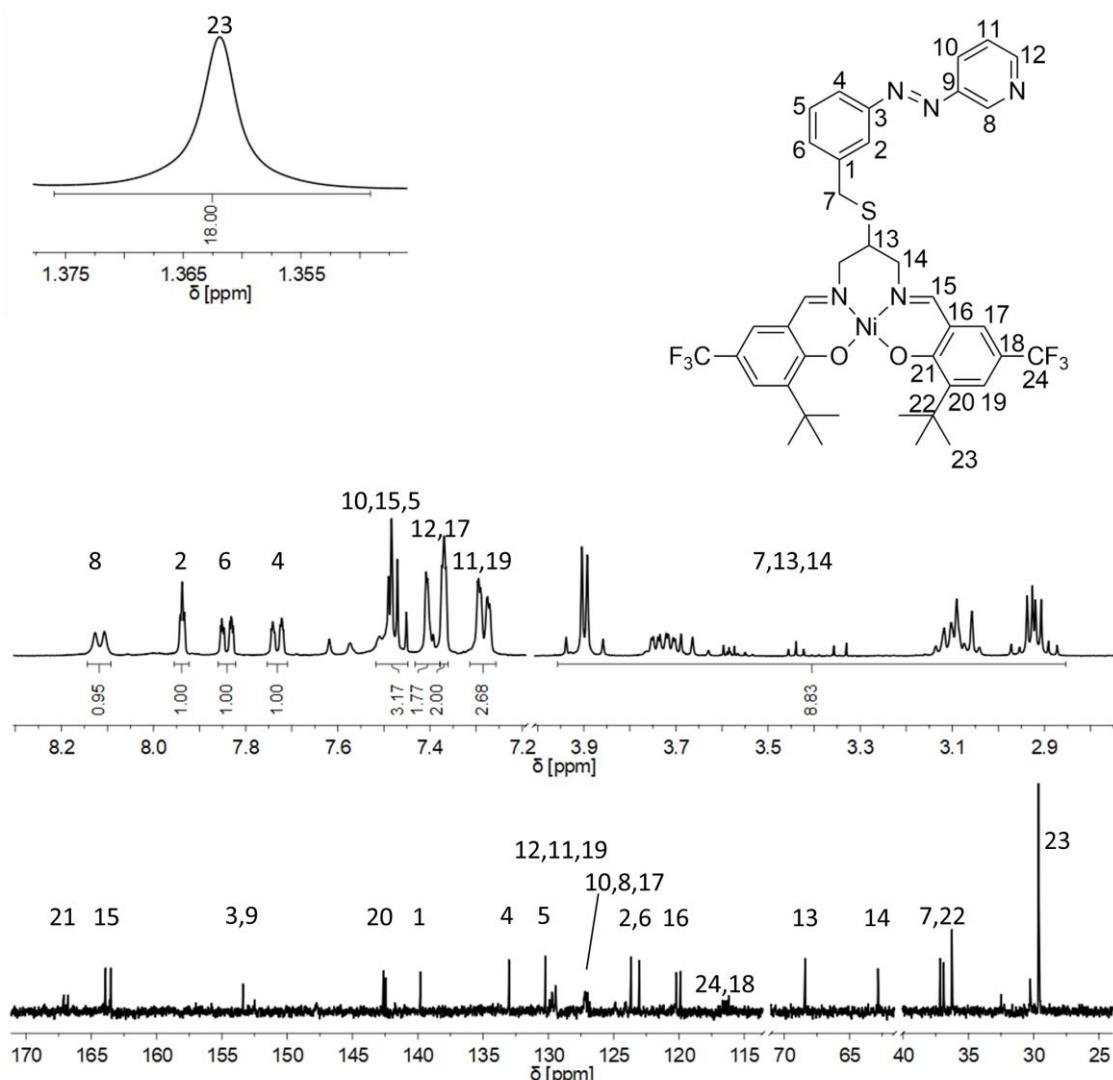


Abbildung 6.33: Gezeigt sind die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in CD₂Cl₂ des SalpntBuCF₃-Komplexes **55** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Die Bereiche zwischen 4.0 und 7.2 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und zwischen 40 und 60 ppm sowie 70 und 110 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum sind zur besseren Übersicht ausgeschnitten. Zur Verdeutlichung sind die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen vergrößert im *Inset* dargestellt.

6.4.2.3 Synthese des Nickel-SalpnDitBu-Skorpion-Komplexes

Zur Darstellung des Nickel-SalpnDitBu-Komplexes **56** wurde zunächst der SalpnDitBu-Ligand **75** gemäß Abbildung 6.34 synthetisiert. Mittels einer Iminkondensationsreaktion des Diamins **49** und 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (**76**) konnte MANH LINH NGUYEN während seines Forschungspraktikums den SalpnDitBu-Liganden **75** mit einer Ausbeute von 51 % erhalten. Das entsprechend substituierte Salicylaldehyd **76** konnte er nach einer Literaturvorschrift generieren.^[204,221] Diese Synthesen sind nicht von uns reproduziert worden und der Ligand **75** von MANH LINH NGUYEN für alles Weitere in der vorliegenden Arbeit verwendet worden.

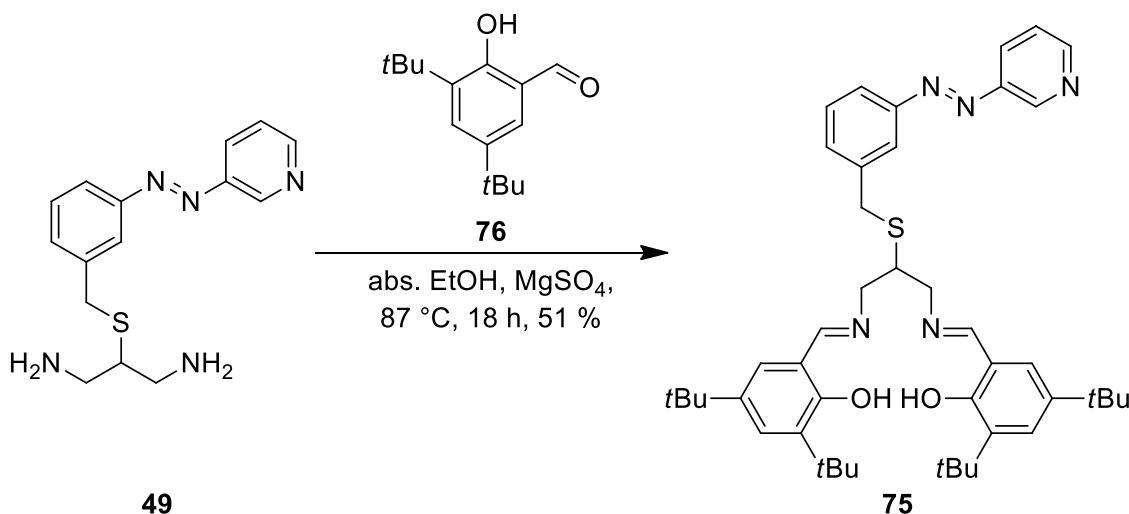


Abbildung 6.34: Synthese des SalpnDitBu-Liganden **75**: Das Diamin **49** wird mit 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (**76**) mittels einer Iminkondensation umgesetzt, sodass der rechts gezeigte SalpnDitBu-Ligand **75** mit einer Ausbeute von 51 % erhalten werden kann.^[204]

Der SalpnDitBu-Ligand **75** konnte mittels hochauflösender ESI-Massenspektrometrie sowie NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Abbildung 6.35 zeigt die ^1H -NMR- (oben) sowie ^{13}C -NMR-Spektren (unten). Zusätzlich ist ein Belichtungsexperiment durchgeführt worden, um die *cis*-Isomer-Signale zuordnen zu können (Abbildung D.11 in Abschnitt D.1 im Anhang). Insgesamt betrachtet zeigt auch der SalpnDitBu-Ligand **75**, ähnlich wie die anderen Systeme zuvor, verschiedene Aufspaltungen im ^1H -NMR-Spektrum. So konnten auch hier jeweils zwei Signale für die OH-Gruppen und die Imin-H-Signale (*H*-15) gefunden werden. Ähnlich ist auch die Aufspaltung der CH_2 - sowie CH-Gruppen-Signale (*H*-7, *H*-13 und *H*-14) über einen breiten Bereich von 2.71 bis 4.01 ppm. Da in diesem Bereich auch Signale des *cis*-Isomers liegen (vgl. Abbildung D.11 in Abschnitt D.1 im Anhang), stimmt die Anzahl der H-Atome hier nicht überein. Interessanterweise sind im Fall des SalpnDitBu-Liganden **75** auch jeweils zwei Signale für die Salicylidemin-H-Atome *H*-17 und *H*-19 vorhanden. Zusätzlich können auch für jede einzelne *tert*-Butyl-Gruppe H-Signale gefunden werden; d. h., dass die Signale für *H*-23 und *H*-25 nochmal jeweils aufspalten, was zur Verdeutlichung im *Inset* in Abbildung 6.35 oben gezeigt ist. Auch hier

zeigte sich die *cis-/trans*-Isomerisierung sehr deutlich, was in Abbildung D.11 in Abschnitt D.1 im Anhang dargestellt ist. Zudem zeigten sich im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale für jedes C-Atom, was in Abbildung 6.35 allerdings aufgrund der Größe nicht für jedes Signal erkennbar ist. Wie bei den bisherigen Systemen zuvor, ist auch beim SalpnDitBu-Ligand **75** von verschiedenen Isomeren oder Wechselwirkungen ausgegangen worden; die in Kapitel 6.5 diskutierte unsymmetrische Verknüpfung ist auch an dieser Stelle noch nicht bekannt gewesen.

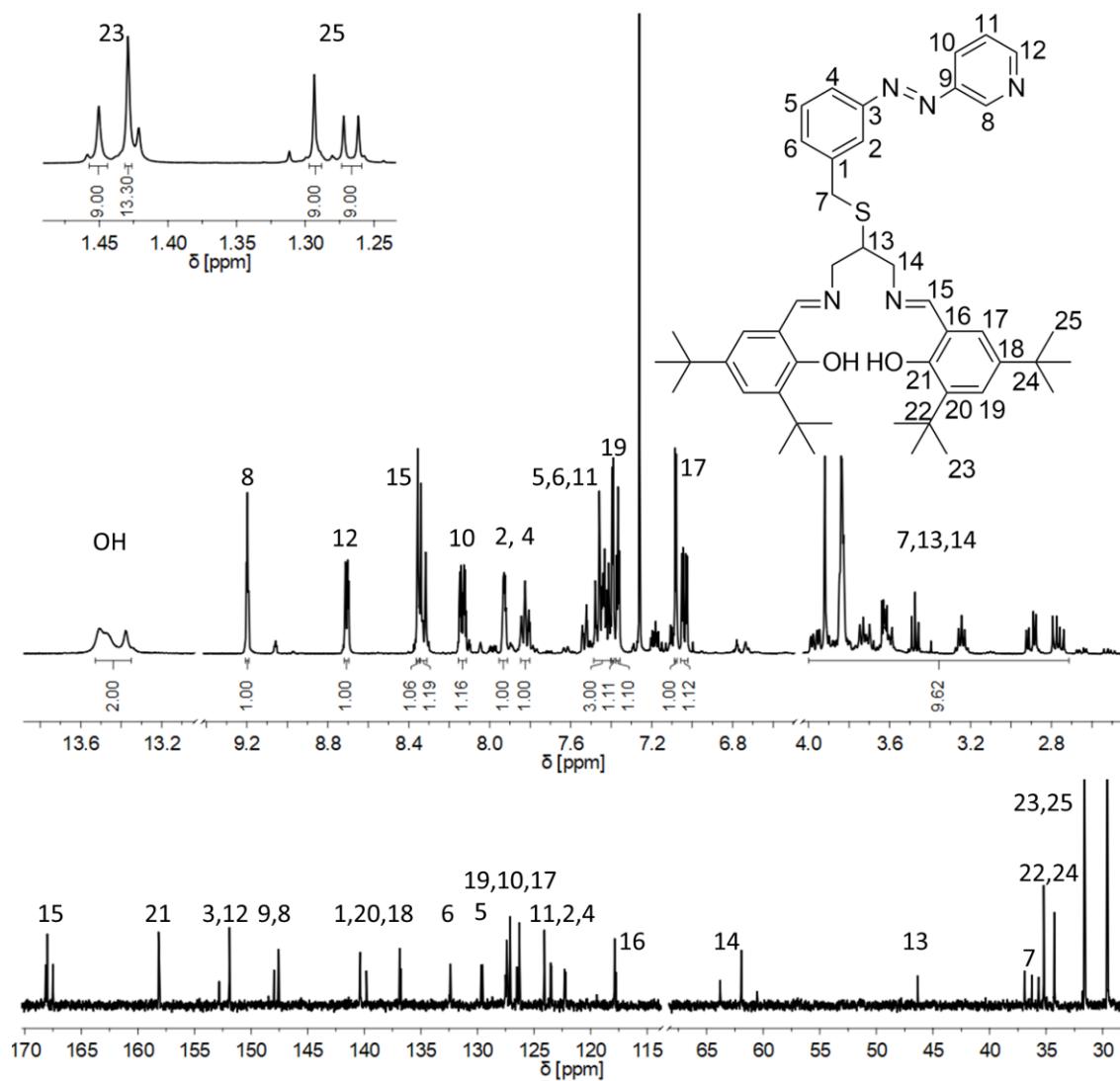


Abbildung 6.35: Gezeigt sind die ^1H -NMR- (oben) und ^{13}C -NMR-Spektren (unten) in CDCl_3 des SalpnDitBu-Liganden **75** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Die Bereiche zwischen 4.0 und 6.6 ppm sowie zwischen 9.4 und 13.2 ppm im ^1H -NMR-Spektrum und zwischen 65 und 115 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum sind zur besseren Übersicht ausgeschnitten. Zur Verdeutlichung sind die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen vergrößert im *Inset* dargestellt.

Für die weitere Umsetzung des SalpnDitBu-Liganden **75** zum entsprechenden Skorpion-Komplex **56** konnte MADITA WEHLING im Rahmen ihres Forschungspraktikums gemäß Abbildung 6.36 vorgehen. Wie schon bei den Skorpion-Komplexen **2**, **54** und **55** zuvor wird dabei der Ligand **75** mit Nickel(II)acetylacetonat in der Wärme zur Reaktion gebracht und so konnte der Komplex **56** nach anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung mit einer Ausbeute von 45 % erhalten werden.^[205] Der Nickel-SalpnDitBu-Skorpion-Komplex **56** von MADITA WEHLING wurde nicht von uns nachsynthetisiert und für alles Weitere in der vorliegenden Arbeit verwendet.

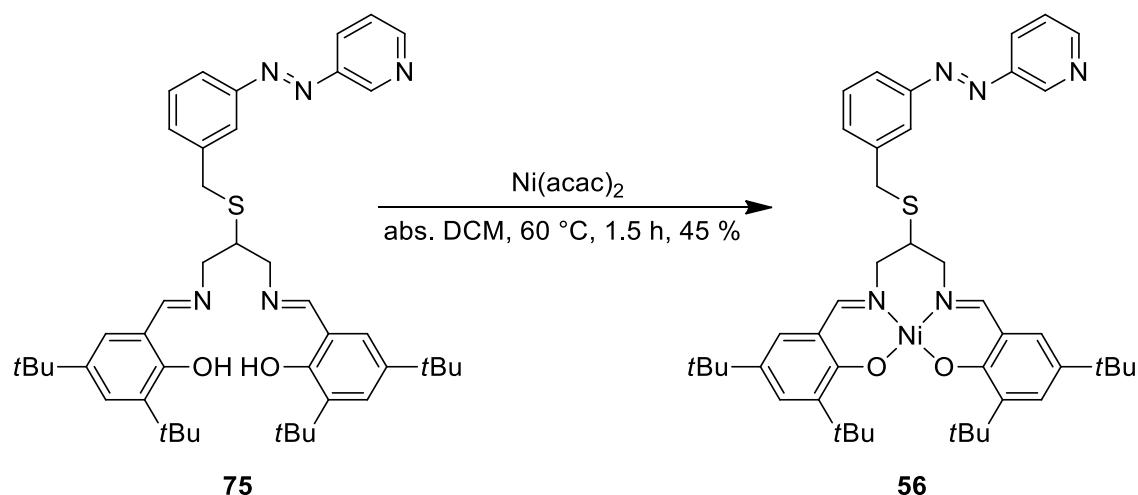


Abbildung 6.36: Synthese des Nickel-SalpnDitBu-Skorpion-Komplexes **56**: Durch Umsetzung des SalpnDitBu-Liganden **75** mit Nickel(II)acetylacetonat lässt sich der Komplex **56** mit einer Ausbeute von 45 % erhalten.^[205]

Der SalpnDitBu-Skorpion-Komplex **56** konnte mittels hochauflösender ESI-Massenpektrometrie nachgewiesen werden und auch die gemessene Elementaranalyse in Tabelle 6.7 zeigt nur geringe Abweichungen (C: 1.41 %, H: 0.29 %; N: 0.60 %; S: 0.30 %). Lediglich der Kohlenstoffwert deutet mit einer Differenz von 1.41 % auf leichte Verunreinigungen hin.

Tabelle 6.7: Gezeigt sind die berechneten sowie gemessenen Werte und die gebildete Differenz für die CHNS-Analyse des SalpnDitBu-Komplexes 56.

C₄₅H₅₇N₅NiO₂S	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	68.35	7.27	8.86	4.06
gefunden	66.94	6.98	8.26	4.36
Differenz	1.41	0.29	0.60	0.30

Um hier einen weiteren Einblick zum Erhalt und der Reinheit des Komplexes **56** zu bekommen, sind NMR-Spektren aufgenommen worden; das ^1H -NMR-Spektrum ist oben und das ^{13}C -NMR-Spektrum unten in Abbildung 6.37 gezeigt. Im ^1H -NMR-Spektrum ist die Zuordnung der Azopyridineinheit aufgrund von starker Überlagerung der Signale nicht exakt möglich gewesen.

Generell weist das ^1H -NMR-Spektrum auch zusätzliche Signale auf, die nicht ausschließlich dem *cis*-Isomer zugeordnet werden konnten. Welche Verunreinigung vorliegt, konnte nicht identifiziert werden. Es konnte aber anhand der Integralbildung bestimmt werden, dass die Verunreinigung einen Anteil von gerade mal 4 % ausmacht. Zusätzlich sind noch Lösungsmittelrückstände vorhanden gewesen, wodurch sich auch die Abweichung im Kohlenstoffwert bei der Elementaranalyse erklären lässt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich keine zusätzlichen Signale erkennen, wahrscheinlich aufgrund der zu geringen Konzentration der Verunreinigung. Wie bereits beim SalpnDitBu-Liganden **75**, konnten auch im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes **56** jeweils zwei Signale für die Salicylidemin-Signale *H*-15, *H*-17 und *H*-19 gefunden werden. Ähnlich ist auch die Aufspaltung der CH_2 - sowie CH -Gruppen-Signale *H*-7, *H*-13 und *H*-14 über einen breiten Bereich von 2.85 bis 3.98 ppm. Aufgrund von Signalen der Verunreinigung und des *cis*-Isomers konnte hier mittels der Integralbildung nicht die richtige Anzahl der H-Atome bestimmt werden. Zusätzlich spalten die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen wie beim Liganden **75** jeweils auf, was in Abbildung 6.37 oben im *Inset* vergrößert gezeigt ist. Da diese Signale auch im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils zweifach vorhanden sind, ist insgesamt betrachtet auch beim SalpnDitBu-Komplex **56** davon ausgegangen worden, dass Isomere oder unsymmetrische Wechselwirkungen der Azopyridineinheit mit einer Seite des Salpn-Grundgerüsts vorliegen würden. Die falsche Verknüpfung, auf die in Kapitel 6.5 eingegangen wird, ist hier noch nicht bekannt gewesen und daher auch nicht in Betracht gezogen worden. Auch wenn noch geringe Verunreinigungen nachzuweisen gewesen sind, ist der SalpnDitBu-Komplex **56** für die Untersuchung der Spinschaltung in Lösung eingesetzt worden, was im folgenden Abschnitt erläutert werden soll.

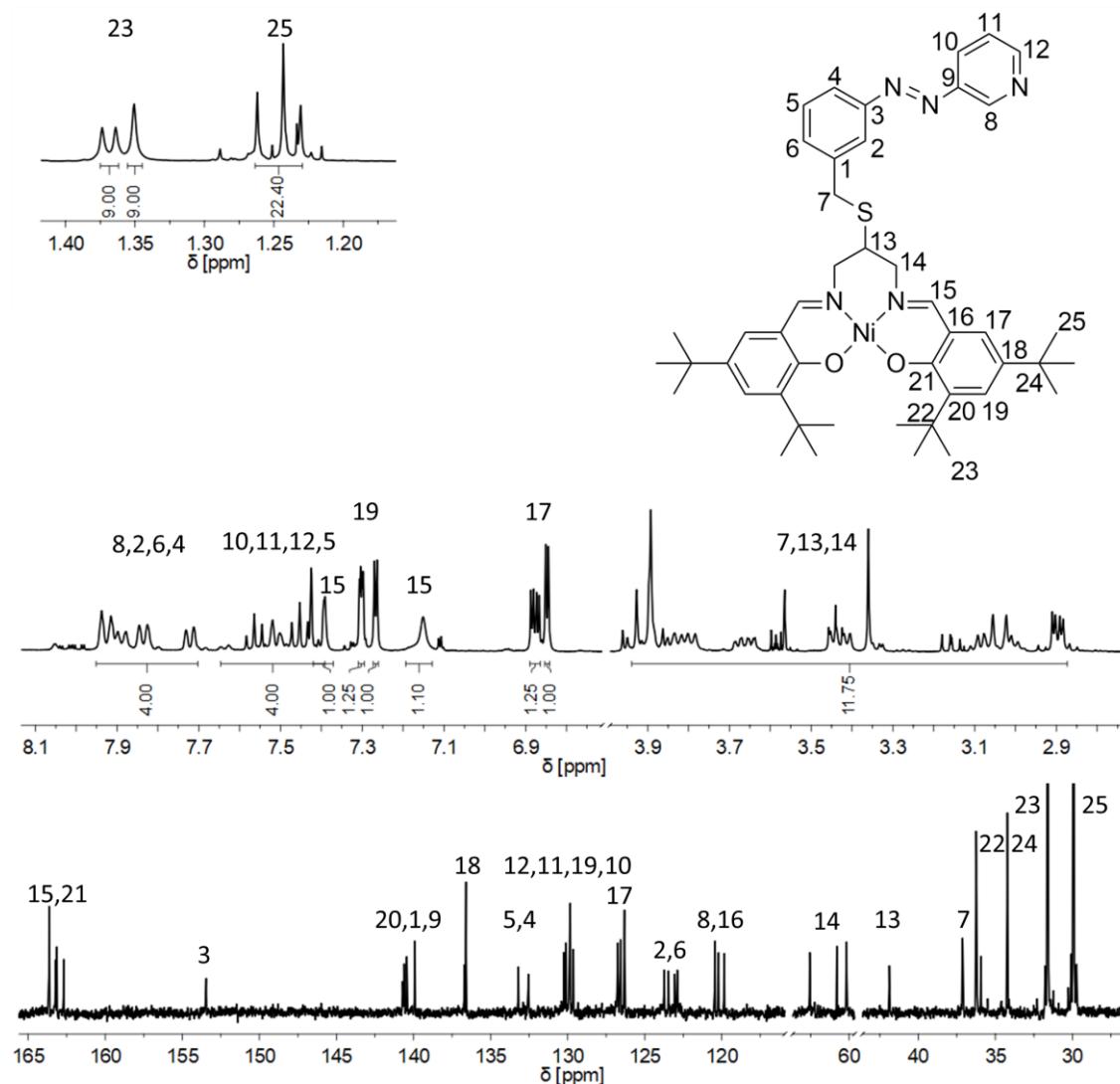


Abbildung 6.37: Gezeigt sind die ¹H-NMR- (oben) und ¹³C-NMR-Spektren (unten) in CD₂Cl₂ des SalpnDitBu-Komplexes **56** sowie die zugehörige Zuordnung der Signale. Die Bereiche zwischen 4.0 und 6.8 ppm im ¹H-NMR-Spektrum und zwischen 65 und 115 ppm im ¹³C-NMR-Spektrum sind zur besseren Übersicht ausgeschnitten. Zur Verdeutlichung sind die Signale der *tert*-Butyl-Gruppen vergrößert im Inset dargestellt.

6.4.3 Untersuchung der Spinschaltung in Lösung

Für die Untersuchung hinsichtlich eines LD-CISSL-Effekts sind die substituierten Komplexe SalpnCF₃ **54**, SalpntBuCF₃ **55** sowie SalpnDitBu **56** mittels UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Belichtungsexperimenten untersucht worden. Zusätzlich sind alle Systeme mit Pyridin als axialen Liganden versetzt worden, um einen eventuellen CISSL-Effekt nachzuweisen. Zum Vergleich sind auch jeweils die Ergebnisse des unsubstituierten Salpn-Komplexes **2** aus Abschnitt 6.3 herangezogen worden. Im Folgenden werden zunächst die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt und anschließend auf die EVANS-NMR-spektroskopischen Messungen eingegangen.

6.4.3.1 UV/Vis-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts

Neben den substituierten Salpn-Komplexen sind auch jeweils die substituierten Liganden bezüglich der Schaltbarkeit der Azopyridineinheit untersucht worden. So lässt sich auch vergleichen, ob die Koordination dieser Liganden einen Einfluss auf die *trans* → *cis*-Isomerisierung hat. In Abbildung 6.38 ist links das UV/Vis-Belichtungsexperiment des SalpnCF₃-Liganden **70** in Toluol ($c = 0.036 \text{ mM}$) und rechts das des SalpnCF₃-Komplexes **54** in Toluol ($c = 0.028 \text{ mM}$) zu sehen. Beim Liganden **70** zeigt das Initialspektrum in schwarz die charakteristischen Azobanden bei 319 nm ($\pi-\pi^*$ -Bande, $25759 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie 432 nm ($n-\pi^*$ -Bande, $709 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Zusätzlich ist aber auch eine Bande bei 387 nm ($1869 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu sehen, die beim unsubstituierten Salpn-Liganden **5** nicht vorhanden gewesen ist (vgl. Abbildung 6.17, Kapitel 6.3.1). Nach Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm für zehn Minuten konnte das *cis*-Isomer erhalten werden (Abbildung 6.38 links, rotes Spektrum); zu erkennen an der Abnahme der $\pi-\pi^*$ -Bande ($15064 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und der Zunahme der $n-\pi^*$ -Bande ($1178 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Die Bande bei 387 nm bleibt dabei unverändert. Die *cis* → *trans*-Rückisomerisierung wurde durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm für zehn Minuten initiiert, was in Abbildung 6.38 links in blau gezeigt ist. Wie zu sehen, konnte das Initialspektrum nicht vollständig zurückgebildet werden und nur ungefähr 90 % des *trans*-Isomers erhalten werden. Es sind insgesamt drei solcher Belichtungszyklen (*trans* → *cis* → *trans*) durchgeführt worden, wobei das Initialspektrum nach keinem zurückerhalten wurde. Mithilfe einer Relaxationsmessung konnte zudem eine Halbwertszeit von 138 h bestimmt werden, was ungefähr doppelt so lang wie die Halbwertszeit des Salpn-Liganden **5** ist (Abbildung D.19 in Abschnitt D.2 im Anhang).

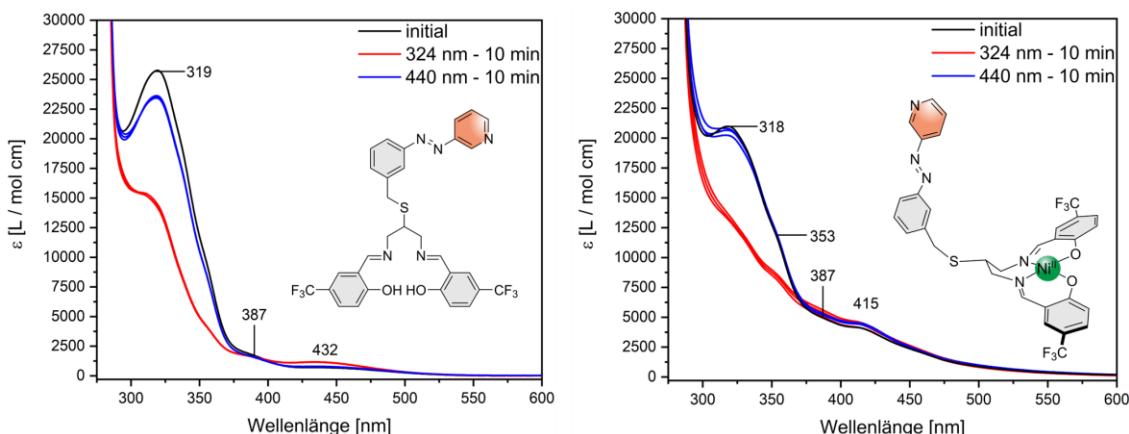


Abbildung 6.38: Links ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des SalpnCF₃-Liganden **70** in Toluol mit $c = 0.036 \text{ mM}$ gezeigt. Rechts ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des Nickel-SalpnCF₃-Skorpion-Komplexes **54** in Toluol zu sehen mit $c = 0.028 \text{ mM}$. Initialspektren sind in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt.

Das Belichtungsexperiment des SalpnCF₃-Komplexes **54** in Abbildung 6.38 rechts zeigt im Initialspektrum (schwarz) ebenfalls die typischen Azobanden bei 318 nm ($\pi-\pi^*$ -Bande, $20980 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie 415 nm ($n-\pi^*$ -Bande, $4101 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und auch die Bande bei 387 nm ($4930 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) ist zu sehen. Zusätzlich lässt sich eine Schulter bei 353 nm erkennen, die auf eine MLCT-Bande zurückzuführen ist. Verglichen zum unsubstituierten Salpn-Skorpion-Komplex **2** (vgl. Abbildung 6.17, rechts) sind die Banden im Bereich von 350 nm bis 450 nm nicht so definiert zu erkennen. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 324 nm für zehn Minuten wurde vom *trans*- zum *cis*-Isomer belichtet, was gut an der Abnahme der $\pi-\pi^*$ -Bande zu erkennen ist (Abbildung 6.38 rechts, rotes Spektrum). Im Gegensatz dazu konnte weder eine Zunahme der $n-\pi^*$ -Bande noch eine Veränderung der MLCT-Bande festgestellt werden. Nach Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm für zehn Minuten konnte wieder das *cis*-Isomer erhalten werden (Abbildung 6.38 rechts, blaues Spektrum); über drei Belichtungszyklen wurde keine Ermüdung gesehen. Auch hier ist zusätzlich eine Relaxationsmessung zur Halbwertszeitbestimmung des *cis*-Isomers durchgeführt worden, die im Anhang in Abschnitt D.2 in Abbildung D.20 gezeigt ist. Dabei konnte eine Halbwertszeit von 148 h bestimmt werden, was gut mit der des Liganden **70** übereinstimmt. Insgesamt betrachtet konnte somit beim SalpnCF₃-Komplex **54**, wie schon bereits beim Salpn-Skorpion-Komplex **2** (vgl. Abbildung 6.17, Abschnitt 6.3.1), zwar die reversible Schaltbarkeit der Azopyridineinheit, aber kein LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden.

Die Spektren der UV/Vis-Belichtungsexperimente in Toluol des SalpnBuCF₃-Liganden **72** sowie des SalpnBuCF₃-Komplexes **55** sind in Abbildung 6.39 gezeigt. Beim Liganden **72** (Abbildung 6.39, links, $c = 0.035 \text{ mM}$) sind im Initialspektrum (schwarz) die charakteristischen $\pi-\pi^*$ - (322 nm, $17470 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie $n-\pi^*$ -Banden (438 nm, $643 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu sehen, die sich

erwartungsgemäß durch Belichtung zum *cis*-Isomer (324 nm – 10 Minuten, rotes Spektrum) ändern. Beim Zurückbelichten (440 nm – 10 Minuten, blaues Spektrum) konnte eine höhere Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande als beim Initialspektrum erhalten werden, wobei die höchste Intensität mit $19659 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ nach dem zweiten von drei Belichtungszyklen vorliegt. Bezogen auf diese höchste Intensität wurde ein *trans*-Isomerenanteil von 90 % bei der Initialmessung berechnet. Mithilfe einer Relaxationsmessung konnte für das *cis*-Isomer des SalpntBuCF₃-Liganden **72** eine Halbwertszeit von 164 h ermittelt werden (Abbildung D.21 in Abschnitt D.2 im Anhang).

Das Initialspektrum des SalpntBuCF₃-Komplexes **55** (Abbildung 6.39, rechts, schwarz, $c = 0.026 \text{ mM}$) zeigt ebenfalls die charakteristischen Azobanden ($\pi\text{-}\pi^*$ -Bande: 323 nm, $25889 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, n- π^* -Bande: 415 nm, $8208 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie MLCT-Banden bei 354 nm, 386 nm und 454 nm. Damit sieht das UV-Spektrum dem des unsubstituierten Salpn-Komplexes **2** sehr ähnlich (vgl. Abbildung 6.17, rechts). Durch Belichtung zum *cis*-Isomer (324 nm – 10 Minuten) konnte auch hier eine Abnahme der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande registriert werden, während ähnlich zu den vorherigen Komplexen **2** und **54** die Lage und Intensität der n- π^* - sowie MLCT-Banden unverändert bleibt. Somit konnte auch beim SalpntBuCF₃-Komplex **55** UV/Vis-spektroskopisch kein LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden. Nach Belichtung zurück zum *trans*-Isomer konnte die Intensität der $\pi\text{-}\pi^*$ -Bande des Initialspektrums bei keinem der drei durchgeführten Belichtungszyklen erreicht werden. Die Halbwertszeitbestimmung ergab mit 139 h eine geringere Halbwertszeit verglichen zum analogen Liganden **72** (Abbildung D.22 in Abschnitt D.2 im Anhang).

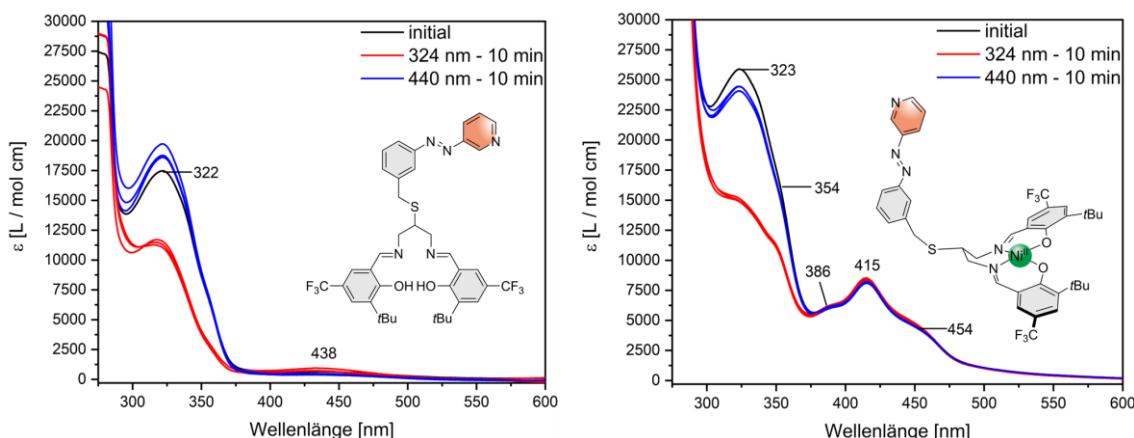


Abbildung 6.39: Links ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des SalpntBuCF₃-Liganden **72** in Toluol mit $c = 0.035 \text{ mM}$ gezeigt. Rechts ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des Nickel-SalpntBuCF₃-Skorpion-Komplexes **55** in Toluol zu sehen mit $c = 0.026 \text{ mM}$. Initialspektren sind in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt.

Abschließend sind die Spektren der UV/Vis-Belichtungsexperimente in Toluol des SalpnDitBu-Liganden **75** links und des SalpnDitBu-Komplexes **56** rechts in Abbildung 6.40 dargestellt. Im Initialspektrum des Liganden **75** (schwarz, $c = 0.027 \text{ mM}$) lassen sich die $\pi-\pi^*$ -Bande bei 328 nm ($23658 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) sowie die $n-\pi^*$ -Bande bei 433 nm ($1946 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) wiederfinden. Auch hier konnten drei Belichtungszyklen durchgeführt werden und erfolgreich zwischen dem *cis*- und dem *trans*-Isomer geschaltet werden (*trans* \rightarrow *cis*: 324 nm – 10 min, rote Spektren; *cis* \rightarrow *trans*: 440 nm – 10 min, blaue Spektren). Wie schon beim SalpnCF₃-Liganden **70** zeigen auch die UV/Vis-Spektren des SalpnDitBu-Liganden **75** eine zusätzliche Bande bei 387 nm, die sich durch Belichtung nicht verändert. Mittels einer Relaxationsmessung konnte hier eine Halbwertszeit des *cis*-Liganden von 118 h bestimmt werden (Abbildung D.23 in Abschnitt D.2 im Anhang).

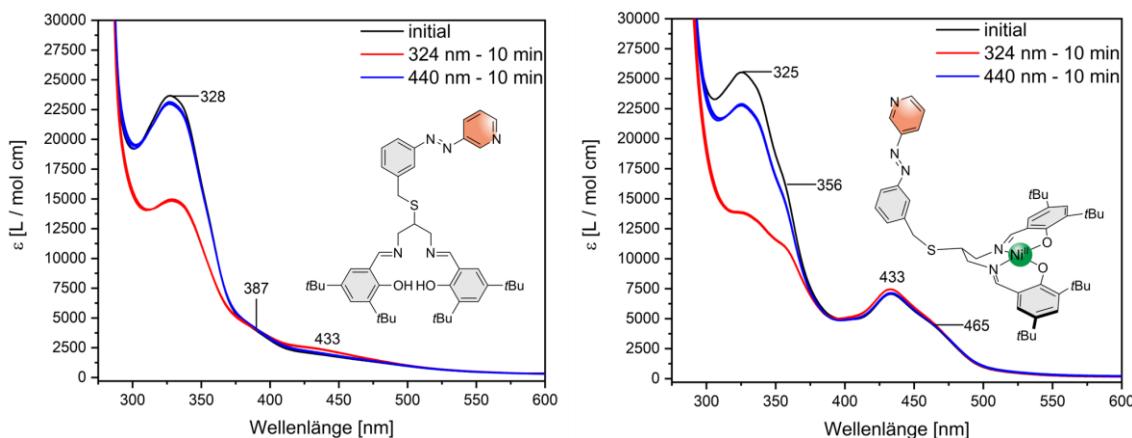


Abbildung 6.40: Links ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des SalpnDitBu-Liganden **75** in Toluol mit $c = 0.027 \text{ mM}$ gezeigt. Rechts ist das UV/Vis-Belichtungsexperiment des Nickel-SalpnDitBu-Skopion-Komplexes **56** in Toluol zu sehen mit $c = 0.026 \text{ mM}$. Initialspektren sind in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt.

Beim SalpnDitBu-Komplex **56** (Abbildung 6.40, rechts, $c = 0.026 \text{ mM}$) zeigen sich im Initialspektrum (schwarz) die $\pi-\pi^*$ -Bande bei 325 nm ($25533 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und die $n-\pi^*$ -Bande bei 433 nm ($6902 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Zusätzlich lassen sich MLCT-Banden bei 356 nm sowie 465 nm sehen, wodurch auch das UV/Vis-Spektrum des Komplexes **56** ähnlich zu dem des Salpn-Komplexes **2** ist. Es konnte mit drei Belichtungszyklen erfolgreich zwischen dem *trans*- und *cis*-Isomer geschaltet werden, was an der Abnahme der $\pi-\pi^*$ -Bande zu erkennen ist (*trans* \rightarrow *cis*: 324 nm - 10 min, rote Spektren; *cis* \rightarrow *trans*: 440 nm - 10 min, blaue Spektren). Dabei konnte allerdings die Intensität der $\pi-\pi^*$ -Bande des Initialspektrums nicht mehr erhalten und das *trans*-Isomer nur zu 85 % zurückgebildet werden. Wie bei den Systemen zuvor sind auch beim Komplex **56** keine Änderungen der $n-\pi^*$ - und MLCT-Banden zu sehen; es konnte folglich auch hier kein LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden. Bei der Halbwertszeitbestimmung des *cis*-Isomers mithilfe einer Relaxationsmessung konnte mit 183 h die höchste Halbwertszeit von allen Systemen bestimmt werden (Abbildung D.24 in Abschnitt D.2 im Anhang).

Bei keinem der Salpn-Skorpion-Komplexe konnte demnach UV/Vis-spektroskopisch ein LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden. HANNAH BRANDENBURG konnte aber bei den analogen Modellsystemen einen CISSL-Effekt nachweisen (vgl. Kapitel 6.1). Dabei zeigte sich die Koordination von Pyridin in den UV/Vis-Spektren durch die Ausbildung einer MLCT-Bande im Bereich von 366 nm bis 385 nm.^[135,149] Ähnliches ist entsprechend auch zu erwarten, wenn die Salpn-Komplexe aus dieser Arbeit mit Pyridin versetzt werden. Um herauszufinden, ob die Salpn-Skorpion-Systeme einen CISSL-Effekt aufweisen, sind sie jeweils in Pyridin gelöst worden und die in Abbildung 6.41 gezeigten UV/Vis-Spektren aufgenommen worden. Da Pyridin selbst im Bereich der $\pi-\pi^*$ -Bande absorbiert, ist das Spektrum des reinen Pyridins von den gemessenen Spektren subtrahiert worden. Dadurch erscheinen die Werte der Extinktionskoeffizienten im Bereich der $\pi-\pi^*$ -Bande niedriger. Für den Vergleich sind auch die UV/Vis-Spektren in Toluol gezeigt und die Ergebnisse des unsubstituierten Salpn-Komplexes **2** aus Kapitel 6.3 wiederholt gezeigt. Dieser zeigt in Pyridin (a), rotes Spektrum, $c = 0.031 \text{ mM}$) nur eine leicht hypsochrome Verschiebung im Vergleich zum Spektrum in Toluol (a), schwarzes Spektrum, $c = 0.031 \text{ mM}$). Eine zusätzliche Bande kann nicht gesehen werden. Die Spektren des SalpnCF₃-Komplexes **54** sind in Abbildung 6.41 b) gezeigt. In Toluol (b), schwarzes Spektrum, $c = 0.028 \text{ mM}$) ist bereits eine leichte MLCT-Bande bei 387 nm zu erkennen, die sich allerdings bei Belichtung nicht veränderte und zudem bereits beim SalpnCF₃-Liganden **70** vorhanden ist (vgl. Abbildung 6.38). In Pyridin (b), rotes Spektrum, $c = 0.030 \text{ mM}$) ist allerdings eine deutliche Intensitätszunahme dieser Bande zu erkennen ($4930 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} \rightarrow 6756 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), was wiederum für die Koordination des Pyridins und einem CISSL-Effekt spricht. Beim SalpnBuCF₃-Komplex **55** hingegen liegt zwar in Toluol (c), schwarzes Spektrum, $c = 0.026 \text{ mM}$) ebenfalls eine solche Bande bei 386 nm vor, allerdings nimmt diese in Pyridin (c), rotes Spektrum, $c = 0.021 \text{ mM}$) nicht an Intensität zu. Tatsächlich scheint hier die Intensität abzunehmen und die Banden scheinen insgesamt lediglich leicht hypsochrom verschoben zu sein. Beim SalpnDitBu-Komplex **56** ist in Pyridin (d), rotes Spektrum, $c = 0.025 \text{ mM}$) sowohl eine leicht hypsochrome Verschiebung der $n-\pi^*$ -Bande ($433 \text{ nm} \rightarrow 424 \text{ nm}$), als auch die Entstehung einer Bande bei 398 nm ($5950 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) zu erkennen. Auch hier kann von einer Koordination des Pyridins und einem CISSL-Effekt ausgegangen werden. Auch wenn beim Salpn-Skorpion **2** sowie dem SalpnBuCF₃-Skorpion **55** nur die hypsochromen Verschiebungen auf eine Veränderung der Koordinationsgeometrie hindeuten, kann prinzipiell bei allen Azopyridin-Salpn-Komplexen eine koordinationsinduzierte Spinzustandsänderung UV/Vis-spektroskopisch nachgewiesen werden. Damit bestätigten die Messungen in Pyridin aber auch, dass bei den Belichtungsexperimenten in Toluol kein LD-CISSL stattgefunden hat, da sich hier die UV/Vis-Spektren gar nicht veränderten.

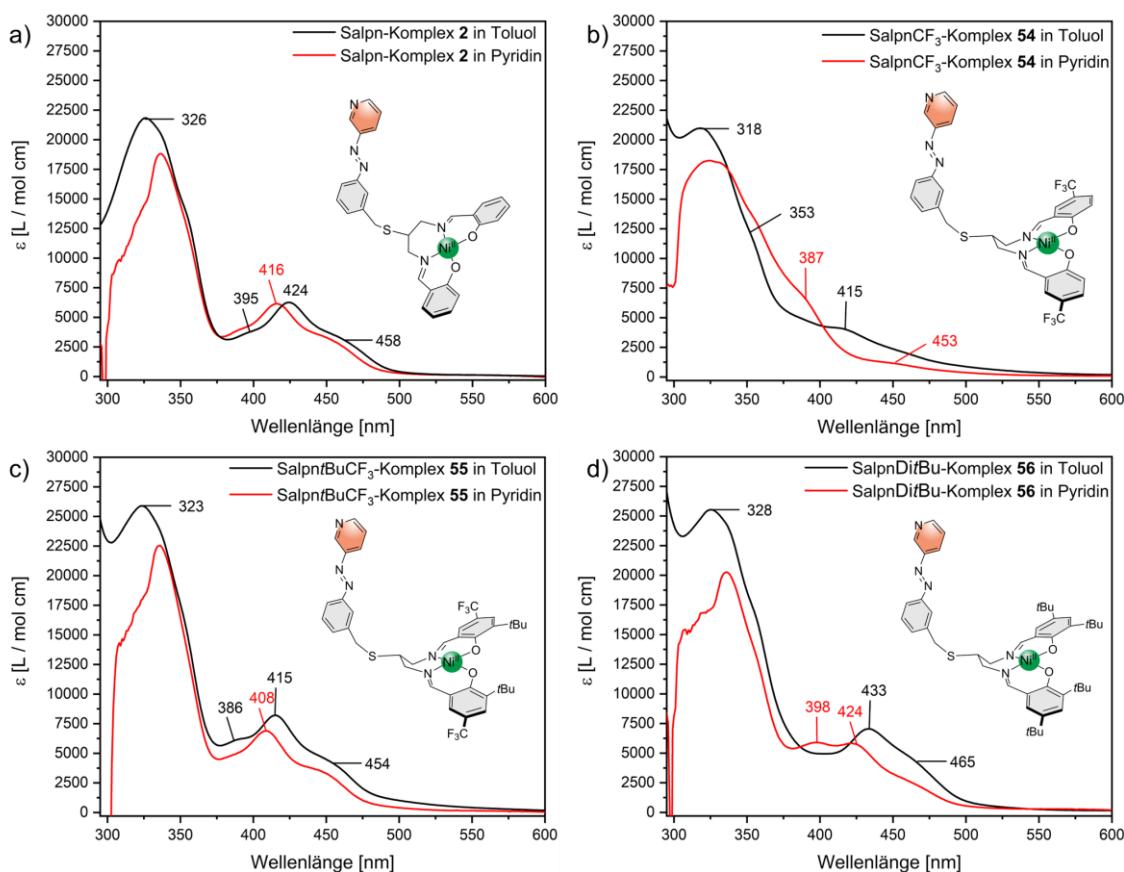


Abbildung 6.41: Gezeigt sind die UV/Vis-Spektren der vier Skorpion-Komplexe: a) Salpn-Skorpion-Komplex **2** in Toluol (schwarz, $c = 0.031 \text{ mM}$) und in Pyridin (rot, $c = 0.031 \text{ mM}$); b) SalpnCF₃-Skorpion-Komplex **54** in Toluol (schwarz, $c = 0.028 \text{ mM}$) und in Pyridin (rot, $c = 0.030 \text{ mM}$); c) SalpnBuCF₃-Skorpion-Komplex **55** in Toluol (schwarz, $c = 0.026 \text{ mM}$) und in Pyridin (rot, $c = 0.021 \text{ mM}$); d) SalpnDiBu-Skorpion-Komplex **56** in Toluol (schwarz, $c = 0.026 \text{ mM}$) und in Pyridin (rot, $c = 0.025 \text{ mM}$).

6.4.3.2 EVANS-NMR-spektroskopische Untersuchung des LD-CISSL-Effekts

Um zu prüfen, ob die Komplexe wirklich keinen LD-CISSL-Effekt aufweisen, dafür aber einen CISSL-Effekt in Pyridin nachweisbar ist, sind entsprechende EVANS-NMR-Messungen durchgeführt worden. Zum Vergleich sind auch hier jeweils die Ergebnisse des Salpn-Komplexes **2**, die bereits in Kapitel 6.4.3 vorgestellt wurden, aufgeführt. Bei den substituierten Salpn-Komplexen **54**, **55** und **56** sind erste EVANS-NMR-Messungen ebenfalls ohne luftdicht verschlossene Röhrchen durchgeführt und dadurch ausschließlich *Negativshifts* erhalten worden. Nachdem das Sauerstoffproblem bekannt geworden ist, sind alle EVANS-Messungen wiederholt und dabei, wie in Kapitel 4.1.4.2 beschrieben, vorgegangen worden. Für die Berechnungen der magnetischen Momente wurde jeweils die diamagnetische Korrektur $\chi_{g,dia}$ mithilfe der Pascal-Konstanten berechnet und Werte von $-5.3296 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ für den Salpn-Skorpion **2**, $-4.9233 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ für den SalpnCF₃-Skorpion **54**, $-5.4099 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ für den SalpnBuCF₃-Skorpion **55** sowie $-6.2169 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ für den SalpnDiBu-Skorpion **56** erhalten.^[179]

Es sind zunächst EVANS-NMR-Belichtungsexperimente in Benzol-d₆ durchgeführt worden; die Ergebnisse sind für alle vier Salpn-Komplexe in Tabelle 6.8 zusammengefasst. Benzol-d₆ ist als Lösungsmittel gewählt worden, da sich alle Komplexe darin lösten und die Messungen so gut miteinander vergleichbar sind und bereits HANNAH BRANDENBURG erste Untersuchungen mit dem Salpn-Komplex **2** darin vornahm.^[149] Die erhaltenen NMR-Spektren sind für den Salpn-Komplex **2** in Abbildung 6.20 in Kapitel 6.3.2 und für die substituierten Komplexe **54**, **55** und **56** im Anhang in Abschnitt D.1 in Abbildung D.12, Abbildung D.13 und Abbildung D.14 gezeigt.

Wie bereits in Kapitel 6.3.2 diskutiert, konnte für den Salpn-Komplex **2** ein Wert von μ_{eff} von 2.13 B.M. erhalten werden, welcher sich auch durch Belichtung nicht änderte. Es kann dadurch gesagt werden, dass die Probe nicht vollständig paramagnetisch aber entsprechend auch nicht diamagnetisch vorliegt. Dies könnte ein Hinweis auf eine Koordination der Azopyridineinheit sein. Damit steht die Messung allerdings im Kontrast zu der normalen NMR-Messung, bei der kein paramagnetisches Spektrum erhalten wurde. Auch die UV/Vis-Messung deutete nicht auf eine Koordination des Azopyridins hin. Eine Wiederholung des EVANS-Belichtungsexperiments lieferte nahezu dasselbe Ergebnis. Da zwei weitere Proben zu hohe und damit unrealistische Werte des magnetischen Moments ergaben (4.29 B.M. sowie 5.19 B.M.), kann nicht ausgeschlossen werden, ob eventuell die Probe zu alt war und sich der Komplex zersetzt hat. Ein weiteres NMR zur Überprüfung dieser Vermutung ist in der vorliegenden Arbeit nicht mehr gemessen worden. Tabelle 6.8 ist zu entnehmen, dass im Fall der substituierten Komplexe SalpnCF₃-Skorpion **54**, SalpntBuCF₃-Skorpion **55** und SalpnDitBu-Skorpion **56** jeweils rein diamagnetische Initialspektren ohne Shift des TMS-Signals erhalten worden sind. Im Fall eines LD-CISSL-Effekts hätte die Belichtung zum *cis*-Isomer (365 nm – 30 Minuten) zu einer Koordination und folglich einem Shift des TMS-Signals führen sollen. Allerdings sind auch hier für alle drei Komplexe rein diamagnetische Spektren erhalten worden. Auch die Belichtung zurück zum *trans*-Isomer (440 nm – 30 Minuten) führte zu keiner Spinzustandsänderung. Somit konnte für kein Salpn-System ein LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden, was im Einklang mit den durchgeführten UV/Vis-Belichtungsexperimenten ist. Im Fall des SalpnCF₃-Komplexes **54** widerspricht die diamagnetische EVANS-Messung allerdings dem erhaltenen paramagnetischen ¹H-NMR-Spektrum. Letzteres könnte eventuell auf die höhere Konzentration bei der normalen NMR-Probe zurückzuführen sein. Höher konzentriert könnten sich Dimere bilden und dadurch eine paramagnetische Probe erhalten worden sein. Allerdings ist auch hier kein weiteres NMR-Spektrum aufgenommen worden, um dies zu überprüfen.

Tabelle 6.8: Aufgeführt sind die erhaltenen Shifts Δf und die daraus berechneten Werte von μ_{eff} der EVANS-NMR-Belichtungsexperimente in Benzol-d₆ der Komplexe Salpn **2** ($c = 0.0013$ g/mL), SalpnCF₃ **54** ($c = 0.0010$ g/mL), SalpntBuCF₃ **55** ($c = 0.0010$ g/mL) sowie SalpnDitBu **56** ($c = 0.0010$ g/mL).

Komplex	Messung	Δf [Hz]	μ_{eff} [± 0.02 B.M.]
Salpn-Skorpion 2	initial	6.03	2.13
	365 nm – 30 Minuten	6.26	2.16
	440 nm – 30 Minuten	6.44	2.19
SalpnCF ₃ -Skorpion 54	initial	0	0.00
	365 nm – 30 Minuten	0	0.00
	440 nm – 30 Minuten	0	0.00
SalpntBuCF ₃ -Skorpion 55	initial	0	0.00
	365 nm – 30 Minuten	0	0.00
	440 nm – 30 Minuten	0	0.00
SalpnDitBu-Skorpion 56	initial	0	0.00
	365 nm – 30 Minuten	0	0.00
	440 nm – 30 Minuten	0	0.00

Da die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen der vier Salpn-Komplexe darauf hindeuteten, dass zumindest in Pyridin ein CISSL-Effekt nachgewiesen werden kann, sollten hierzu auch EVANS-NMR-Messungen durchgeführt werden. Die erhaltenen Werte der magnetischen Momente sind in Tabelle 6.9 zusammengefasst und die Spektren im Anhang in Abschnitt D.1 in Abbildung D.5, Abbildung D.15, Abbildung D.16 sowie Abbildung D.17 gezeigt. Wie schon in Kapitel 6.3.2 für den Salpn-Komplex **2** diskutiert worden ist, sind hier zwei Messungen durchgeführt worden. Es konnte für eine paramagnetische Probe einmal ein zu hoher Wert (4.10 B.M.) und einmal ein zu niedriger Wert (2.16 B.M.) des magnetischen Moments erhalten werden. Insgesamt betrachtet zeigten die Messungen hier aber eine koordinationsinduzierte Spinschaltung an. Im Fall des SalpnCF₃-Komplexes **54** sind drei Messungen durchgeführt worden und dabei 2.90 B.M., 3.34 B.M. sowie 4.30 B.M. ermittelt worden. Auffällig hierbei ist gewesen, dass die Proben mit der Zeit paramagnetischer geworden sind, was auch dafür sprechen könnte, dass sich der Komplex zerstellt hat. Generell passen aber insbesondere die ersten beiden Werte sehr gut zu Ni(II)-HS-Komplexen, sodass auch hier von einem CISSL-Effekt ausgegangen werden kann. Beim SalpntBuCF₃-Komplex **55** sind zwei Messungen durchgeführt und dabei Werte für μ_{eff} von 3.33 B.M. und 2.96 B.M. erhalten worden. Auch diese beiden Werte passen sehr gut zu paramagnetischen Nickel(II)-Systemen und somit konnte auch hier mit Pyridin als axialer Ligand der CISSL-Effekt nachgewiesen werden. Für den SalpnDitBu-Komplex **56** sind drei Messungen

durchgeführt worden und es konnten die Werte 5.18 B.M., 2.35 B.M. sowie 3.80 B.M. für μ_{eff} bestimmt werden. Auch wenn mit der ersten und der dritten Messung zu hohe Werte erhalten wurden, stimmt allgemein der Trend mit der UV/Vis-Untersuchung und einer Koordination von Pyridin überein. Warum so unterschiedliche Werte erhalten worden sind, ist unbekannt.

Tabelle 6.9: Aufgeführt sind die erhaltenen Shifts Δf und die daraus berechneten Werte von μ_{eff} der EVANS-NMR-Messungen in Pyridin-d₅ der Komplexe Salpn **2**, SalpnCF₃ **54**, SalpnBuCF₃ **55** sowie SalpnDitBu **56**.

Komplex	Messung	Δf [Hz]	μ_{eff} [± 0.02 B.M.]
Salpn-Skorpion 2	1 (<i>c</i> = 0.0010 g/mL)	19.66	4.10
	2 (<i>c</i> = 0.0010 g/mL)	4.99	2.16
SalpnCF ₃ -Skorpion 54	1 (<i>c</i> = 0.0009 g/mL)	6.93	2.90
	2 (<i>c</i> = 0.0009 g/mL)	9.43	3.34
	3 (<i>c</i> = 0.0010 g/mL)	17.98	4.30
SalpnBuCF ₃ -Skorpion 55	1 (<i>c</i> = 0.0010 g/mL)	8.56	3.33
	1 (<i>c</i> = 0.0009 g/mL)	5.81	2.96
SalpnDitBu-Skorpion 56	1 (<i>c</i> = 0.0010 g/mL)	23.03	5.18
	2 (<i>c</i> = 0.0011 g/mL)	4.24	2.35
	3 (<i>c</i> = 0.0010 g/mL)	12.19	3.80

Insgesamt betrachtet konnte anhand der EVANS-Messungen gesehen werden, dass kein Komplex einen LD-CISSL-Effekt aufweist, was mit den UV/Vis-spektroskopischen Belichtungsexperimenten übereinstimmt. In Pyridin konnte aber sowohl bei den EVANS-NMR- als auch den UV/Vis-Messungen für alle Systeme ein CISSL-Effekt nachgewiesen werden. Bei den EVANS-NMR-Messungen in Pyridin zeigten sich allerdings große Schwankungen bei den erhaltenen Werten, deren Ursprung unklar ist.

6.5 Kristallstruktur des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes

Der Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** wurde in Toluol gelöst und Diethylether wurde in die Lösung eindiffundieren lassen, wodurch geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse erhalten werden konnten. Die erhaltene quadratisch-planare Struktur ist in Abbildung 6.42 links abgebildet und zeigt, dass kein Salpn-Grundgerüst, sondern stattdessen ein substituierter Salen-Ligand vorliegt. Die Azopyridineinheit hätte über die Thioetherfunktion an das C₂-Atom der Propylgruppe des Salpn-Liganden verknüpft sein sollen. Wie zu erkennen, bindet der Schwefel stattdessen an eine CH₂-Gruppe, die mit dem Salen-Grundgerüst verknüpft ist. Diese fehlerhafte Verknüpfung und die Auswirkungen auf das Schaltverhalten sollen weiter unten diskutiert werden; vorab soll aber zunächst die Struktur weiter vorgestellt werden.

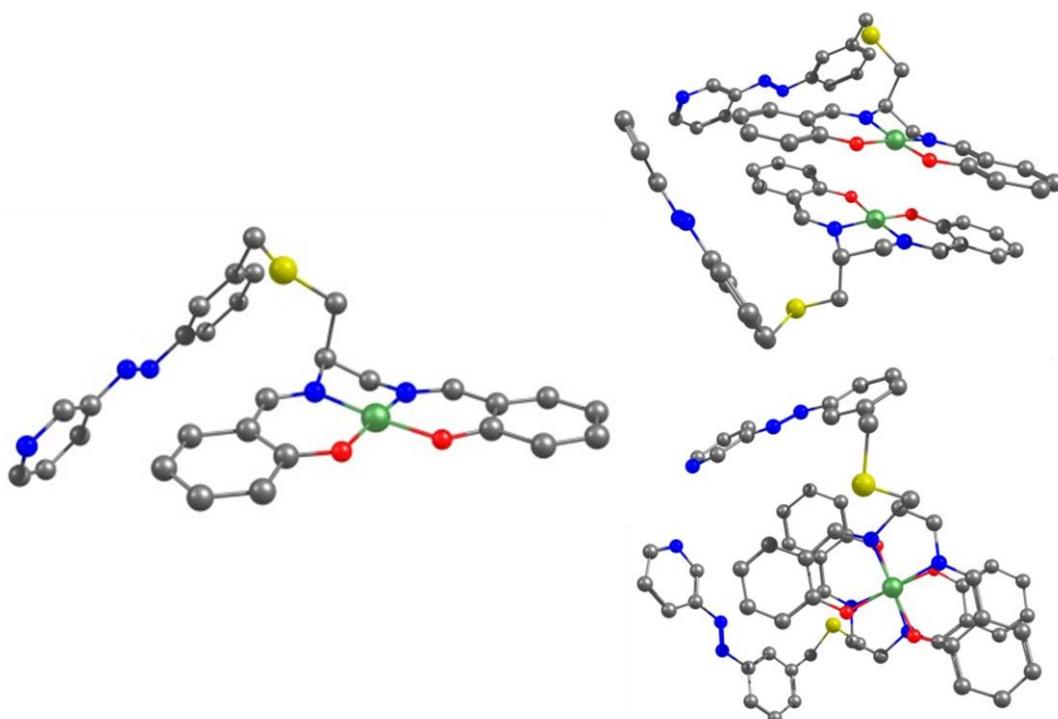


Abbildung 6.42: Erhaltene Kristallstruktur des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2**: Links ist die einzelne Struktur und rechts die Anlagerung zu Dimeren zu sehen. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot, S-Atome in gelb und Nickel-Atome in grün gezeigt. Ein ORTEP Plot ist in Kapitel E im Anhang zu finden.

Der Komplex **2** weist ein kubisches Kristallsystem mit der Raumgruppe Ia-3d auf; relevante Bindungslängen sowie -winkel sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst. Die Nickel-Donoratom-Bindungslängen liegen durchschnittlich bei 1.85 Å, was sehr gut zum LS-Zustand der quadratisch-planaren Struktur passt. Die Bindungswinkel der jeweils gegenüberliegenden Donoratome zeigen, dass die Struktur des Komplexes recht planar ist und mit 175.88° (O(1)-Ni(1)-N(1)) sowie 174.47° (O(2)-Ni(1)-N(2)) dicht an den idealen 180° liegen. Damit ist der Komplex auch planarer als die Salpn-CISSL-Systeme von HANNAH BRANDENBURG, bei denen diese

Winkel unter 170° betragen.^[149] Zurückzuführen ist dies wahrscheinlich auf die falsche Verknüpfung, da sich durch die Ethylenbrücke der N(1)-Ni(1)-N(2)-Winkel mit 10° deutlich verkleinert (verglichen mit der Kristallstruktur des Ni(II)salpntBuCF₃- **41** von HANNAH BRANDENBURG^[149] und der berechneten Struktur des Komplexes **2** aus Kapitel 6.4.1).

Tabelle 6.10: Relevante Bindungslängen sowie -winkel des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2**.

Atome	Bindungswinkel [°]	Atome	Bindungslängen [Å]
N(1)-Ni(1)-N(2)	86.12	Ni(1)-N(1)	1.8462
O(1)-Ni(1)-O(2)	85.00	Ni(1)-N(2)	1.8508
N(1)-Ni(1)-O(2)	94.49	Ni(1)-O(1)	1.8444
N(2)-Ni(1)-O(1)	94.78	Ni(1)-O(2)	1.8421
O(1)-Ni(1)-N(1)	175.88		
O(2)-Ni(1)-N(2)	174.47		

Zusätzlich zeigte sich bei der Kristallstruktur, dass zwei Komplexe antiparallel zueinander ausgerichtet sind und Dimere bilden, was in Abbildung 6.42 rechts zu sehen ist. Dabei sind die Komplexe leicht zueinander verschoben, sodass die Nickelatome sowie Chelatringe übereinander liegen aber die aromatischen Ringe zueinander versetzt sind. So könnten zwischen den Chelatringen mit einem Abstand von durchschnittlich 3.29 Å zueinander π-π-Wechselwirkungen und auch zwischen den Phenylringen ein Offset-π-π-stacking vorliegen, was generell nicht untypisch für Salen-Komplexe ist.^[149,222,223]

Ob die Bildung von Dimeren eine Erklärung für das Schaltverhalten des Komplexes **2** liefert, lässt sich nur schwer beantworten, da nicht bekannt ist, ob die Dimere auch in Lösung vorliegen. Auch ist eine Bindung axialer Liganden bei Dimeren nicht auszuschließen, was HANNAH BRANDENBURG bei dem System Ni(II)salpntBuCF₃ **41** erfolgreich zeigen konnte.^[149] Wahrscheinlicher ist, dass die falsche Art der Verknüpfung und das nun vorliegende Salen-Grundgerüst erhebliche Auswirkungen auf eine mögliche Koordination der Azopyridineinheit der Nickel-LD-CISSL-Systeme hat. Bevor dies erörtert wird, soll diskutiert werden, ob alle in dieser Arbeit behandelten Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexe (**2**, **54**, **55** und **56**) mit dieser falschen Verknüpfung vorliegen und auch ob sie ausschließlich als Salen-Systeme vorliegen oder eventuell jeweils eine Komplexmischung aus Salen- und Salpn-Systemen vorhanden ist. Dazu wurde zunächst insbesondere die Analytik des Boc-geschützten Tosylats **47** sowie des Azothiols **44** bzw. Disulfids **53** wiederholt näher betrachtet. Es konnte einwandfrei bestätigt werden, dass diese Zwischenstufen so vorliegen, wie sie vorliegen sollen, und somit frühestens bei der Verknüpfungsreaktion zum Boc-geschützten Thioether **48** eine Umlagerung stattgefunden haben kann.

Da bei dem CISSL-Komplex Nickel(II)-SalpnBenz **40** von HANNAH BRANDENBURG, der dem Nickel-Skorpion-Komplex **2** ohne Azofunktion entspricht (vgl. Abbildung 6.3, Seite 169), keine derartige Umlagerung stattgefunden hat, sind die Synthesebedingungen mit den hier vorliegenden verglichen worden. Anstelle des Boc-geschützten Tosylats **47** konnte HANNAH BRANDENBURG das analoge Boc-geschützte Thiol verwenden und dieses mit Benzylbromid und DBU als Base verknüpfen.^[149] Durch die Einführung der Azogruppe konnte diese Syntheseroute allerdings nicht verwendet werden, sodass die Thiofunktion über die Azoeinheit eingeführt werden und das Boc-geschützte Tosylat **47** eingesetzt werden musste.

Mechanistisch betrachtet hätte sich normalerweise die Tosylatgruppe des Boc-geschützten Tosylats **47** abspalten und anschließend an dieser Stelle das Thiolat **44** binden sollen. Stattdessen könnte, wie in Abbildung 6.43 vorgeschlagen, eines der Boc-geschützten Aminstickstoffatome an das C-Atom, bei dem sich die Tosylatgruppe abgespalten hat, binden. Entscheidend scheint dabei vor allem die Verwendung des Natriumhydrids zu sein, welches nämlich beim analogen CISSL-System nicht verwendet worden ist. Dieses deprotoniert wahrscheinlich das Boc-geschützte Aminstickstoffatom, wodurch die Nukleophilie erst groß genug für die Umlagerungsreaktion wird. Im weiteren Verlauf müsste sich die ursprüngliche C-N-Bindung spalten und an diese Position das Thiolat **44** gehen. Abschließend würde der Stickstoff wieder protoniert werden; das notwendige Proton kann vom Thiol stammen oder bei der Aufarbeitung mit Ethanol generiert werden.

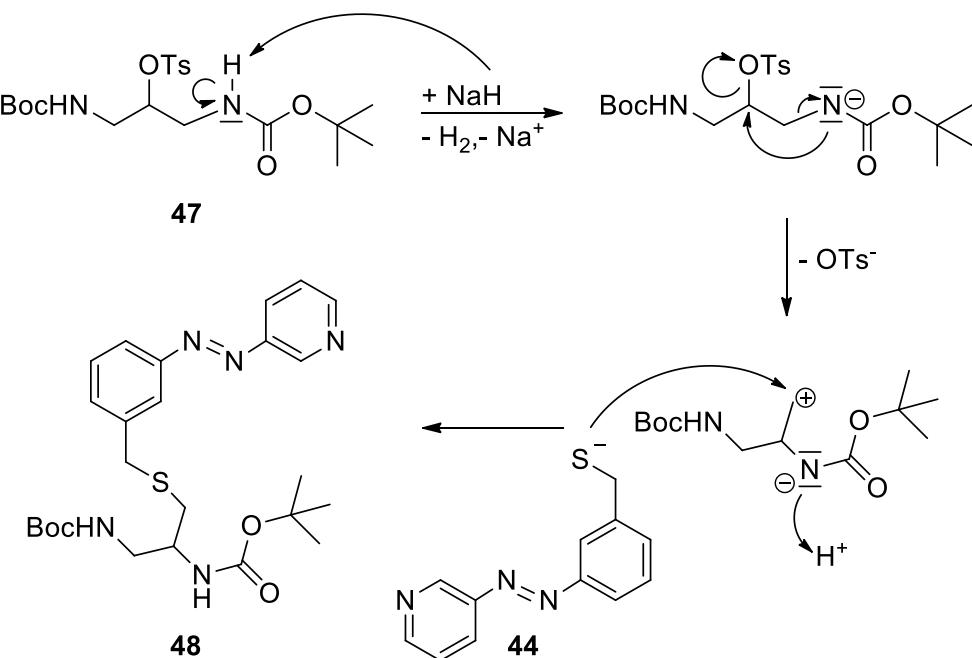


Abbildung 6.43: Vorgeschlagener Mechanismus zur Entstehung der falschen Verknüpfung beim Boc-geschützten Diamin **48**.

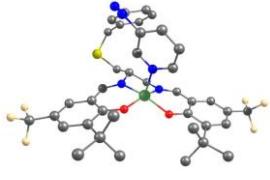
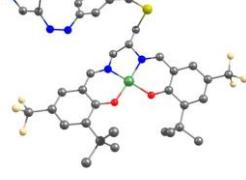
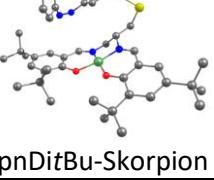
In Abschnitt 6.2 sind bereits die NMR-Spektren des Thioethers **48** mithilfe von Abbildung 6.10 diskutiert worden. Hierbei konnte im ^1H -NMR-Spektrum eine Aufspaltung der Signale der *tert*-Butyl- sowie der CH_2 - und CH -Gruppen festgestellt werden, die zu dem Zeitpunkt noch nicht verstanden worden ist. Mit der hier erhaltenen Kristallstruktur lässt sich sagen, dass für diese H-Atome jeweils zwei Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu sehen sind, da die falsche Verknüpfung zu einem unsymmetrischen Molekül führt und die H-Atome entsprechend nicht mehr chemisch äquivalent sind. Da die molare Masse und die Summenformel des Thioethers **48** unverändert ist, konnte die falsche Verknüpfung mit weiterer Analytik nicht erkannt werden und ist zum damaligen Zeitpunkt nicht in Betracht gezogen worden. Auch bei dem entschützten Thioether **49** (Abbildung 6.12), dem Salpn-Liganden **5** (Abbildung 6.14) sowie dem Komplex **2** (Abbildung 6.16) konnten bei den in Abschnitt 6.2 diskutierten NMR-Spektren doppelte Signale gesehen werden. Mit dem Wissen der Kristallstruktur lässt sich zwar anhand der NMR-Spektren die falsche Verknüpfung erkennen aber insbesondere aufgrund der starken Signalüberlagerungen nicht zweifelsfrei belegen. Es ist schwierig bis unmöglich zu sagen, ob ausschließlich die falsche, die richtige oder eine Mischung beider Verknüpfungen vorliegt. Zwar deuten die aufgenommenen DOSY-NMR-Spektren des Salpn-Liganden **5** und des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** darauf hin, dass jeweils nur eine Molekülspezies vorliegt (Anhang D.1, Abbildung D.1 und Abbildung D.2). Allerdings würden sich chemisch sehr ähnliche Moleküle, hier die richtige und falsche Verknüpfung, nur schwer anhand des DOSY-NMRs unterscheiden. Auch muss der Erhalt der Kristallstruktur nicht bedeuten, dass der Komplex ausschließlich so vorliegt, weshalb insgesamt betrachtet nicht zweifelsfrei von ausschließlich der falschen Verknüpfung ausgegangen werden kann.

Da die falsche Verknüpfung bei der Verknüpfungsreaktion zum Boc-geschützten Thioether **48** entstanden sein muss und die Einführung der CF_3 - sowie *tert*-Butyl-Gruppen erst später über die Salicylaldehyde erfolgt, müssten demnach auch die substituierten Systeme **54**, **55** und **56** unsymmetrisch vorliegen. Aus diesem Grund sind auch hier die NMR-Spektren nachträglich mit dem Wissen der falschen Verknüpfung näher betrachtet worden. So wurden auch im Fall des Salpn CF_3 -Liganden **70** Hinweise auf ein unsymmetrisches Molekül durch das Vorhandensein von zusätzlichen Signalen gefunden (Abschnitt 6.4.2.1, Abbildung 6.28 sowie Abschnitt D.1 im Anhang, Abbildung D.7). Da vom Salpn CF_3 -Komplex **54** kein diamagnetisches NMR-Spektrum erhalten werden konnte, konnten hier entsprechend keine Rückschlüsse auf die Verknüpfungsart geschlossen werden. Beim Salpn tBuCF_3 -Liganden **72** (Abschnitt 6.4.2.2, Abbildung 6.31) und beim Salpn tBuCF_3 -Komplex **55** (Abschnitt 6.4.2.2, Abbildung 6.33) konnten ebenfalls Hinweise für eine falsche Verknüpfung gefunden werden. Hier zeigten insbesondere

die ^{19}F -NMR-Spektren deutlich unterschiedliche Signale für die CF_3 -Gruppen (Abschnitt D.1 im Anhang, Abbildung D.9 und Abbildung D.10). Der SalpnDitBu-Ligand **75** sowie der SalpnDitBu-Komplex **56** zeigten die wahrscheinlich meisten Hinweise auf die falsche Verknüpfung (Abschnitt 6.4.2.2, Abbildung 6.35 und Abbildung 6.37). Hier sind vor allem die H-Atomsignale der *tert*-Butyl-Gruppen zu nennen, da für jede einzelne *tert*-Butyl-Gruppe ein eigenes Signal gefunden werden konnte, was sehr gut zum unsymmetrischen Molekül passt. Somit konnten auch für alle substituierten Salpn-Systeme NMR-spektroskopisch Hinweise auf die falsche Verknüpfung gefunden werden. Es ist versucht worden, von allen Verbindungen geeignete Kristalle für eine Einkristallstrukturanalyse zu erhalten. Da dies allerdings nicht gelang, blieben bis zum Schluss Unsicherheiten, wie genau die Systeme vorliegen.

Durch die falsche Verknüpfung weist die Azopyridineinheit eine längere Kette als Verbindung zum Salpn-Grundgerüst auf und auch die Beweglichkeit des Azoschaltarms nimmt deutlich zu. Damit könnte erklärt werden, warum beim *cis*-Isomer keine Koordination des Azopyridins stattfindet und folglich kein LD-CISSL-Effekt nachweisbar ist. Um zu sehen, ob die dekoordinierte Form des *cis*-Isomers favorisiert wird, sind mit der jeweils falschen Verknüpfungsart quantenchemische Berechnungen zu den Bindungsenthalpien der Salpn-Systeme durchgeführt worden. Dafür ist wie in Kapitel 6.4.1 beschrieben vorgegangen worden und die erhaltenen Strukturen, Bindungsenthalpien sowie die Ni-N-Bindungsabstände und die Ni-N-C_p-Winkel in Tabelle 6.11 zusammengefasst. Sämtliche erhaltenen Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}), die Korrekturen der Enthalpien (H_{corr}) sowie die berechneten Enthalpien H sind im Anhang in Abschnitt B.3 in Tabelle B.19 aufgeführt. Wie zu erkennen, weisen alle vier Systeme mit der falschen Verknüpfung positive Bindungsenthalpien auf, d.h., dass bei keinem Komplex die koordinierte *cis*-Form der Azopyridineinheit energetisch stabil ist. Obwohl die CF_3 -Substituenten die Koordination eines axialen Liganden verbessern sollten, wurde beim SalpnCF₃-Komplex **54** mit 18.65 kcal/mol sogar die schlechteste Bindungsenthalpie bestimmt. Insgesamt betrachtet weisen auch alle Systeme relativ lange Ni-N-Bindungslängen auf, was ebenfalls nicht für eine stabile Bindung des Azopyridins spricht. Zudem besitzt der Salpn-Komplex **2** mit 163° einen ungünstigen Ni-N-C_p-Winkel, während dieser bei den anderen Komplexen jeweils dicht an den idealen 180° liegt. Somit konnte auch anhand der DFT-Rechnungen gezeigt werden, dass die Salpn-Systeme durch die falsche Verknüpfung keine geeigneten LD-CISSL-Systeme darstellen.

Tabelle 6.11: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der HS- ($\text{Ni-Azo}_{\text{koord}}$) und LS-Komplexe ($\text{Ni-Azo}_{\text{dekoord}}$) der Skorpion-Systeme mit falscher Verknüpfung Salpn **2**, SalpnCF₃ **54**, SalpntBuCF₃ **55** und SalpnDitBu **56**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ sowie die Bindungsabstände Ni-N und die Ni-N-C_p-Winkel der Komplexe mit koordiniertem Azopyridin aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot, S-Atome in gelb, F-Atome in beige und Nickel-Atome in grün gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidal Struktur Ni-Azo _{koord} (HS)	quadratisch-planare Struktur Ni-Azo _{dekoord} (LS)	$\Delta H_{\text{HS-LS}}$ [kcal/mol]	Abstand Ni-N [Å]	Winkel Ni-N-C _p [°]
		11.60	2.07	163.0
Salpn-Skorpion 2	Salpn-Skorpion 2			
		18.65	2.17	176.4
SalpnCF ₃ -Skorpion 54	SalpnCF ₃ -Skorpion 54			
		7.73	2.08	172.6
SalpntBuCF ₃ -Skorpion 55	SalpntBuCF ₃ -Skorpion 55			
		8.52	2.07	175.0
SalpnDitBu-Skorpion 56	SalpnDitBu-Skorpion 56			

Insgesamt betrachtet weist die hier erhaltene Kristallstruktur des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** darauf hin, dass bei der Synthese eine Umlagerung stattgefunden haben muss, die zu seiner falschen Verknüpfung der Azopyridineinheit mit dem Salicylidien-Grundgerüst geführt hat. Da die Substituenten für die substituierten Salpn-Komplexe **54**, **55** und **56** erst nach diesem entscheidenden Syntheseschritt eingeführt worden sind, zeigen diese Systeme ebenfalls die falsche Verknüpfung. NMR-spektroskopisch lassen sich für alle Systeme Hinweise auf diese falsche Verknüpfung finden, aber es konnte nicht geklärt werden, ob die Systeme ausschließlich in Lösung mit der falschen Verknüpfung vorliegen. Keiner der vier Komplexe **2**, **54**, **55** und **56** zeigte einen LD-CISSL-Effekt, was nun mit der falschen Verknüpfung und zusätzlichen DFT-Rechnungen erklärt werden kann.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Bei der Spinschaltung findet ein Übergang zwischen zwei Spinzuständen eines Systems statt und die damit einhergehenden möglichen elektronischen, magnetischen sowie optischen Änderungen machen solche Systeme für verschiedenste Anwendungsgebiete interessant.^[8–11] Neben dem schon deutlich länger erforschtem Gebiet der Spinschaltung im Festkörper, stellt die Spinschaltung in Lösung einen relativ jungen Forschungsbereich dar.^[14] Und so konnte der in dieser Arbeit ausführlich vorgestellte LD-CISSL-Effekt bisher nur an dem Nickel(II)-Porphyrin-System von HERGES *et al.* erfolgreich nachgewiesen werden.^[19,21,143–148] Das Ziel dieser Arbeit lag somit darin, neue nicht-porphyrinbasierte LD-CISSL-Systeme zu entwickeln. Dabei sollte neben Nickel(II) auch Eisen(II) als Metallion verwendet und so das erste Eisen(II)-LD-CISSL-System erhalten werden. Die erzielten Ergebnisse zu verschiedenen Eisen(II)-Spinschaltsystemen sind in den Kapiteln 4 und 5 vorgestellt und diskutiert worden und sollen im folgenden Abschnitt 7.1 zusammengefasst sowie ein möglicher Ausblick gewährt werden. In Kapitel 6 sind die Ergebnisse zu den schaltbaren Nickel(II)-Salpn-Systemen dargestellt worden und werden hier in Abschnitt 7.2 zusammengefasst sowie die Idee eines neuen Nickel(II)-Zielsystems erläutert.

7.1 Entwicklung neuer Eisen(II)-Komplexe für die Spinschaltung in Lösung

Für ein Eisen(II)-LD-CISSL-System ist im Arbeitskreis TUCZEK der Eisen-Trident-Skorpion-Komplex konzipiert worden, der in Abbildung 7.1 rechts gezeigt ist.^[149] Als photoschaltbare Einheit sollte hier der Azpy-Trident-Ligand **4** dienen und die Koordinationsgeometrie durch einen bidentaten Liganden vervollständigt werden. Für die Entwicklung einer Synthesestrategie, die Evaluation eines geeigneten bidentaten Coliganden und die Untersuchung der Bindungsaffinität zu axialen Liganden sollte zunächst ein analoges CISSL-System entwickelt werden (Abbildung 7.1 links). Hier sollte als tridentater Ligand Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin **3** eingesetzt werden, der sich lediglich durch das Fehlen des Azopyridins vom photoschaltbaren Liganden **4** unterscheidet. Für die Wahl eines geeigneten bidentaten Coliganden sind zusätzlich DFT-Rechnungen durchgeführt worden, um Vorhersagen darüber treffen zu können, ob ein CISSL- bzw. LD-CISSL-Effekt theoretisch möglich ist. Und so ergaben sich die in Abbildung 7.1 unten aufgeführten Liganden 2,2'-Bipyridin (bipy, **7**), Acetylacetonat (acac, **9**), 2,2'-Bisimidazol (bim, **11**), 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (xbim, **13**) und Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (bmik, **15**). Zusätzlich konnte berechnet werden, dass die *fac*-1-Geometrie die energetisch günstigste ist, allerdings im Fall des LD-CISSL-Systems keine intramolekulare Koordination der photoschaltbaren Einheit in dieser

Geometrie möglich ist. Hier kann die intramolekulare Koordination theoretisch nur in der *fac*-2- oder *mer*-Geometrie erfolgen.

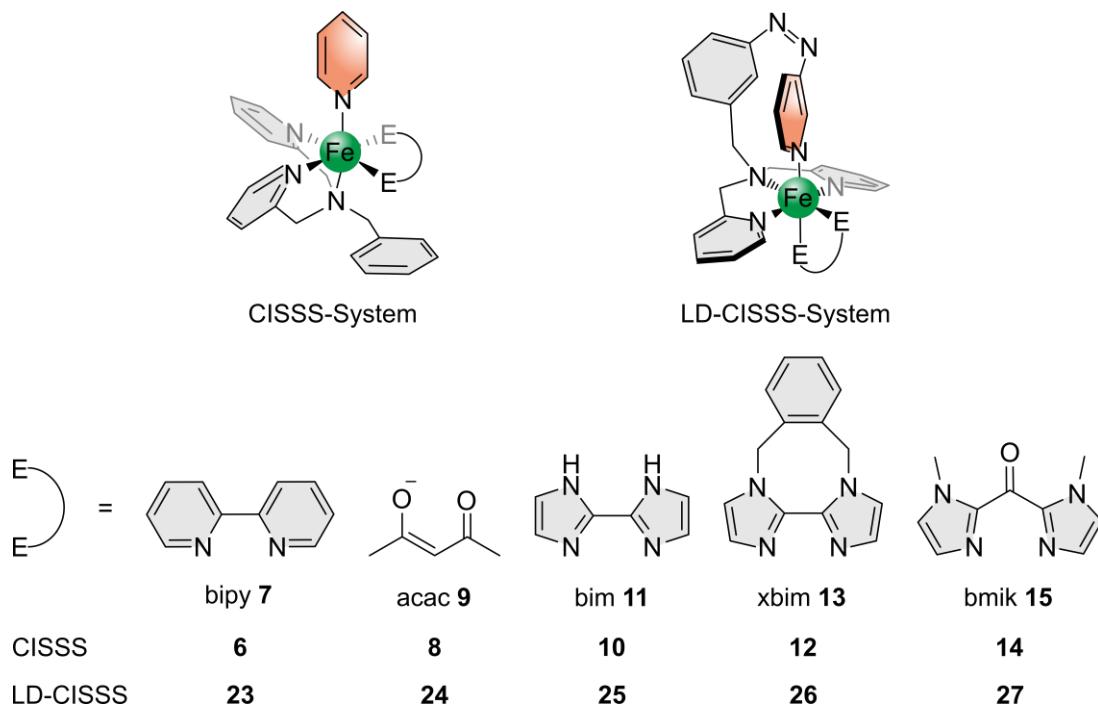


Abbildung 7.1: Gezeigt sind die Eisen(II)-Trident-Skorpion-Komplexe für ein CISSS- (links) bzw. LD-CISSL-System (rechts). Als bidentate Coliganden wurden in dieser Arbeit bipy **7**, acac **9**, bim **11**, xbim **13** sowie bmik **15** verwendet.

Der CISSS-Effekt sollte durch Zugabe von Pyridin als axialen Liganden induziert und mithilfe von UV/Vis- sowie EVANS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen nachgewiesen werden. Bei den EVANS-NMR-Messungen stellte sich im Rahmen dieser Arbeit heraus, dass Sauerstoff in die NMR-Röhrchen gelangt und dies aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs zu verfälschten Ergebnissen führte. Die Probenpräparation konnte erfolgreich so weiterentwickelt werden, dass sauerstofffreie EVANS-NMR-Messungen möglich wurden und reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden konnten. Dies ist für die gesamte Arbeit eine enorm wichtige Erkenntnis gewesen und die Weiterentwicklung der Messung für alle drei Themen notwendig gewesen.

Für das Eisen(II)-CISSS-System ist als erstes 2,2'-Bipyridin (**7**) als bidentater Coligand verwendet worden, um den bipy-Komplex **6** zu generieren. Dieser konnte synthetisch nur mit Chlorid als Gegenion mit einer Ausbeute von 12 % erhalten werden, wobei sich herausstellte, dass die sechste Koordinationsstelle durch ein Chlorid besetzt ist. Dieses koordiniert so stark, dass Pyridin nicht binden und somit keine Spinschaltung in Lösung nachgewiesen werden konnte. Als Nächstes ist Acetylacetonat (**9**) als geladener Ligand eingesetzt worden, um das CISSS-Zielsystem **8** mit nur einem Gegenion zu entwickeln. Allerdings konnte der Komplex im Rahmen der

vorliegenden Arbeit ausgehend von verschiedenen Eisen(II)salzen nicht erhalten und somit keine Untersuchungen hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung durchgeführt werden. Anschließend sind mit 2,2'-Bisimidazol (bim, **11**) und 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol (xbim, **13**) zwei Bisimidazolliganden verwendet worden, die bereits bei SCO-Komplexen von HAUSER *et al.* verwendet wurden und sich so eine synthetisch leichtere Zugänglichkeit erhofft wurde.^[183] Tatsächlich konnte der bim-Komplex **10** sowohl mit PF_6^- als Gegenion mit einer Ausbeute von 22 % als auch mit BPh_4^- als Gegenion mit einer Ausbeute von 31 % erhalten und mittels der UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Spektroskopie hinsichtlich des CISSS-Effekts untersucht werden. In Dichlormethan lagen die Komplexe erwartungsgemäß paramagnetisch vor und es konnten Werte für μ_{eff} von 4.81 ± 0.02 B.M. (PF_6^- -Komplex) sowie 4.65 ± 0.02 B.M. (BPh_4^- -Komplex) bestimmt werden, die sehr gut zu Eisen(II)-HS-Komplexen passen. In Pyridin hätten diese Werte diamagnetischer werden müssen, da sich durch Koordination des Pyridins im Fall eines CISSS-Effekts der LS-Komplex hätte bilden sollen. In beiden Fällen sind die Werte allerdings unrealistisch größer geworden und auch die UV/Vis-Spektren zeigten zu starke Veränderungen verglichen mit den Spektren in Dichlormethan. Mit den Erkenntnissen, die beim bmik-Komplex **14** gewonnen wurden (siehe unten), ist rückblickend davon ausgegangen worden, dass die bim-Komplexe **10** wohlmöglich ebenfalls in Pyridin zerfallen. Für den xbim-Komplex **12**, der mit BPh_4^- als Gegenion mit einer Ausbeute von 45 % erhalten wurde, konnte ein ähnliches Verhalten beobachtet werden. In DCM konnte ein Wert für das magnetische Moment von 5.43 ± 0.02 B.M. ermittelt werden, welcher anschließend in Pyridin ebenfalls unrealistisch größer geworden ist. Auch hier ist vermutet worden, dass der Komplex in Pyridin zerfällt. Abschließend ist Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton (**15**) als bidentater Coligand eingesetzt und der bmik-Komplex **14** mit ClO_4^- als Gegenion mit einer Ausbeute von 52 % synthetisiert worden. Es wurde ebenfalls versucht, den analogen Zink(II)-Komplex zu generieren, um die Koordination der Liganden NMR-spektroskopisch nachweisen zu können; allerdings konnte dieser nicht rein erhalten werden. Der Eisen(II)-bmik-Komplex **14** wurde schließlich hinsichtlich eines CISSS-Effekts untersucht und dabei konnte zunächst in Dichlormethan ein Wert für μ_{eff} von 5.22 ± 0.02 B.M. bestimmt werden, was ebenfalls sehr gut zu Eisen(II)-HS-Systemen passt. In Pyridin konnte mit 3.44 ± 0.02 B.M. zum ersten Mal in dieser Arbeit ein leicht diamagnetischer Wert erhalten werden. Eine durchgeführte EVANS-NMR-Pyridintitration ergab, dass der bmik-Komplex **14** bis zu 10 000 zugegebenen Äquivalenten Pyridin diamagnetischer wird und als kleinster Wert 3.30 ± 0.02 B.M. ermittelt werden konnte. Größere Mengen Pyridin führten dazu, dass die Probe paramagnetischer wurde und wie bei den Systemen zuvor teilweise sehr unrealistische Werte des magnetischen Moments erhalten wurden (Abbildung 7.2 links).

Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung mittels einer Pyridintitration zeigte ebenfalls, dass sich die Banden bis 10 000 Äquivalenten Pyridin, wie für den oktaedrischen Komplex erwartet, verändern. Bei weiterer Zugabe von Pyridin veränderte sich das Spektrum so stark, dass von einer Zersetzung des Komplexes **14** ausgegangen werden musste (Abbildung 7.2 rechts). Da dies erst beim bmik-System **14** festgestellt wurde, ist erst rückblickend auch bei den bim- **10** sowie xbim-Komplexen **12** dieselbe Vermutung aufgekommen.

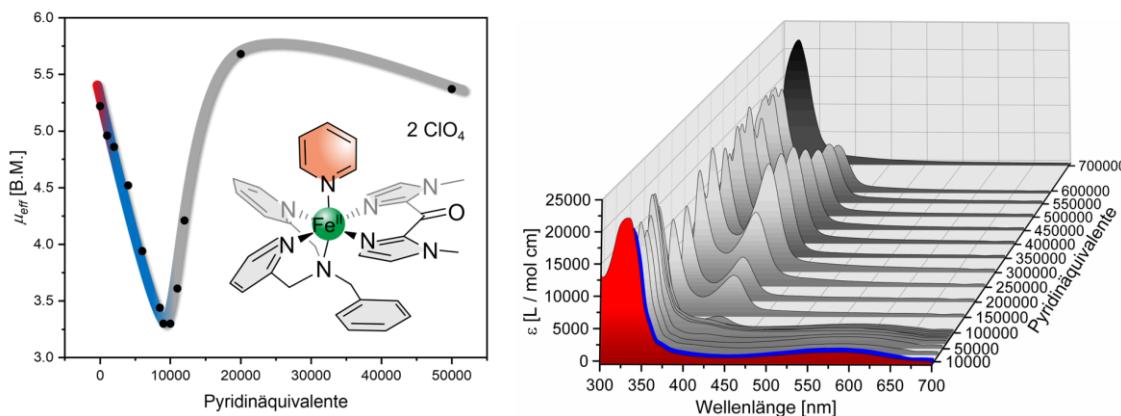


Abbildung 7.2: Zusammenfassung der Ergebnisse des bmik-CISSL-Komplexes **14**: Links sind die erhaltenen Werte des magnetischen Moments des EVANS-NMR-Titrationsexperiments zu sehen. Die Grafik rechts zeigt die erhaltenen Spektren der UV/Vis-Pyridintitration.

Für die Entwicklung eines LD-CISSL-Systems konnte zunächst der neue photoschaltbare Ligand Azpy-Trident **4** mittels einer sechsstufigen Syntheseroute erfolgreich hergestellt und eine reversible Schaltbarkeit mittels der UV/Vis- sowie NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Parallel zu den Arbeiten an den bipy- **6** und acac-CISSL-Systemen **8**, sind auch die analogen LD-CISSL-Komplexe **23** und **24** versucht worden herzustellen. Dabei konnte der bipy-LD-CISSL-Komplex **23** nicht erhalten werden, während der acac-Komplex **24** mit einer Ausbeute von 16 % synthetisiert wurde. Die UV/Vis- sowie EVANS-NMR-Belichtungsexperimente deuteten allerdings darauf hin, dass der acac-Komplex **24** bei der Belichtung kaputt geht; bewiesen werden konnte dies aber nicht. Abschließend ist der bmik-LD-CISSL-Komplex **27** mit einer Ausbeute von 31 % generiert und hinsichtlich des LD-CISSL-Effekts untersucht worden. UV/Vis-spektroskopisch konnte erfolgreich die reversible Schaltbarkeit zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer nachgewiesen werden, sodass gesagt werden kann, dass die Koordination des Azpy-Trident-Liganden **4** keine Auswirkungen auf das Schaltverhalten hat. Zusätzlich konnte ein LD-CISSL-Effekt mithilfe eines EVANS-NMR-Belichtungsexperiments nachgewiesen werden, wobei zwischen Werten des magnetischen Moments von 3.92 ± 0.02 B.M. und 4.87 ± 0.02 B.M. geschaltet werden konnte. Dabei zeigte sich, dass der Eisen(II)-bmik-Komplex **27** keinen intra-, sondern einen intermolekularen LD-CISSL-Effekt aufweist, was mithilfe von konzentrationsabhängigen EVANS-NMR-Messungen bestätigt werden konnte (Abbildung 7.3).

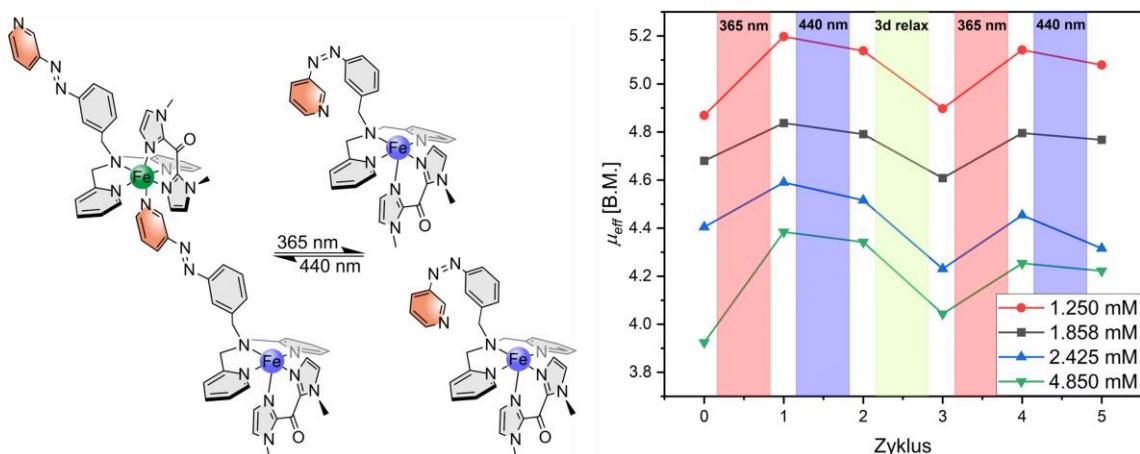


Abbildung 7.3: Gezeigt ist der intermolekulare LD-CISSL-Effekt des Eisen(II)-bmik-Systems **27** (links) sowie die zugehörige konzentrationsabhängige EVANS-NMR-Messung (rechts).

Insgesamt betrachtet konnte mit den bmik-Systemen **14** und **27** erfolgreich ein CISSS- sowie LD-CISSL-Effekt nachgewiesen werden und somit das erste nicht-porphyrinbasierte Eisen(II)-LD-CISSL-System entwickelt und erfolgreich publiziert werden.^[196] Es zeigte sich in dieser Arbeit allerdings auch, dass das zugrundeliegende Design der Eisen-Trident-Skorpion-Komplexe zwei grundlegende Probleme mit sich brachte. Zum einen stand die Bildung eines solchen Trident-/Bident-Komplexes in Konkurrenz zur Bildung des homoleptischen Komplexes, bestehend aus nur bidentatem Ligand. Zum anderen schien die intermolekulare Bindung der photoschaltbaren Einheit gegenüber der intramolekularen Koordination begünstigt zu sein. Für ein zukünftiges Eisen(II)-LD-CISSL-System wäre es folglich sinnvoll, ein Ligandendesign zu konzipieren, bei dem zwischen einem penta- und hexadentaten Liganden geschaltet werden kann und dabei die intramolekulare Koordination begünstigt wird. Inspiriert von dem literaturbekannten, modifizierten N4Py-Liganden von LEONIE FITSCHEN könnte ein solcher Ligand wie in Abbildung 7.4 gezeigt aussehen.^[202,218,224] Ein Azopyridin könnte auch hier als photoschaltbare Einheit dienen und über eine aliphatische Verbrückung an den modifizierten N4Py-Liganden gebunden sein. Als Verbrückung sind ebenso eine Etherfunktion oder Arylgruppe denkbar; hierzu könnten quantenchemische Berechnungen für die Evaluation einer geeigneten Verbrückung genutzt werden.

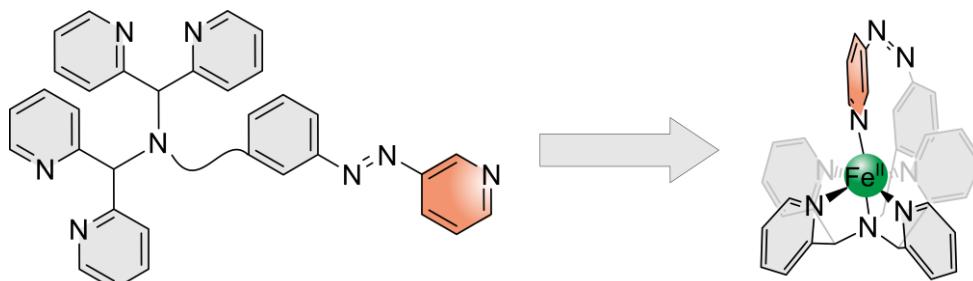


Abbildung 7.4: Idee eines neuen Eisen(II)-LD-CISSL-Systems: Ein modifizierter N4Py-Ligand könnte als penta-/hexadentater Ligand genutzt werden, um den rechts gezeigten Komplex zu erhalten.^[202,218,224]

7.2 Entwicklung neuer Nickel(II)-Komplexe für die Spinschaltung in Lösung

Der in Abbildung 7.5 gezeigte Salpn-Skorpion-Komplex **2** wurde im Arbeitskreis TUCZEK konzipiert und HANNAH BRANDENBURG konnte eine 13-stufige Syntheseroute entwickeln sowie erste Untersuchungen hinsichtlich der Spinschaltung in Lösung durchführen.^[149,168] In Zusammenarbeit mit TAMMY BIALAS-RAPP und LEONIE FITSCHEN sollten die Synthesen des Salpn-Komplexes **2** reproduziert und die Untersuchungen bezüglich eines LD-CISSL-Effekts wiederholt werden.

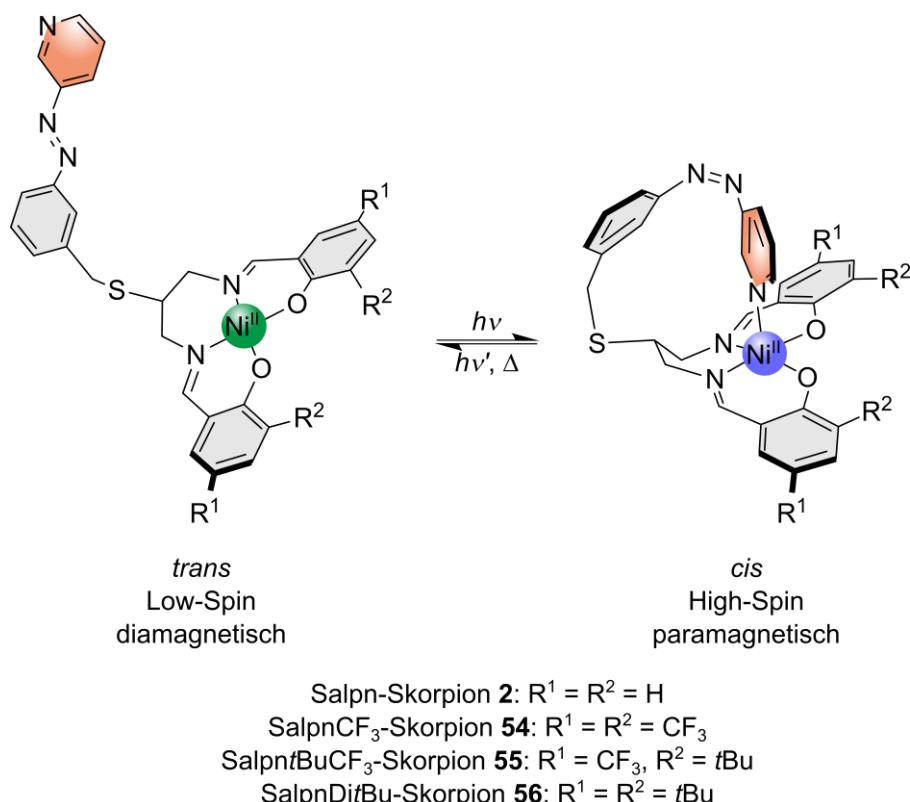


Abbildung 7.5: Gezeigt sind die Ziel-Systeme Salpn-Skorpion **2**, SalpnCF₃-Skorpion **54**, Salpn*t*BuCF₃-Skorpion **55** sowie Salpn*Dit*Bu-Skorpion **56** und das Prinzip des LD-CISSL-Effekts.

In der vorliegenden Arbeit konnte die Syntheseroute nicht nur reproduziert, sondern auch in mehreren Reaktionsschritten optimiert werden. Mittels eines UV/Vis-spektroskopischen Belichtungsexperiments konnte gezeigt werden, dass sich die Azopyridineinheit auch nach Koordination reversibel zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer schalten lässt. Allerdings zeigte sich bei EVANS-NMR-Messungen, dass der Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex **2** keinen LD-CISSL-Effekt aufweist. Die Koordination von Pyridin konnte hingegen eine Spinzustandsänderung hervorrufen und somit ein CISSL-Effekt nachgewiesen werden. Da vermutet worden ist, dass die Bindungsaffinität im Salpn-Skorpion-System **2** zu axialen Liganden zu schwach ist, sollte diese durch Einführung von Substituenten erhöht werden. Dabei sind die in Abbildung 7.5 gezeigten

Systeme SalpnCF₃-Skorpion **54**, SalpntBuCF₃-Skorpion **55** sowie SalpnDitBu-Skorpion **56** mithilfe von quantenchemischen Berechnungen und auf Grundlage der von HANNAH BRANDENBURG untersuchten analogen Salpn-CISSL-Systeme evaluiert worden.^[135,149] Die entsprechenden neuen substituierten Liganden SalpnCF₃ **70**, SalpntBuCF₃ **72** sowie SalpnDitBu **75** konnten synthetisiert und erfolgreich hinsichtlich ihrer Photoschaltbarkeit mittels UV/Vis- als auch ¹H-NMR-Belichtungsexperimenten untersucht werden. Durch Komplexierung konnten die Komplexe **54**, **55** und **56** generiert und auch hier mittels der UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden, dass zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer geschaltet werden kann. Während auch bei den neuen Salpn-Systemen **54**, **55** und **56** mithilfe der EVANS-NMR-Spektroskopie zwar erfolgreich ein CISSL-Effekt nachgewiesen werden konnte, zeigten auch diese Komplexe keinen LD-CISSL-Effekt.

Vom Salpn-Skorpion-Komplex **2** konnte schließlich eine Kristallstruktur erhalten werden, die offenbarte, dass die in Abbildung 7.6 gezeigte *falsche Verknüpfung* des Grundgerüsts mit der Azopyridineinheit vorliegt. Hierbei bindet die Azopyridineinheit mit der Thioetherfunktion über eine weitere Methylgruppe an ein Salen-Grundgerüst.

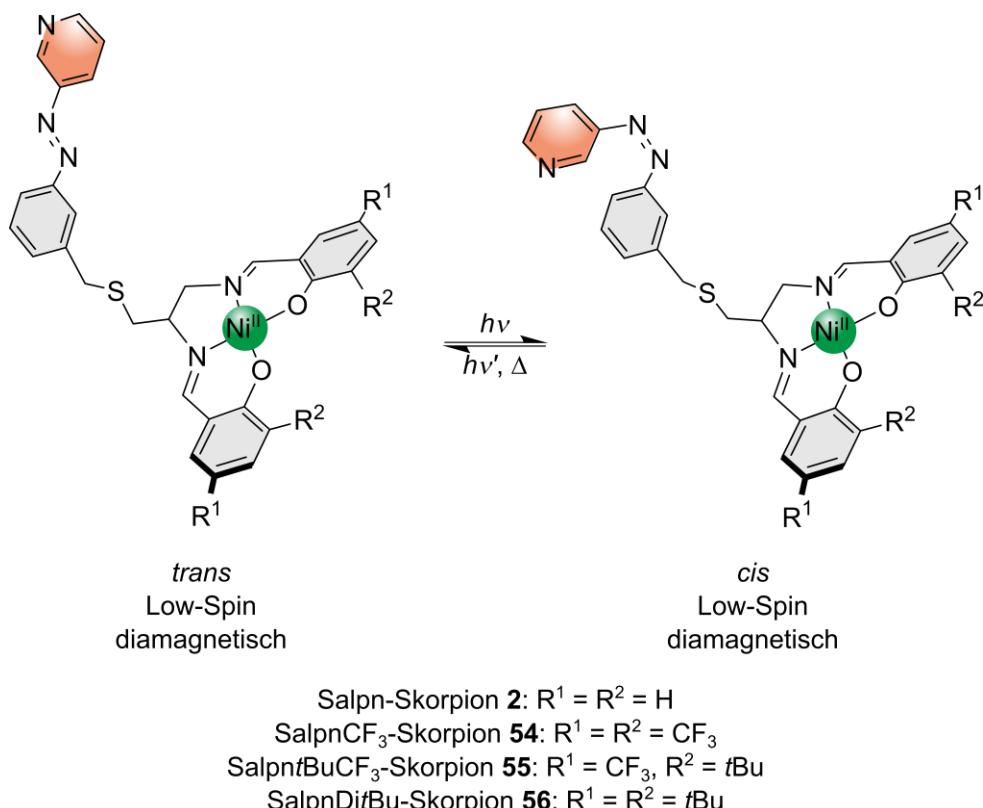


Abbildung 7.6: Gezeigt ist die falsche Verknüpfung der Systeme Salpn-Skorpion **2**, SalpnCF₃-Skorpion **54**, SalpntBuCF₃-Skorpion **55** sowie SalpnDitBu-Skorpion **56**. Durch Belichtung lässt sich reversibel zwischen den *trans*- sowie *cis*-Isomeren schalten, aber kein LD-CISSL-Effekt erhalten.

Es konnte ein Mechanismus für eine Umlagerung bei der Verknüpfungsreaktion postuliert werden und rückblickend in den NMR-Spektren der Boc-geschützten Verknüpfung **48**, dem entschützten Diamin **49**, den Liganden **5**, **70**, **72** und **75** sowie den Komplexen **2**, **54**, **55** und **56** Hinweise auf diese falsche Verknüpfung gefunden werden. Da jede dieser Verbindungen auch *cis-/trans*-Isomere aufweist, was generell zu zusätzlichen Signalen in den NMR-Spektren führt und aufgrund der gleichen Summenformel sowie Molekülmasse der jeweils richtigen und falschen Verknüpfung keine weitere Analytik diese Verknüpfung hätte anzeigen können, ist diese vor der Kristallstruktur schlachtweg nicht in Betracht gezogen worden. Da sich Signale allerdings teils sehr stark in den NMR-Spektren überlagern, konnte generell für keines dieser Systeme mit absoluter Sicherheit gesagt werden, ob sie ausschließlich mit dieser falschen Verknüpfung vorliegen oder eventuell eine Mischung aus der richtigen und falschen Verknüpfung erhalten wurde. Durch die Länge der Verbrückung und der größeren Beweglichkeit des Azoschaltarms ist die Koordination des *cis*-Isomers bei der falschen Verknüpfung scheinbar bei allen Systemen erschwert, wodurch kein LD-CISSL-Effekt nachweisbar gewesen ist. Das konnte auch mithilfe von DFT-Rechnungen bestätigt werden, die für alle Komplexe ergeben haben, dass der Azoschaltarm in der *cis*-Form dekoordiniert vorliegt, wie es in Abbildung 7.6 rechts gezeigt ist. Die stattfindende Umlagerungsreaktion macht die Salpn-Systeme somit ungeeignet für LD-CISSL-Komplexe. Da bereits von HANNAH BRANDENBURG sowie von uns unzählige Syntheseversuche für die Darstellung dieser Systeme unternommen worden sind, ist eine erfolgreiche Anpassung der Syntheseroute für die richtige Verknüpfung eher unwahrscheinlich. Für ein neues Nickel(II)-LD-CISSL-System wäre es stattdessen sinnvoller, ein neues Liganden-Design zu konzipieren. Da in der vorliegenden Arbeit bereits mit dem literaturbekannten Nickel(II)-Cyclam gearbeitet worden ist, entwickelte sich die Idee, an einen solchen Cyclam-Liganden ein Azopyridin zu binden.^[197–201] Wie in Abbildung 7.7 zu sehen, könnte die Azopyridin-Einheit über eine Methylgruppe mit dem Cyclam verknüpft sein; erste DFT-Rechnungen ergaben für den rechts gezeigten Komplex eine negative Bindungsenthalpie von -3.46 kcal/mol. Aber auch andere Verknüpfungsarten wären denkbar und könnten zukünftig noch mit quantenchemischen Berechnungen evaluiert werden.

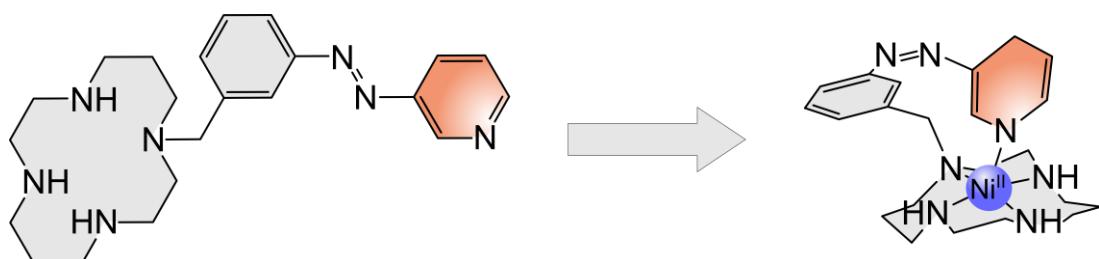


Abbildung 7.7: Idee eines neuen Nickel(II)-LD-CISSL-Systems: Ein Cyclam-Ligand könnte mit einem Azopyridin substituiert werden, um den rechts gezeigten Komplex zu erhalten.^[197–201]

8 Experimenteller Teil

8.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

Die Synthesen wurden, sofern nicht anders vermerkt, unter Luftatmosphäre durchgeführt. Sauerstoff- oder wasserempfindliche Synthesen wurden unter Schlenk-Bedingungen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Empfindliche Substanzen wurden in der Glovebox Labmaster 130 der Firma Braun in einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre aufbewahrt. Die Entfernung von Lösungsmitteln erfolgte am Rotationsverdampfer bei 45 °C und angemessenem Druck oder an der Schlenklinie im Hochvakuum.

8.2 Verwendete Lösungsmittel und Chemikalien

Die eingesetzten Chemikalien wurden in handelsüblicher Qualität und ohne weitere Aufreinigung verwendet und von den Anbietern Sigma-Aldrich, abcr, Acros, Fluka, Merck und TCI bezogen. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen. Für EVANS-NMR-Messungen wurden diese vor der Verwendung mittels der Freeze-Pump-Thaw-Technik entgast und über Molsieb (3 Å) getrocknet, bevor sie unter Stickstoffatmosphäre gelagert wurden. Für Synthesen unter Schutzgas wurden die verwendeten Lösungsmittel über den folgenden Trocknungsmitteln destilliert:

- Acetonitril über Calciumsulfat
- Dichlormethan über Calciumhydrid
- Diethylether über Lithiumaluminiumhydrid
- Ethanol über Natrium
- Methanol über Magnesium
- Pyridin über Kaliumhydroxid
- Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- Toluol über Calciumhydrid

8.3 Geräte und Methoden

8.3.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln bei 300 K auf einem Bruker Avance 400 Pulse Fourier Transform Spektrometer, ausgestattet mit einem Kryo-Probenkopf Prodigy BBO400S1 BB-H&F-D-05-Z, bei einer ^1H -Frequenz von 400.1 MHz und einer ^{13}C -Frequenz von 100.6 MHz aufgenommen. Die Referenzierung wurde unter Verwendung des Lösungsmittelrückstandssignals durchgeführt (Benzol-d₆: $\delta(^1\text{H}) = 7.16 \text{ ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 128.1 \text{ ppm}$; CDCl₃: $\delta(^1\text{H}) = 7.26 \text{ ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 77.16 \text{ ppm}$; CD₂Cl₂: $\delta(^1\text{H}) = 5.32 \text{ ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 54.00 \text{ ppm}$; DMSO-d₆: $\delta(^1\text{H}) = 2.50 \text{ ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 39.52 \text{ ppm}$; Pyridin-d₅: $\delta(^1\text{H}) = 8.74 \text{ ppm}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 150.4 \text{ ppm}$). Signale wurden mit Hilfe von DEPT-135 und zweidimensionalen Korrelationsspektren (^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HSQC, ^1H , ^{13}C -HMBC) zugeordnet. Signalmultiplizitäten werden als s (Singulett), d (Dublett), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplet), td (Triplet vom Dublett), qui (Quintett), m (Multiplett) und br (breit) abgekürzt. Für Schaltexperimente wurden Lichtquellen von Sahlmann Photochemistry Solutions (365 nm (5400 mW) und 440 nm (4800 mW)) verwendet. Für EVANS-NMR-Messungen wurde für die Referenz-Kapillare eine herkömmliche lange Glas-Pasteurpipette verwendet. Diese ist unten zugeschmolzen und in der Glovebox Labmaster 130 der Firma Braun unter Argonatmosphäre mit der Referenz gefüllt worden. Anschließend ist die obere Öffnung der Pasteurpipette mit einem Septum und Parafilm verschlossen worden. Außerhalb der Glovebox ist die Pasteurpipette ca. 1 cm oberhalb des Referenzfüllstands luftdicht verschmolzen worden.

8.3.2 UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Experimente in Lösung wurden mit einem Cary5000 Spektrometer in Transmissionsgeometrie im Bereich von 200 - 800 nm durchgeführt. Dafür wurden Quarzküvetten mit einem Durchmesser von 1 cm verwendet. Für Schaltexperimente wurden Lichtquellen von Sahlmann Photochemistry Solutions (440 nm (4800 mW)) und von Thorlabs (324 nm (50 mW)) verwendet.

8.3.3 Schwingungsspektroskopie

Infrarotspektren wurden mit einem ALPHA P Spektrometer mit einem Platinum-Diamant-ATR-Probenmodul von der Firma Bruker in einem Messbereich von 400 bis 4000 cm^{-1} mit einer Auflösung von 1.5 cm^{-1} aufgenommen. Signalintensitäten sind mit s (stark), m (mittel), w (schwach) und br (breit) gekennzeichnet.

8.3.4 Massenspektrometrie

Elektronenstoß-Ionisations-Massenspektren (EI) wurden auf einem JEOL AccuTOF GCv 4G Spektrometer aufgezeichnet. Hochauflösende Electrospray-Ionisations-Massenspektren (HR-ESI) wurden mit einem Q Exactive Plus der Firma Thermo Fisher Scientific gemessen. Sofern nicht anders angegeben, wurde der EI⁺-bzw. ESI⁺-Modus (*positive ion mode*) verwendet.

8.3.5 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden an einem CHNS-O-Elementaranalysator Euro Vector EuroEA3000 der Firma EuroVector sowie an einem vario MICRO cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Sauerstoffempfindliche Proben wurden zuvor in der Glovebox in einem Zinntöpfchen präpariert. Der Halogenidanteil von Chlorid, Bromid und Iodid wurde durch Titration mit Silbernitrat mithilfe des Potentiographs E536 der Firma METROHM GmbH&Co. KG mit ionenselektiven Elektroden bestimmt.

8.3.6 Chromatographie

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

- Kaliumpermanganatlösung: 5 g KMnO₄, 33 g K₂CO₃, 500 mg NaOH, 500 mL H₂O
- 0.1 %-ige Ninhydrinlösung in *iso*-Propanol

Für die manuelle säulenchromatographische Aufreinigung wurde Kieselgel der Firma Merck mit einer Partikelgröße von 0.040 - 0.063 mm verwendet. Flash-Säulenchromatographie wurde auf einer IsoleraTM One durchgeführt. Die Detektion der einzelnen Komponenten erfolgte mittels eines UV-Detektors ($\lambda = 200$ - 400 nm). Das Rohprodukt wurde bei geeigneter Löslichkeit direkt gelöst auf die Säule gegeben. Bei einer geringen Löslichkeit wurde das Rohprodukt zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, auf Kieselgel (Korngröße 0.040 - 0.063 mm) gezogen und als Vorsäule auf die entsprechende Säule gesteckt. Als Säulen wurden vorgepackte SNAP Ultra Kartuschen von Biotage mit sphärischem Kieselgel (HP-Sphere) in den Größen 10 g, 25 g, 50 g oder 100 g verwendet.

8.3.7 Einkristallstrukturanalyse

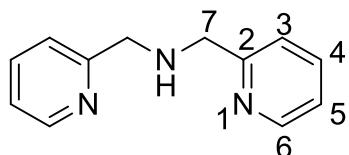
Die Aufnahme von Einkristallstrukturdaten erfolgte bei 100 K unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) mit einem XtaLAB Synergy Dualflex HyPix Diffraktometer. Die Struktur wurde mit SHELXT^[225] und unter Verwendung von OLEX2^[226] als grafische Oberfläche gelöst. Das Modell wurde mit der Version 2016/6 von SHELXL 2016/6^[225] unter Verwendung der Minimierung der kleinsten Quadrate verfeinert. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anistrop verfeinert. Alle C-H-Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie positioniert und isotrop mit $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$ durch ein Reitermodell verfeinert. Weitere Spezifikationen zu den entsprechenden Kristallstrukturen sind im kristallographischen Anhang D detailliert angegeben. Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm Diamond.^[227]

8.3.8 Dichtefunktionaltheoretische Rechnungen

Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Geometrieeoptimierungen wurden die Strukturen zuerst mit dem UFF Kraftfeld^[153] von Avogadro^[154] und danach mit der semiempirischen Methode PM7,^[155] die in MOPAC2016^[156] implementiert ist, voroptimiert. Anschließend wurde das Programm ORCA der Versionen 4.1.0 bzw. 4.2.1 genutzt.^[157,158] Es wurden das B3LYP-Funktional^[159] und der Basissatz def2-SVP^[160], der Hilfsbasissatz def2/J^[159,161], das Dispersionskorrektur-Schema mit Becke-Johnson-Dämpfung D3BJ^[162,163] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet. Für alle in dieser Arbeit durchgeführten Single-Point-Energie-Berechnungen wurde ebenfalls das Programm ORCA der Versionen 4.1.0 bzw. 4.2.1 genutzt.^[157,158] Es wurden das B3LYP-Funktional^[159], der Basissatz def2-QZVP^[160], der Hilfsbasissatz def2/J^[159,161] und die RIJCOSX-Näherung^[164] verwendet.

8.4 Ligandensynthesen

8.4.1 Synthese von Bis(2-pyridylmethyl)amin (18)^[169]



Zu einer Lösung von 2-Picolylamin (3.03 g, 28.0 mmol, 2.89 mL) in 10 mL Methanol wurde bei 0 °C eine Lösung von Pyridin-2-carboxyaldehyd (3.00 g, 28.0 mmol, 2.66 mL) in 10 mL Methanol gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz 1 h bei RT rührte, wurde bei 0 °C mit Natriumborhydrid versetzt (1.06 g, 28.0 mmol). Anschließend rührte die Lösung für 20 h bei RT, bevor sie auf 50 mL Eiswasser gegeben wurde. Es wurde durch Zugabe von konz. Salzsäure ein pH-Wert von 4 eingestellt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene orangene Rückstand wurde in 15 mL dest. Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan (7 x 20 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde zunächst mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung versetzt, bis sich ein pH-Wert von 10 einstellte und anschließend mit Dichlormethan (3 x 25 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wodurch eine klare orangene Flüssigkeit von Bis(2-pyridylmethyl)amin erhalten wurde.

Ausbeute: 3.78 g (18.97 mmol, 68 %)

Summenformel: C₁₂H₁₃N₃

Molmasse: 199.25 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₃N₃: C, 72.33; H, 6.58; N, 21.09; gefunden: C, 70.00; H, 6.07; N, 20.11.

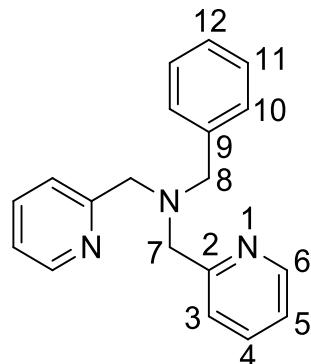
IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3305 (w, br), 3054 (w), 3009 (w), 2920 (w, br), 2832 (w, br), 2368 (w), 2323 (w), 2278 (w), 1590 (s), 1570 (s), 1474 (s), 1431 (s), 1360 (m), 1301 (m), 1147 (m), 1047 (m), 847 (m), 757 (s), 629 (m).

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 8.54 (ddd, ³J_{H-6, H-5} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.8 Hz, ⁵J_{H-6, H-3} = 0.9 Hz, 2 H, H-6), 7.62 (td, ³J_{H-4, H-3} = 7.7 Hz, ³J_{H-4, H-5} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.8 Hz, 2 H, H-4), 7.34 (dt, ³J_{H-3, H-4} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-3, H-5} = 1.1 Hz, ⁵J_{H-3, H-6} = 1.1 Hz, 2 H, H-3), 7.14 (ddd, ³J_{H-5, H-4} = 7.5 Hz, ³J_{H-5, H-6} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-5, H-3} = 1.2 Hz, 2 H, H-5), 3.99 (s, 4 H, H-7), 3.62 (s, 1 H, NH) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 159.1 (Cq, 2 C, C-2), 149.4 (CH, 2 C, C-6), 136.6 (CH, 2 C, C-4), 122.5 (CH, 2 C, C-3), 122.2 (CH, 2 C, C-5), 54.6 (CH₂, 2 C, C-7) ppm.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₄N₃ [M+H]⁺: 200.11822, 201.12158, 202.12493, gefunden: 200.11799, 201.12114, 202.12456.

8.4.2 Synthese von Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (3)^[169]



Eine Lösung von Bis(2-pyridylmethyl)amin (2.94 g, 14.8 mmol) und Triethylamin (1.50 g, 14.8 mmol, 2.05 mL) in 55 mL THF wurde zu einer Lösung von Benzylbromid (2.53 g, 14.8 mmol, 1.76 mL) in 55 mL THF gegeben. Nachdem für 4 d bei RT gerührt wurde, wurde der entstandene farblose Niederschlag abfiltriert, mit THF gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM/MeOH 10:1) aufgereinigt, sodass Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin als braunes Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 2.44 g (8.43 mmol, 57 %)

Summenformel: C₁₉H₁₉N₃

Molmasse: 289.37 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₉H₁₉N₃: C, 78.86; H, 6.62; N, 14.52; gefunden: C, 74.54; H, 6.22; N, 15.09.

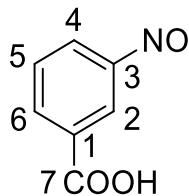
IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3062 (w), 3009 (w), 2924 (w), 2817 (w, br), 2368 (w), 1680 (w), 1646 (w), 1588 (s), 1568 (s), 1474 (s), 1433 (s), 1366 (m), 1313 (w), 1125 (m), 1045 (m), 992 (m), 759 (s), 700 (s), 621 (m).

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 8.44 (ddd, ³J_{H-6, H-5} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.8 Hz, ⁵J_{H-6, H-3} = 1.0 Hz, 2 H, H-6), 7.57 (dd, ³J_{H-4, H-3} = 7.4 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.8 Hz, 2 H, H-4), 7.52 (dt, ³J_{H-3, H-4} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-3, H-5} = 1.3 Hz, ⁵J_{H-3, H-6} = 1.3 Hz, 2 H, H-3), 7.34 (dd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.4 Hz, 2 H, H-10), 7.24 (t, ³J_{H-11, H-12} = 7.4 Hz, 2 H, H-11), 7.16 (d, ³J_{H-12, H-11} = 7.3 Hz, 1 H, H-12), 7.06 (ddd, ³J_{H-5, H-4} = 7.3 Hz, ³J_{H-5, H-6} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-5, H-3} = 1.4 Hz, 2 H, H-5), 3.74 (s, 4 H, H-7), 3.62 (s, 2 H, H-8) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 158.8 (Cq, 2 C, C-2), 147.9 (CH, 2 C, C-6), 137.9 (Cq, 1 C, C-9), 135.4 (CH, 2 C, C-4), 127.8 (CH, 2 C, C-10), 127.3 (CH, 2 C, C-11), 126.0 (CH, 1 C, C-12), 121.7 (CH, 2 C, C-3), 120.9 (CH, 2 C, C-5), 59.0 (CH₂, 2 C, C-7), 57.5 (CH₂, 1 C, C-8) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für C₁₉H₂₀N₃ [M+H]⁺: 290.16517, 291.16853, 292.17188, 293.17524, gefunden: 290.16500, 291.16825, 292.17153, 293.17484.

8.4.3 Synthese von 3-Nitrosobenzoësäure (30)^[192]



Zu einer Suspension von 3-Aminobenzoësäure (10.29 g, 75.0 mmol) in 110 mL DCM wurde eine Lösung von Oxone® (95.29 g, 155.0 mmol) in 500 mL dest. Wasser zugegeben. Nachdem der Reaktionsansatz 4.5 h bei RT rührte, wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein hellgelber Feststoff von 3-Nitrosobenzoësäure erhalten.

Ausbeute: 10.48 g (69.3 mmol, 92 %)

Summenformel: C₇H₅NO₃

Molmasse: 151.12 g/mol

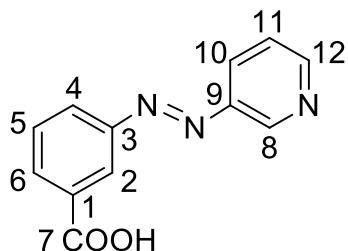
Elementaranalyse berechnet für C₇H₅NO₃: C, 55.63; H, 3.33; N, 9.27; gefunden: C, 55.25; H, 3.52; N, 9.21.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3087 (w), 2828 (w, br), 2673 (w), 2566 (w, br), 1682 (s, C=O-Val.), 1582 (m), 1452 (m), 1421 (m), 1309 (m), 1249 (s), 923 (m), 755 (s), 684 (s), 668 (s).

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 8.41-8.35 (m, 1 H, H-6), 8.34 (dd, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.6 Hz, ⁴J_{H-2, H-6} = 1.6 Hz, 1 H, H-2), 8.15 (ddd, ³J_{H-4, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.2 Hz, 1 H, H-4), 7.86 (t, ³J_{H-5, H-4} = 7.8 Hz, ³J_{H-5, H-6} = 7.8 Hz, 1 H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 166.1 (Cq, 1 C, C-7), 165.2 (Cq, 1 C, C-1), 136.2 (CH, 1 C, C-6), 132.5 (Cq, 1 C, C-3), 130.5 (CH, 1 C, C-5), 124.2 (CH, 1 C, C-4), 121.0 (CH, 1 C, C-2) ppm.

8.4.4 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoësäure (32)^[193]



3-Nitrosobenzoësäure (10.26 g, 67.9 mmol) wurde bei 40 °C in 280 mL Pyridin gelöst. 3-Aminopyridin (6.39 g, 67.9 mmol) wurde in 60 mL Pyridin gelöst und mit einer 25 %-igen wässrigen TMAH-Lösung (90 mL) versetzt. Nachdem bei 80 °C 3-Nitrosobenzoësäure zugetropft wurde, rührte der Ansatz zunächst für 4.5 h bei 120 °C und anschließend 18 h bei RT. Durch Zugabe von konz. Salzsäure wurde ein pH-Wert von 3-4 eingestellt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit dest. Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein orangener Feststoff von 3-(3-Pyridylazo)benzoësäure erhalten.

Ausbeute: 14.32 g (63.0 mmol, 93 %)

Summenformel: C₁₂H₉N₃O₂

Molmasse: 227.22 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₉N₂O₂: C, 63.43; H, 3.99; N, 18.49; gefunden: C, 62.61; H, 4.19; N, 17.85.

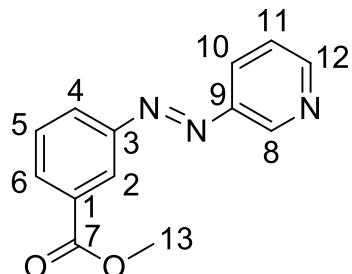
IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2432 (br), 1695 (s, C=O-Val.), 1601 (m), 1425 (m), 1294 (s), 1272 (s), 1147 (m), 1039 (m), 819 (s), 759 (s), 692 (s), 678 (s), 639 (s).

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 13.30 (s, 1 H, OH), 9.16 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, ⁵J_{H-8, H-11} = 0.7 Hz, 1 H, H-8), 8.77 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.41 – 8.39 (m, 1 H, H-2), 8.22 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 8.19 – 8.13 (m, 2 H, H-4, H-6), 7.76 (td, ³J_{H-5, H-6} = 7.9 Hz, ³J_{H-5, H-4} = 7.9 Hz, ⁵J_{H-5, H-2} = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.64 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.8 Hz, 1 H, H-11) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 166.6 (Cq, 1 C, C-7), 152.5 (CH, 1 C, C-12), 151.8 (Cq, 1 C, C-1), 147.2 (Cq, 1 C, C-9), 146.5 (CH, 1 C, C-8), 132.4 (CH, 1 C, C-4/6), 132.2 (Cq, 1 C, C-3), 130.1 (CH, 1 C, C-5), 127.6 (CH, 1 C, C-4/6), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 124.7 (CH, 1 C, C-11), 122.4 (CH, 1 C, C-2) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für C₁₂H₁₀N₃O₂ [M+H]⁺: 228.07675, 229.08011, gefunden: 228.07644, 229.07983.

8.4.5 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzoësäuremethylester (33)^[194]



3-(3-Pyridylazo)benzoësäure (14.32 g, 63.0 mmol) wurde in abs. MeOH (210 mL) suspendiert. Nachdem mit konz. Schwefelsäure (12 mL) versetzt wurde, wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lsgm. i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 20 mL dest. Wasser aufgenommen und mit einer ges. Natriumhydrogencarbonat-Lsg. ein pH-Wert von 9 eingestellt. Es wurde mit DCM (7 x 50 mL) extrahiert, die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lsgm. i. Vak. entfernt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.61 g (44.0 mmol, 70 %)

Summenformel: C₁₃H₁₁N₃O₂

Molmasse: 241.25 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₃H₁₁N₃O₂: C, 64.72; H, 4.60; N, 17.42; gefunden: C, 64.40; H, 4.61; N, 16.99.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3075 (w), 3024 (w), 2964 (w), 2852 (w), 1725 (s, C=O-Val.), 1580 (m), 1425 (s), 1296 (s), 1274 (s), 1192 (s), 1149 (s), 1072 (s), 968 (m), 913 (m), 811 (m), 751 (s), 694 (s), 676 (s), 543 (m).

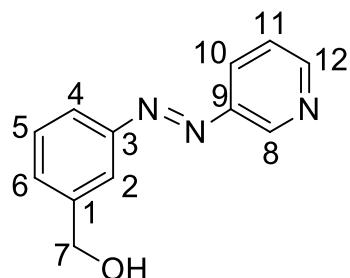
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 9.14 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, ⁵J_{H-8, H11} = 0.6 Hz, 1 H, H-8), 8.76 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.37 – 8.35 (m, 1 H, H-2), 8.20 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.1 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.5 Hz, 1 H, H-10), 8.17 (ddd, ³J_{H-4, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 2.2 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.3 Hz, 1 H, H-4), 8.14 (ddd, ³J_{H-6, H-5} = 7.7 Hz, ⁴J_{H-6, H-2} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.2 Hz, 1 H, H-6), 7.76 (td, ³J_{H-5, H-4} = 7.9 Hz, ³J_{H-5, H-6} = 7.9 Hz, ⁵J_{H-5, H-2} = 0.5 Hz, 1 H, H-5), 7.63 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.5 Hz, 1 H, H-11) 3.91 (s, 3 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 165.5 (Cq, 1 C, C-7), 152.5 (CH, 1 C, C-12), 151.7 (Cq, 1 C, C-1), 147.1 (Cq, 1 C, C-9), 146.5 (CH, 1 C, C-8), 132.1 (CH, 1 C, C-6), 130.9 (Cq, 1 C, C-3), 130.2 (CH, 1 C, C-5), 127.8 (CH, 1 C, C-4), 127.0 (CH, 1 C, C-10), 124.6 (CH, 1 C, C-11), 122.2 (CH, 1 C, C-2), 52.5 (CH₃, 1 C, C-13) ppm.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₁₃H₁₂N₃O₂ [M+H]⁺: 242.09240, 243.09576, 244.09911, gefunden: 242.09286, 243.09607, 244.09941.

UV/Vis: 0.060 mM in MeCN mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 315 nm (π - π^* , 12833 Lmol⁻¹cm⁻¹), 427 nm (n- π^* , 783 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 161 h.

8.4.6 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (34)^[206]



Unter N₂-Atmosphäre wurde 3-(3-Pyridylazo)benzoësäuremethylester (10.61 g, 44.0 mmol) in 150 mL abs. THF gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer 1 M LiAlH₄-THF-Lösung (30.8 mL, 30.8 mmol, 0.7 eq.) versetzt. Der Reaktionsansatz rührte 2 d bei RT und wurde anschließend durch Zugabe von dest. H₂O gequencht. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, der Rückstand mit THF gewaschen und das Filtrat mit Brine (5 x 60 mL) und THF (5 x 60 mL) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel 250

(DCM/MeOH: 10:1) aufgereinigt, sodass 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol als rot-orangener Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 4.29 g (20.1 mmol, 46 %)

Summenformel: C₁₂H₁₁N₃O

Molmasse: 213.24 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₁N₃O: C, 67.59; H, 5.20; N, 19.71; gefunden: C, 67.44; H, 5.29; N, 19.45.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3197 (br), 2922 (w), 2871 (w), 2832 (w), 1595 (m), 1574 (m), 1462 (m), 1435 (m), 1419 (m), 1329 (m), 1245 (m), 1123, 1082, 1047, 1025 (m), 792 (m), 686 (s), 627 (m), 527 (m).

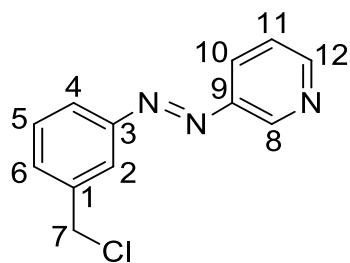
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 9.13 (d, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.1 Hz, 1 H, H-8), 8.75 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.5 Hz, 1 H, H-12), 8.19 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.89 (ddd, ⁴J_{H-2, H-6} = 2.1 Hz, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.6 Hz, ⁵J_{H-2, H-5} = 0.7 Hz 1 H, H-2), 7.82 (dt, ³J_{H-4, H-5} = 7.4 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.7 Hz 1 H, H-4), 7.63 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.8 Hz, 1 H, H-11), 7.60 – 7.55 (m, 1 H, H-5), 7.56 – 7.52 (m, 1 H, H-6), 5.40 (t, ³J_{OH, H-7} = 5.8 Hz, 1 H, OH), 4.63 (d, ³J_{H-7, OH} = 5.8 Hz, 2 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 152.1 (CH, 1 C, C-12), 151.9 (Cq, 1 C, C-3), 147.3 (Cq, 1 C, C-9), 146.3 (CH, 1 C, C-8), 144.3 (Cq, 1 C, C-1), 130.0 (CH, 1 C, C-5), 129.2 (CH, 1 C, C-6), 126.9 (CH, 1 C, C-10), 124.6 (CH, 1 C, C-11), 122.0 (CH, 1 C, C-4), 119.7 (CH, 1 C, C-2), 62.4 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₁N₃O [M+H]⁺: 214.09749, 215.10084, 216.10420, gefunden: 214.09762, 215.10076, 216.11301.

UV/Vis: 0.085 mM in MeCN mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 318 nm (π - π^* , 16868 Lmol⁻¹cm⁻¹), 431 nm (n- π^* , 1112 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 316 h.

8.4.7 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid (35)^[193]



Unter N₂-Atmosphäre wurde 3-(3-Pyridylazo)benzylalkohol (3.83 g, 18.0 mmol) in Thionylchlorid (200 mL) gelöst und 20 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde überschüssiges Thionylchlorid i. Vak. entfernt, sodass 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid als dunkelroter Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: wurde aufgrund der Instabilität nicht bestimmt

Summenformel: C₁₂H₁₀ClN₃

Molmasse: 231.68 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₀ClN₃: C, 62.21; H, 4.35; N, 18.14; gefunden: C, 52.41; H, 4.08; N, 13.52. berechnet für C₁₂H₁₁Cl₂N₃ (Hydrochlorid): C, 53.75; H, 4.13; N, 15.67; gefunden: C, 52.41; H, 4.08; N, 13.52

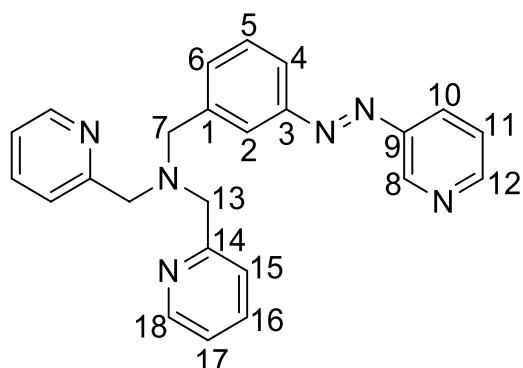
IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3040 (br), 2358 (br), 2084 (br), 1964 (m), 1725 (w), 1603 (w), 1529 (m), 1456 (m), 1264 (m), 1135 (m), 1000 (w), 915 (w), 813 (m), 684 (s), 619 (s), 529 (s).

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 9.32 (d, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.3 Hz, ⁵J_{H-8, H-10} = 0.6 Hz, 1 H, H-8), 8.95 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 5.2 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.4 Hz, 1 H, H-12), 8.61 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.3 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.3 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.4 Hz, 1 H, H-10), 8.02 (d, ⁴J_{H-2, H-6} = 2.1 Hz, 1 H, H-2), 8.00 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.3 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 5.2 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.5 Hz, 1 H, H-11), 7.95 (ddd, ³J_{H-4, H-5} = 7.8 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 2.0 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 1.4 Hz, 1 H, H-4), 7.75 – 7.71 (m, 1 H, H-6), 7.69 – 7.64 (m, 1 H, H-5), 4.92 (s, 2 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 151.8 (Cq, 1 C, C-3), 148.2 (Cq, 1 C, C-9), 147.3 (CH, 1 C, C-12), 141.7 (CH, 1 C, C-8), 139.5 (Cq, 1 C, C-1), 133.1 (CH, 1 C, C-6), 132.6 (CH, 1 C, C-10), 130.1 (CH, 1 C, C-5), 126.7 (CH, 1 C, C-11), 123.6 (CH, 1 C, C-4), 122.7 (CH, 1 C, C-2), 45.3 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₁ClN₃ [M+H]⁺: 232.06360, 233.06696, 234.06065, 235.06401, 236.06736, gefunden: 232.06373, 233.06708, 234.06079, 235.06413, 235.95401.

8.4.8 Synthese von [N,N-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (4)



Eine Lösung von 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid (0.315 g, 1.36 mmol) in 10 mL Acetonitril wurde zu einer Lösung von Bis(2-pyridylmethyl)amin (0.27 g, 1.36 mmol) und Cäsiumcarbonat (0.80 g, 2.45 mmol, 1.8 eq.) in 5 mL Acetonitril gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz mit TBAI (0.17 g, 0.45 mmol, 0.33 eq.) versetzt wurde, wurde für 24 h bei 90 °C gerührt und anschließend 3 d bei RT. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und das Filtrat mit dest. H₂O (3 x 20 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit DCM (3 x 20 mL) gewaschen, die org. Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (DCM/MeOH, MeOH 0 → 20 %) aufgereinigt, sodass [N,N-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin als rot-braunes Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 0.10 g (0.25 mmol, 18 %)

Summenformel: C₂₄H₂₂N₆

Molmasse: 394.47 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₂₄H₂₂N₆: C, 73.07; H, 5.62; N, 21.30; gefunden: C, 72.60; H, 6.06; N, 21.08.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3054 (w), 3038 (w), 3001 (w), 2984 (w), 1605 (m), 1579 (w), 1480 (m), 1467 (m), 1445 (m), 1428 (m), 1313 (w), 1246 (w), 1161 (w), 1130 (w), 1063 (w), 1018 (w), 845 (m), 766 (s), 733 (s), 705 (s), 612 (s).

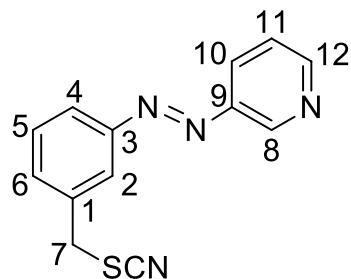
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 9.12 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, ⁵J_{H-8, H-11} = 0.7 Hz, 1 H, H-8), 8.75 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.6 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.50 (ddd, ³J_{H-18, H-17} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-18, H-16} = 1.8 Hz, ⁵J_{H-18, H-15} = 0.9 Hz, 2 H, H-18), 8.19 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.95 (t, ⁴J_{H-2, H-6} = 1.6 Hz, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.6 Hz 1 H, H-2), 7.79 (td, ³J_{H-16, H-17} = 7.6 Hz, ³J_{H-16, H-15} = 7.6 Hz, ⁴J_{H-16, H-18} = 1.8 Hz, 2 H, H-16), 7.82 – 7.77 (m, 1 H, H-4), 7.68 – 7.64 (m, 1 H, H-6), 7.63 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.8 Hz, 1 H, H-11), 7.61 – 7.57 (m, 1 H, H-5), 7.59 (d, ³J_{H-15, H-16} = 7.8 Hz, 2 H, H-15), 7.26 (ddd, ³J_{H-17, H-16} = 7.5 Hz, ³J_{H-17, H-18} = 4.9 Hz, ⁴J_{H-17, H-15} = 1.2 Hz, 2 H, H-17), 3.79 (s, 2 H, H-7), 3.78 (s, 4 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 158.9 (Cq, 2 C, C-14), 152.1 (CH, 1 C, C-12), 152.0 (Cq, 1 C, C-3), 148.8 (CH, 2 C, C-18), 147.3 (Cq, 1 C, C-9), 146.3 (CH, 1 C, C-8), 140.6 (Cq, 1 C, C-1), 136.6 (CH, 2 C, C-16), 132.3 (CH, 1 C, C-6), 129.4 (CH, 1 C, C-5), 126.9 (CH, 1 C, C-10), 124.6 (CH, 1 C, C-11), 122.8 (CH, 1 C, C-2), 122.6 (CH, 2 C, C-15), 122.2 (CH, 2 C, C-17), 121.5 (CH, 1 C, C-4), 59.1 (CH₂, 2 C, C-13), 57.0 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für C₂₄H₂₃N₆ [M+H]⁺: 395.19787, 396.20123, 397.20458, gefunden: 395.19777, 396.20111, 397.20440.

UV/Vis: 0.051 mM in DCM mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 319 nm (π-π*, 12493 Lmol⁻¹cm⁻¹), 436 nm (n-π*, 641 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 180 h.

8.4.9 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (43)^[149]



Kaliumthiocyanat (2.08 g, 21.6 mmol) und 3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid (2.27 g, 9.80 mmol) wurden in 10 mL Ethanol p.a. und 10 mL DMF gelöst und der Reaktionsansatz für 18 h bei 80 °C erhitzt. Anschließend wurde mit 5 mL dest. Wasser und 40 mL Dichlormethan versetzt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3 x 50 mL) und die vereinigten org. Phasen zweimal mit je 20 mL und einmal mit 20 mL einer gesättigten Natriumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal mittels Flash-Säulenchromatographie (1.:

Dichlormethan/Methanol, Methanol: 0 → 4 %; 2.: Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 0 → 50 %) aufgereinigt. Das Produkt 3-(3-Pyridylazo)-benzylthiocyanat wurde als roter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 0.634 g (2.50 mmol, 25 %)

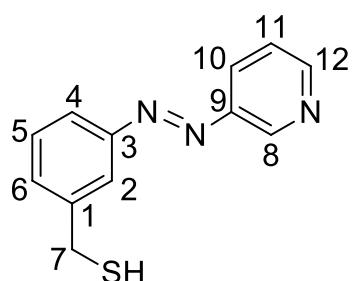
Summenformel: C₁₃H₁₀N₄S

Molmasse: 254.31 g/mol

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 9.15 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, ⁵J_{H-8, H-11} = 0.6 Hz, 1 H, H-8), 8.66 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.09 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.94-7.86 (m, 2 H, H-2, H-4), 7.57-7.44 (m, 2 H, H-5, H-6), 7.40 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.7 Hz, 1 H, H-11), 4.20 (s, 2 H, H-7) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für C₁₃H₁₁N₄S [M+H]⁺: 255.06989, 256.07325, 257.06569, 258.06905; gefunden: 255.06983, 256.07318, 257.06558, 258.06891.

8.4.10 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol (44)



Variante A^[149]

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Suspension von Lithiumaluminiumhydrid (0.85 mg, 0.022 mmol) in 5 mL abs. THF über einen Zeitraum von 30 Minuten langsam bei -90 °C zu einer Lösung von 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat (0.50 mg, 1.97 mmol) in 10 mL abs. THF getropft. Der Reaktionsansatz rührte weitere 45 min bei -90 °C bis unter weiterer Kühlung zunächst 1 mL entgastes dest. Wasser und anschließend 0.25 mL entgaste konz. Salzsäure zugegeben wurden. Nachdem auf Raumtemperatur erwärmt lassen wurde, wurde über MgSO₄ getrocknet, filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 0 → 100 %) aufgereinigt, sodass 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol als rotes Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 0.036 g (0.157 mmol, 8 %)

Summenformel: C₁₂H₁₁N₃S

Molmasse: 229.30 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₁N₃S: C, 62.86; N, 18.33; H, 4.84; S, 13.98; gefunden: C, 63.63; N, 17.60; H, 4.68; S, 13.14.

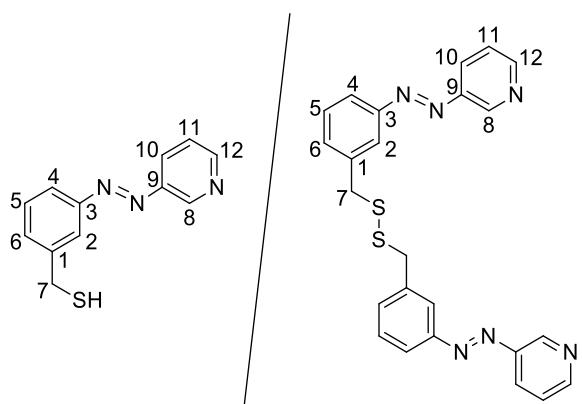
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.20 (d, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, 1 H, H-8), 8.71 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.14 (dt, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.0 Hz, 1 H, H-10), 7.92-7.90 (m, 1 H, H-2), 7.86-7.80 (m, 1 H, H-4), 7.51-7.47 (m, 2 H, H-5, H-6), 7.45 (dd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, 1 H, H-11), 3.85 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H, H-7), 1.85 (t, ³J = 7.7 Hz, 1 H, SH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.7 (Cq, 1 C, C-3), 151.8 (CH, 1 C, C-12), 147.8 (Cq, 1 C, C-9), 147.4 (CH, 1 C, C-8), 142.5 (Cq, 1 C, C-1), 131.3 (CH, 1 C, C-6), 129.5 (CH, 1 C, C-5), 126.9 (CH, 1 C, C-10), 124.0 (CH, 1 C, C-11), 122.3 (CH, 1 C, C-4), 122.1 (CH, 1 C, C-2), 28.7 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für C₁₂H₁₂N₃S [M+H]⁺: 230.07464, 231.07800, 232.07044, 233.07380; gefunden: 230.07452, 231.07783, 232.07028, 233.07362.

Variante B - saure Entschützung

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von 3-(3-Pyridylazo)benzylthioacetat (160 mg, 0.59 mmol) in 5 mL abs. Methanol mit 12 mL einer 25 %-igen Salzsäure versetzt. Nachdem der Reaktionsansatz für vier Stunden unter Rückfluss rührte, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde in 20 mL dest. Wasser aufgenommen und mit Ethylacetat (3 x 25 mL) und mit Dichlormethan (3 x 25 mL) ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde versucht mittels Flash-Säulenchromatographie (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 0 → 100 %) aufzureinigen aber 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol konnte nicht rein erhalten werden. Entsprechend ist auf die Angabe einer Ausbeute verzichtet worden.

Variante C - basische Entschützung^[213]

Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von Natriummethanolat in abs. Methanol (1.70 mL, 0.643 mmol) zu einer Lösung von 3-(3-Pyridylazo)benzylthioacetat (218 mg, 0.80 mmol) in 22 mL abs. Methanol gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, wurde mit 50 mL dest. Wasser gequencht. Anschließend wurde durch Zugabe von 2 M HCl ein pH-Wert von 2-3 eingestellt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (5 x 25 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. getrocknet. Es wurde ein orangenes Öl erhalten, das eine Mischung aus 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol und 1,2-Bis(3-(3-pyridylazo)benzyl)disulfid darstellt.

Ausbeute: 0.180 g (0.786 mmol, 98 %, Thiol/Disulfid: 50/50)

Summenformel: C₁₂H₁₁N₃S / C₂₄H₂₀N₆S₂

Molmasse: 229.30 g/mol / 456.59 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₁N₃S/C₂₄H₂₀N₆S₂ (50/50): C, 63.04; N, 18.38; H, 4.56; S, 14.02; gefunden: C, 62.43; N, 18.01; H, 4.47; S, 13.32.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₁₂H₁₂N₃S [M+H]⁺: 230.07464, 231.07800, 232.07044, 233.07380; gefunden: 230.07439, 231.08216, 232.07018, 233.09331; berechnet für C₂₄H₂₁N₆S₂ [M+H]⁺: 457.12636, 458.12972, 459.12216, 460.12552, 461.12887; gefunden: 457.12568, 458.12903, 459.14128, 460.14460, 461.15684.

NMR-Auswertung für das Thiol:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.20 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, ⁵J_{H-8, H-11} = 0.6 Hz, 1 H, H-8), 8.71 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.16 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.91 (d, ⁴J_{H-2, H-5} = 0.7 Hz, 1 H, H-2), 7.88-7.85 (m, 1 H, H-4), 7.51-7.49 (m, 2 H, H-5, H-6), 7.47 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.8 Hz, 1 H, H-11), 3.85 (d, ³J_{H-7, SH} = 7.7 Hz, 2 H, H-7), 1.85 (t, ³J_{SH, H-7} = 7.7 Hz, 1 H, SH) ppm.

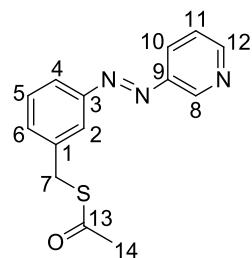
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.9 (Cq, 1 C, C-3), 151.7 (CH, 1 C, C-12), 148.0 (Cq, 1 C, C-9), 147.3 (CH, 1 C, C-8), 142.6 (Cq, 1 C, C-1), 131.5 (CH, 1 C, C-6), 129.7 (CH, 1 C, C-5), 127.3 (CH, 1 C, C-10), 124.2 (CH, 1 C, C-11), 122.7 (CH, 1 C, C-4), 122.3 (CH, 1 C, C-2), 28.9 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

NMR-Auswertung für das Disulfid:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.18 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.3 Hz, ⁵J_{H-8, H-11} = 0.6 Hz, 2 H, H-8), 8.70 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 2 H, H-12), 8.12 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.3 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 2 H, H-10), 7.85-7.80 (m, 4 H, H-2, H-4), 7.51-7.49 (m, 4 H, H-5, H-6), 7.45 (dd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.7 Hz, 2 H, H-11), 3.74 (s, 4 H, H-7) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.7 (Cq, 2 C, C-3), 151.7 (CH, 2 C, C-12), 147.9 (Cq, 2 C, C-9), 147.3 (CH, 2 C, C-8), 138.8 (Cq, 2 C, C-1), 132.8 (CH, 2 C, C-6), 129.5 (CH, 2 C, C-5), 127.2 (CH, 2 C, C-10), 124.2 (CH, 2 C, C-11), 123.8 (CH, 2 C, C-4), 122.5 (CH, 2 C, C-2), 43.0 (CH₂, 2 C, C-7) ppm.

8.4.11 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthioacetat (52)^[210]



3-(3-Pyridylazo)benzylchlorid (1.66 g, 71.0 mmol) wurde in abs. MeOH (18 mL) gelöst und Molsieb (4 Å) hinzugefügt. Eine Lösung von Kaliumthioacetat (1.99 g, 17.4 mmol) in abs. MeOH (18 mL) wurde zugegeben und für 20 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in dest. H₂O (20 mL) und Ethylacetat (20 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit dest. H₂O (50 mL) und zweimal mit Brine (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Ethylacetat (50 mL) gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (Cyclohexan/Ethyl-acetat, 258

Ethylacetat: 0 → 40 %) aufgereinigt, sodass das Produkt als rot-orangenes Öl erhalten wurde.

Ausbeute: 0.598 g (2.20 mmol, 31 %)

Summenformel: C₁₄H₁₃N₃OS

Molmasse: 271.34 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₄H₁₃N₃OS: C, 61.97; H, 4.83; N, 15.49; S, 11.82; gefunden: C, 61.65; H, 4.83; N, 15.27; S, 11.71.

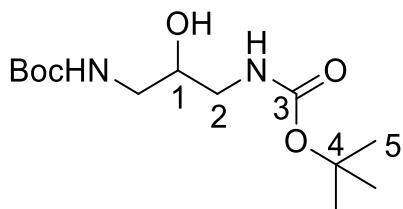
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 9.13 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, ⁵J_{H-8, H-11} = 0.7 Hz, 1 H, H-8), 8.64 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.07 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.81-7.79 (m, 1 H, H-2), 7.76 (dt, ³J_{H-4, H-5} = 6.8 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 2.2 Hz, 1 H, H-4), 7.41-7.36 (m, 3 H, H-5, H-6, H-11), 4.15 (s, 2 H, H-7), 2.31 (s, 3 H, H-14) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 193.8 (Cq, 1 C, C-13), 151.6 (Cq, 1 C, C-3), 150.8 (CH, 1 C, C-12), 146.8 (Cq, 1 C, C-9), 146.4 (CH, 1 C, C-8), 138.0 (Cq, 1 C, C-1), 131.0 (CH, 1 C, C-6), 128.4 (CH, 1 C, C-5), 125.9 (CH, 1 C, C-10), 122.9 (CH, 1 C, C-11), 122.2 (CH, 1 C, C-2), 121.2 (CH, 1 C, C-4), 32.1 (CH₂, 1 C, C-7), 29.3 (CH₃, 1 C, C-14) ppm.

Anmerkung: Aufgrund des intensiven Geruchs dieser Verbindung ist auf weitere Analytik verzichtet worden.

8.4.12 Synthese von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino]-2-propanol

(46)^[149,214,215]



1,3-Diamino-2-propanol (10.2 g, 0.114 mol) wurde bei 0 °C in 40 mL einer 7:3 Dioxan/H₂O-Mischung gelöst. Natriumcarbonat (5.05 g, 0.048 mol) wurde zu einer Lösung von Di-tert-butyldicarbonat (40.07 g, 1.83 mol) in 100 mL einer 7:3 Dioxan/H₂O-Mischung hinzugegeben. Diese Di-tert-butyldicarbonat-Lösung wurde für wenige Minuten unter Eiskühlung gerührt und anschließend zur 1,3-Diamino-2-propanol-Lösung gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 15 Minuten unter Eiskühlung und danach für 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Das

Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rest in Ethylacetat und dest. H₂O gelöst. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit Ethylacetat und die vereinigten org. Phasen zweimal mit dest. H₂O und dreimal mit Brine extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gewünschte Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 27.9 g (0.096 mol, 85 %)

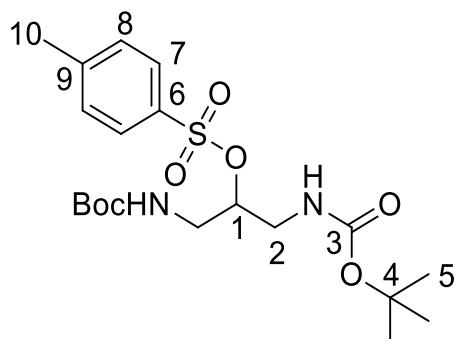
Summenformel: C₁₃H₂₆N₂O₅

Molmasse: 290.36 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₃H₂₆N₂O₅: C, 53.78; H, 9.03; N, 9.65; gefunden: C, 53.84; H, 9.05; N, 9.68.

¹H-NMR (200.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 5.11 (br s, 2H, NH), 3.78-3.69 (m, 1 H, H-1), 3.62 (br s, 1H, OH), 3.28-3.10 (m, 4 H, H-2), 1.44 (s, 18 H, H-5) ppm.

8.4.13 Synthese von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-*p*-toluolsulfonat (47)^[149,215]



Tosylchlorid (20.8 g, 0.109 mol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino-2-propanol (27.9 g, 0.096 mol) in 250 mL Pyridine gegeben. Die Reaktionsmischung rührte für weitere 20 Minuten unter Eiskühlung und anschließend für vier Tage bei Raumtemperatur. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt wurde, wurde der Rest in 300 mL Ethylacetat und 300 mL dest. H₂O aufgenommen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Brine und dest. H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Methanol umkristallisiert und das gewünschte Produkt als farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 7.47g (0.017 mol, 18 %)

Summenformel: C₂₀H₃₂N₂O₇S

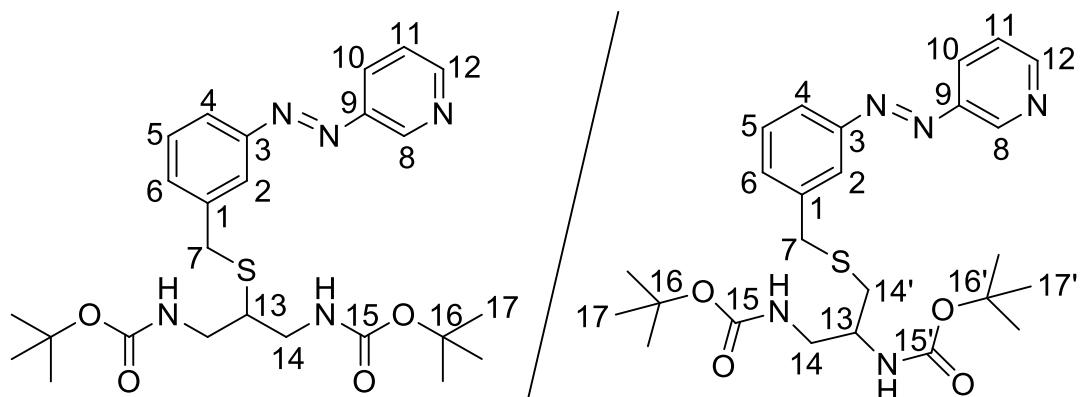
Molmasse: 444.54 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₂₀H₃₂N₂O₇S: C, 54.04; H, 7.26; N, 6.30; S, 7.21; gefunden: C, 53.81; H, 7.35; N, 6.27; S, 6.91.

¹H-NMR (200.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.81 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, H-7), 7.35 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 2 H, H-8), 5.00 (br s, 2 H, NH), 4.55 (br s, 1 H, H-1), 3.46-3.15 (m, 4 H, H-2), 2.45 (s, 3 H, H-10), 1.41 (s, 18 H, H-5) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.2 (Cq, 2 C, C-3), 145.2 (Cq, 1 C, C-6), 133.6 (Cq, 1 C, C-9), 130.2 (CH, 1 C, C-8), 128.0 (CH, 1 C, C-7), 80.0 (Cq, 2 C, C-4), 79.7 (Cq, 1 C, C-1), 40.9 (CH₂, 2 C, C-2), 28.5 (CH₃, 2 C, C-5), 21.8 (CH₃, 1 C, C-10) ppm.

8.4.14 Synthese von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (48)



Unter N₂-Atmosphäre wurde 3-(3-pyridylazo)benzylthiol (0.573 g, 2.50 mmol) und [18]-Krone-6 (0.762 g, 2.88 mmol) in abs. THF (12 mL) gelöst. Eine Suspension von Natriumhydrid (0.070 g, 2.92 mmol) in 30 mL abs. THF wurde hinzugefügt. Nachdem eine Lösung von 1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino-2-propyl])-p-toluolsulfonat (1.28 g, 2.87 mmol) in 23.5 mL abs. THF hinzugegeben wurde, rührte der Reaktionsansatz bei Raumtemperatur für 19 h. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 160 mL Ethanol gequencht und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat; Ethylacetat 0% → 100%). Das Produkt konnte als rot-orangenes Öl erhalten werden.

Ausbeute: 0.470 g (0.937 mmol, 38 %)

Summenformel: C₂₅H₃₅N₅O₄S

Molmasse: 501.65 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₂₅H₃₅N₅O₄S: C, 59.86; H, 7.03; N, 13.96; S, 6.39; gefunden: C, 59.68; H, 7.06; N, 13.28; S, 5.92.

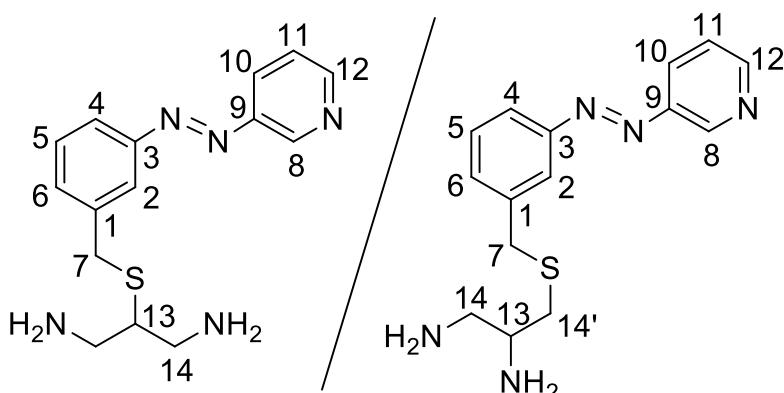
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 9.20 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.3 Hz, ⁵J_{H-8, H11} = 0.8 Hz, 1 H, H-8), 8.71 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.15 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.92 (d, ³J_{H-4, H-5} = 7.0 Hz, 1 H, H-4), 7.84 (dt, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.8 Hz, ⁴J_{H-2, H-8} = 1.8 Hz, 1 H, H-2), 7.54-7.47 (m, 2 H, H-5, H-6), 7.45 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.8 Hz, 1 H, H-11), 5.16 (br s, 2 H, NH), 3.91 (s, 2 H, H-7), 3.57-2.82 (m, 5 H, H-14, H-13), 1.43 (s, 18 H, H-17) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 156.5 (Cq, 1 C, C-15), 152.9 (Cq, 1 C, C-3), 151.9 (CH, 1 C, C-12), 148.0 (Cq, 1 C, C-9), 147.5 (CH, 1 C, C-8), 139.7 (Cq, 1 C, C-1), 132.3 (CH, 1 C, C-6), 129.6 (CH, 1 C, C-5), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.4 (CH, 1 C, C-4), 122.3 (CH, 1 C, C-2), 79.7 (Cq, 2 C, C-16), 46.3 (CH, 1 C, C-13), 41.4 (CH₂, 2 C, C-14), 35.3 (CH₂, 1 C, C-7), 28.5 (CH₃, 2 C, C-17) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für C₂₅H₃₆N₅O₄S [M+H]⁺: 502.24825, 503.25161, 504.24405, 505.24741; gefunden: 502.24813, 503.25140, 504.24390, 505.24732.

Anmerkung zur NMR-Auswertung: Anhand der NMR-Auswertung konnte nicht zwischen den beiden oben gezeigten Strukturen unterschieden werden. Es ist die NMR-Auswertung für die linke Struktur angegeben.

8.4.15 Synthese von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (49)^[149]



1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino-2-propyl]-3-(3-pyridylazo)benzylthioether (395 mg, 0.787 mmol) wurde bei 0 °C in 9.5 mL Trifluoressigsäure gelöst und die Lösung für 1 h bei 0 °C und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion durch Zugabe von 40 mL dest. H₂O gequencht wurde, wurde mit konz. Ammoniumhydroxid-Lösung ein pH-Wert von 9.5 eingestellt. Es wurde mit Dichlormethan extrahiert (4 x 20 mL), die vereinigten org. Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das gewünschte Produkt wurde als rotes Öl erhalten.

Ausbeute: 220 mg (0.730 mmol, 92 %)

Summenformel: C₁₅H₁₉N₅S

Molmasse: 301.41 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₁₉N₅S: C, 59.77; H, 6.35; N, 23.24; S, 10.64; gefunden: C, 56.76; H, 6.43; N, 19.74; S, 9.25.

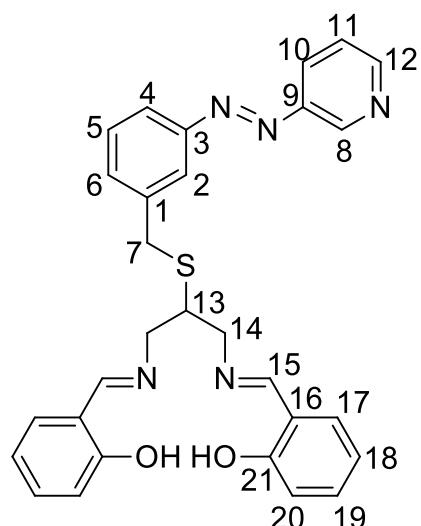
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 9.20 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.4 Hz, ⁵J_{H-8, H11} = 0.6 Hz, 1 H, H-8), 8.71 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.8 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.15 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.92-7.88 (m, 1 H, H-2), 7.86-7.83 (m, 1 H, H-4), 7.53-7.48 (m, 2 H, H-5, H-6), 7.45 (ddd, ³J_{H-11, H-10} = 8.2 Hz, ³J_{H-11, H-12} = 4.7 Hz, ⁵J_{H-11, H-8} = 0.8 Hz, 1 H, H-11), 3.84 (d, 2 H, H-7), 2.91-2.35 (m, 5 H, H-13, H-14) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 152.8 (Cq, 1 C, C-3), 152.0 (CH, 1 C, C-12), 147.9 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 139.9 (Cq, 1 C, C-1), 132.2 (CH, 1 C, C-5), 129.6 (CH, 1 C, C-6), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.1 (CH, 1 C, C-2), 122.4 (CH, 1 C, C-4), 52.7 (CH, 1 C, C-13), 44.0 (CH₂, 2 C, C-14), 35.2 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für $C_{15}H_{20}N_5S [M+H]^+$: 302.14339, 303.14675, 304.13919, 305.14254; gefunden: 302.14321, 303.14652, 304.13892, 305.15682.

Anmerkung zur NMR-Auswertung: Anhand der NMR-Auswertung konnte nicht zwischen den beiden oben gezeigten Strukturen unterschieden werden. Es ist die NMR-Auswertung für die linke Struktur angegeben.

8.4.16 Synthese von *N,N'*-[Bis(salicylidien)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (5)^[149]



Unter N_2 -Atmosphäre wurde Salicylaldehyd (0.22 mL, 2.07 mmol) tropfenweise zu einer Suspension von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (220 mg, 0.730 mmol) und einem Mikrospatel Magnesiumsulfat in 10 mL Ethanol p.a. gegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 40 h bei 100 °C gerührt. Nachdem das Magnesiumsulfat abfiltriert wurde, wurde i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat; Ethylacetat 0% → 55 %), sodass der Ligand als rotes Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 271 mg (0.532 mmol, 73 %)

Summenformel: $C_{29}H_{27}N_5O_2S$

Molmasse: 509.63 g/mol

Elementaranalyse berechnet für $C_{29}H_{27}N_5O_2S$: C, 68.35; H, 5.34; N, 13.74; S, 6.29; gefunden: C, 68.27; H, 5.42; N, 14.10; S, 6.07.

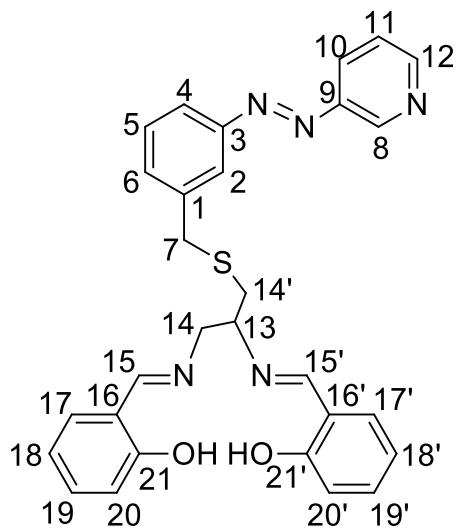
HR-ESI-MS: m/z berechnet für $C_{29}H_{28}N_5O_2S$ [M+H] $^+$: 510.19582, 511.19918, 512.20251, 513.19498; gefunden: 510.19589, 511.19924, 512.21149, 513.21487.

UV/Vis: 0.045 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* \rightarrow *cis*) und 440 nm (*cis* \rightarrow *trans*): 323 nm (π - π^* , 21972 Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$), 443 nm (n- π^* , 673 Lmol $^{-1}$ cm $^{-1}$), $t_{1/2} = 71$ h.

1H -NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl $_3$): δ = 13.16-12.84 (m, 2 H, OH), 9.19 (dd, $^4J_{H-8, H-10} = 2.4$ Hz, $^5J_{H-8, H-11} = 0.7$ Hz, 1 H, H-8), 8.71 (dd, $^3J_{H-12, H-11} = 4.7$ Hz, $^4J_{H-12, H-10} = 1.6$ Hz, 1 H, H-12), 8.32 (m, 2 H, H-15), 8.13 (ddd, $^3J_{H-10, H-11} = 8.2$ Hz, $^4J_{H-10, H-8} = 2.4$ Hz, $^4J_{H-10, H-12} = 1.6$ Hz, 1 H, H-10), 7.90-7.86 (m, 1 H, H-2), 7.84-7.80 (m, 1 H, H-4), 7.48-7.42 (m, 3 H, H-5, H-6, H-11), 7.33-7.27 (m, 2 H, H-19), 7.25-7.17 (m, 2 H, H-17), 6.97-6.90 (m, 2 H, H-20), 6.89-6.80 (m, 2 H, H-18), 3.91-3.18 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14) ppm.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl $_3$): δ = 167.1 (CH, 2 C, C-15), 161.1 (Cq, 2 C, C-21), 152.8 (Cq, 1 C, C-3), 151.9 (CH, 1 C, C-12), 147.9 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 139.7 (Cq, 1 C, C-1), 132.8 (CH, 2 C, C-19), 132.3 (CH, 1 C, C-6), 131.7 (CH, 2 C, C-17), 129.6 (CH, 1 C, C-5), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.3 (CH, 1 C, C-2), 122.4 (CH, 1 C, C-4), 118.9 (CH, 2 C, C-18), 118.7 (Cq, 2 C, C-16), 117.2 (CH, 2 C, C-20), 61.8 (CH $_2$, 2 C, C-14), 46.5 (CH, 1 C, C-13), 37.0 (CH $_2$, 1 C, C-7) ppm.

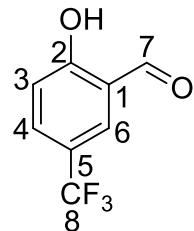
NMR-Auswertung im Fall der falschen Verknüpfung:



1H -NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl $_3$): δ = 13.09 (s, 1 H, OH'), 12.91 (s, 1 H, OH), 9.19 (dd, $^4J_{H-8, H-10} = 2.4$ Hz, $^5J_{H-8, H-11} = 0.7$ Hz, 1 H, H-8), 8.71 (dd, $^3J_{H-12, H-11} = 4.7$ Hz, $^4J_{H-12, H-10} = 1.6$ Hz, 1 H, H-12), 8.32 (s, 1 H, H-15'), 8.28 (d, 1 H, H-15), 8.13 (ddd, $^3J_{H-10, H-11} = 8.2$ Hz, $^4J_{H-10, H-8} = 2.4$ Hz, $^4J_{H-10, H-12} = 1.6$ Hz, 1 H, H-10), 7.90-7.86 (m, 1 H, H-2), 7.84-7.80 (m, 1 H, H-4), 7.48-7.42 (m, 3 H, H-5, H-6, H-11), 7.33-7.27 (m, 2 H, H-19), 7.25-7.17 (m, 2 H, H-17), 6.97-6.90 (m, 2 H, H-20), 6.89-6.80 (m, 2 H, H-18), 3.91-3.18 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14', H-14) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 167.1 (CH, 1 C, C-15'), 167.0 (CH, 1 C, C-15), 161.1 (Cq, 1 C, C-21'), 161.0 (Cq, 1 C, C-21), 152.8 (Cq, 1 C, C-3), 151.9 (CH, 1 C, C-12), 147.9 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 139.7 (Cq, 1 C, C-1), 132.8 (CH, 1 C, C-19'), 132.7 (CH, 1 C, C-19), 132.3 (CH, 1 C, C-6), 131.9 (CH, 1 C, C-17'), 131.7 (CH, 1 C, C-17), 129.6 (CH, 1 C, C-5), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.3 (CH, 1 C, C-2), 122.4 (CH, 1 C, C-4), 119.0 (CH, 1 C, C-18'), 118.9 (CH, 1 C, C-18), 118.7 (Cq, 1 C, C-16'), 118.5 (Cq, 1 C, C-16), 117.2 (CH, 1 C, C-20'), 117.1 (CH, 1 C, C-20), 61.8 (CH₂, 2 C, C-14', C-14), 46.5 (CH, 1 C, C-13), 37.0 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

8.4.17 Synthese von 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd (71)^[149,219]



Urotropin (848 mg, 6.05 mmol) wurde zu einer Lösung von 4-Trifluormethylphenol (991 mg, 6.11 mmol) in 27 mL Trifluoressigsäure gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz 18 h unter Rückfluss rührte, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 50 mL dest. Wasser aufgenommen und mit Dichlormethan (4 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (*n*-Pantan/Dichlormethan, Dichlormethan 0 → 100 %) aufgereinigt, sodass 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd als farbloser Feststoff erhalten werden konnte.

Ausb.: 330 mg (1.768 mmol, 28 %)

Summenformel: C₈H₅F₃O₂

Molmasse: 190.12 g/mol

Anal.: berechnet für C₈H₅F₃O₂: C, 50.54; H, 2.65; gefunden: C, 50.82; H, 2.80.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3085, 2926, 2883, 2856 (w., OH-Val., ar. CH-Val.), 1688, 1660 (s, C=O-Val.), 1590, 1490, 1356, 1321, 1286, 1225, 1162, 1115, 1068 (s, ar. C=C-Val., OH-Def., C-O-Val.), 904 (m, ar. C-H-Def. isoliertes H), 853, 747, 696, 621 (s, ar. C-H-Def. 1,3-disubst. Aromat).

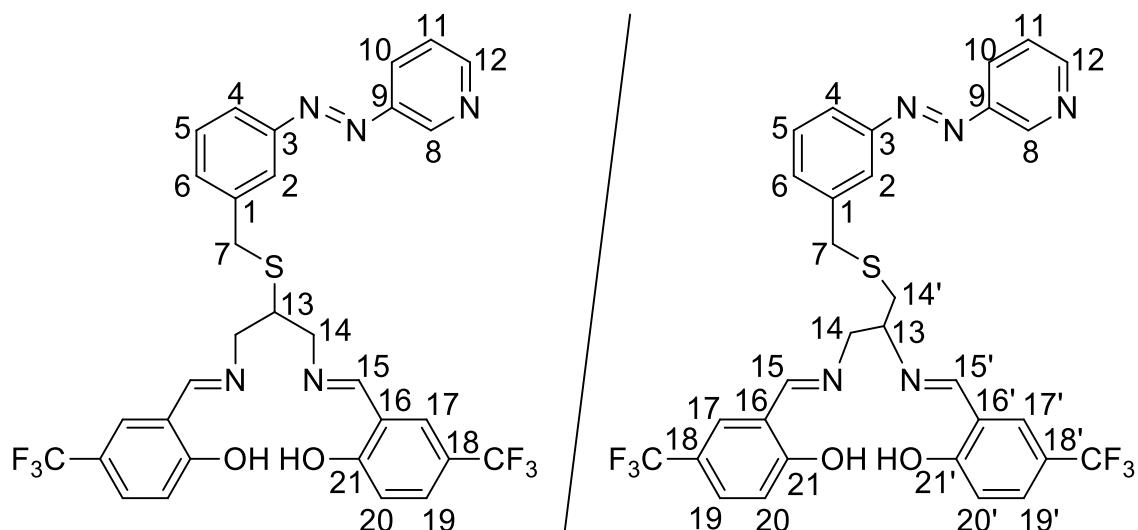
¹H-NMR (500.1 MHz, 300 K, DMSO-*d*₆): δ = 11.61 (s, 1 H, OH), 10.31 (s, 1 H, *H*-7), 7.92 (d, ⁴*J*_{H-6, H-4} = 2.4 Hz, 1 H, *H*-6), 7.84 (dd, ³*J*_{H-4, H-3} = 8.7 Hz, ⁴*J*_{H-4, H-6} = 2.1 Hz, 1 H, *H*-4), 7.19 (d, ³*J*_{H-3, H-4} = 8.7 Hz, 1 H, *H*-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, 300 K, DMSO-*d*₆): δ = 189.8 (1 C, *C*-7), 163.4 (1 C, *C*-2), 132.5 (³*J*_{C-4, F} = 3.3 Hz, 1 C, *C*-4), 125.8 (³*J*_{C-6, F} = 4.0 Hz, 1 C, *C*-6), 124.2 (¹*J*_{C-8, F} = 271.1 Hz, 1 C, *C*-8), 122.3 (1 C, *C*-1), 120.0 (²*J*_{C-5, F} = 32.9 Hz, 1 C, *C*-5), 118.6 (1 C, *C*-3) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, DMSO-*d*₆): δ = -59.9 (s, 3 F, CF₃) ppm.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₈H₆F₃O₂ [M+H]⁺: 191.03144, 192.03480; gefunden: 191.03137, 192.06299.

8.4.18 Synthese von *N,N'*-[Bis(5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylenediamin (70)^[203]



Unter N₂-Atmosphäre wurde eine Lösung von 5-Trifluoromethylsalicylaldehyd (0.126 g, 0.663 mmol) in 0.4 mL abs. Ethanol tropfenweise zu einer Suspension von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (100 mg, 0.332 mmol) und einem Mikrospatel Magnesiumsulfat in abs. 4 mL Ethanol gegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 18 h bei 100 °C gerührt. Nachdem das Magnesiumsulfat abfiltriert wurde, wurde i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat; Ethylacetat 0% → 50 %), sodass der Ligand als orangener Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 90 mg (0.139 mmol, 42 %)

Summenformel: C₃₁H₂₅F₆N₅O₂S

Molmasse: 645.52 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₃₁H₂₅F₆N₅O₂S: C, 57.67; H, 3.90; N, 10.85; S, 4.97; gefunden: C, 61.30; H, 7.84; N, 9.94; S, 4.64.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₃₁H₂₆F₆N₅O₂S [M+H]⁺: 646.17059, 647.17395, 648.17723, 649.16976; gefunden: 646.17017, 647.17347, 648.17671, 649.16916.

UV/Vis: 0.036 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 319 nm (π-π*, 25759 Lmol⁻¹cm⁻¹), 443 nm (n-π*, 1178 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 138 h.

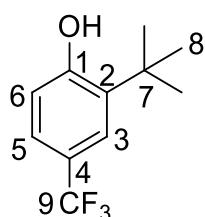
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 13.55 (d, 2 H, OH), 9.18 (dd, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.3 Hz, ⁵J_{H-8, H11} = 0.8 Hz, 1 H, H-8), 8.72 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.36-8.31 (m, 2 H, H-15), 8.11 (ddd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.87 (d, ⁴J_{H-2, H4} = 1.1 Hz, 1 H, H-2), 7.84-7.81 (m, 1 H, H-4), 7.55-7.50 (m, 4 H, H-17, H-19), 7.48-7.43 (m, 3 H, H-5, H-6, H-11), 7.02 (dd, ³J_{H-20, H-19} = 8.6 Hz, ⁵J_{H-20, H-17} = 0.6 Hz, 1 H, H-20), 3.88 (s, 2 H, H-7), 3.92-3.77 (m, 4 H, H-14), 3.23 (qui, 1 H, H-13) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 166.3, 166.2 (CH, 2 C, C-15), 163.8 (Cq, 2 C, C-21), 152.8 (Cq, 1 C, C-3), 152.0 (CH, 1 C, C-12), 147.9 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 139.5 (Cq, 1 C, C-1), 132.2 (CH, 1 C, C-6), 129.7 (CH, 2 C, C-19), 129.6 (CH, 1 C, C-5), 129.0 (CH, 2 C, C-17), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 125.6 (Cq, 2 C, CF₃), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.2 (CH, 1 C, C-2), 122.6 (CH, 1 C, C-4), 121.5 (Cq, 2 C, C-16), 121.2 (Cq, 2 C, C-18), 118.1, 118.0 (Cq, 2 C, C-20), 61.7 (CH₂, 2 C, C-14), 46.4 (CH, 1 C, C-13), 36.3 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = -62.1 (m, 6 F, CF₃) ppm.

Anmerkung zur NMR-Auswertung: Anhand der NMR-Auswertung konnte nicht zwischen den beiden oben gezeigten Strukturen unterschieden werden. Es ist die NMR-Auswertung für die linke Struktur angegeben. Lediglich das Dublett des OH und das Multiplett des H-15 im ¹H-NMR, die je zwei Signale für C-15 und C-20 im ¹³C-NMR sowie das Multiplett im ¹⁹F-NMR weisen auf die rechte Struktur hin.

8.4.19 Synthese von 2-*tert*-Butyl-4-trifluoromethylphenol (74)^[149,220]



Unter Eiskühlung wurden 3 mL *tert*-Butanol zu einer Lösung von 4-Trifluoromethylphenol (598 mg, 3.69 mmol) in 0.6 mL Methanol gegeben. Bei 0 °C wurde tropfenweise 3 mL konz. H₂SO₄ zugegeben und dabei darauf geachtet, dass die Reaktionslösung jedes Mal wieder auf 0 °C runterkühlte bis die Zugabe der konz. Schwefelsäure fortgesetzt wurde. Anschließend rührte der Reaktionsansatz für 19 h bei Raumtemperatur und wurde daraufhin mit DCM (3 x 70 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumcarbonat-Lösung gewaschen, bis die organische Phase farblos blieb. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (*n*-Pentan/Dichlormethan, Dichlormethan 0 → 50 %) aufgereinigt, sodass 2-*tert*-Butyl-4-trifluoromethylphenol als gelbes Öl erhalten werden konnte.

Ausb.: 542 mg (2.484 mmol, 67 %)

Summenformel: C₁₁H₁₃F₃O

Molmasse: 218.22 g/mol

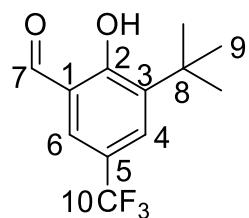
¹H-NMR (500.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 7.50 (d, ⁴J_{H-3, H-5} = 2.4 Hz, 1 H, H-3), 7.33 (dd, ³J_{H-5, H-6} = 8.3 Hz, ⁴J_{H-5, H-3} = 2.3 Hz, 1 H, H-5), 6.74 (dd, ³J_{H-6, H-5} = 8.3 Hz, ⁵J_{H-6, H-3} = 0.6 Hz, 1 H, H-6), 5.55 (s, 1 H, OH), 1.42 (s, 9 H, H-8) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 157.1 (Cq, 1 C, C-1), 136.9 (Cq, 1 C, C-2), 124.5 (CH, 2 C, C-3, C-5), 123.5 (Cq, 1 C, C-9), 122.8 (Cq, 1 C, C-4), 116.5 (CH, 1 C, C-6), 34.9 (Cq, 1 C, C-7), 29.4 (CH₃, 3 C, C-8) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = -61.67 (s, 3 F, C-9) ppm.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₁₁H₁₄F₃O [M+H]⁺: 219.09466, 220.09801; gefunden: 219.21460, 220.21791.

8.4.20 Synthese von 3-*tert*-Butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (73)^[149,219]



Urotropin (1.26 g, 9.00 mmol) wurde zu einer Lösung von 2-*tert*-Butyl-4-trifluoromethylphenol (542 mg, 2.48 mmol) in 11 mL Trifluoressigsäure gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz 18 h unter Rückfluss rührte, wurden 15 mL dest. H₂O zugegeben und eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 15 mL Brine zugegeben und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (*n*-Pantan/Dichlormethan, Dichlormethan 0 → 100 %) aufgereinigt, sodass 3-*tert*-Butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd als farbloses Öl erhalten werden konnte.

Ausb.: 238 mg (0.966 mmol, 39 %)

Summenformel: C₁₂H₁₃F₃O₂

Molmasse: 246.23 g/mol

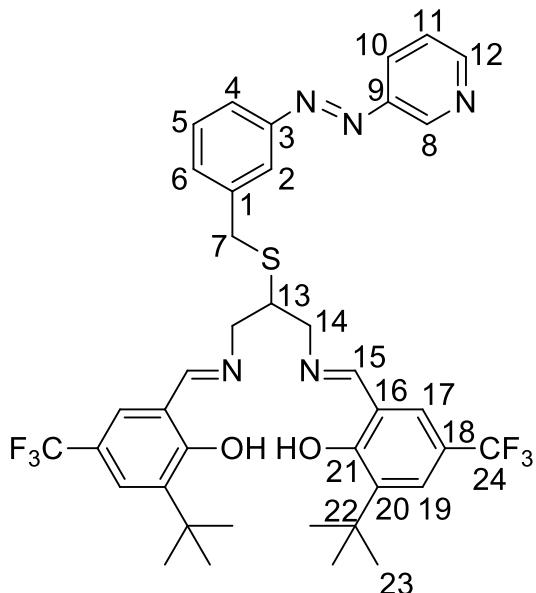
Elementaranalyse berechnet für C₁₂H₁₃F₃O₂: C, 58.54; H, 5.32; gefunden: C, 56.95; H, 5.11.

¹H-NMR (500.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 10.25 (s, 1 H, H-7), 7.49 (d, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.9 Hz, 1 H, H-6), 7.11 (dd, ⁴J_{H-4, H-6} = 2.2 Hz, ⁵J_{H-4, OH} = 0.7 Hz, 1 H, H-4), 4.95 (s, 1 H, OH), 1.44 (s, 9 H, H-9) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 196.6 (Cq, 1 C, C-7), 159.5 (Cq, 1 C, C-1), 154.7 (Cq, 1 C, C-2), 138.9 (Cq, 1 C, C-3), 123.5 (CH, 2 C, C-4, C-6), 123.3 (Cq, 1 C, C-10), 120.8 (Cq, 1 C, C-5), 35.1 (Cq, 1 C, C-8), 29.4 (CH₃, 3 C, C-9) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = -61.67 (s, 3 F, C-9) ppm.

8.4.21 Synthese von *N,N'*-[Bis(3-tert-butyl-5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylenendiimin (72)^[204]



Unter N₂-Atmosphäre wurde eine Lösung von 3-*tert*-Butyl-5-trifluoromethylsalicylaldehyd (249 mg, 1.01 mmol) in 3 mL abs. Ethanol tropfenweise zu einer Suspension von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (113 mg, 0.345 mmol) und 80 mg Magnesiumsulfat in 1 mL abs. Ethanol gegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 18 h bei 100 °C gerührt. Nachdem das Magnesiumsulfat abfiltriert wurde, wurde i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat; Ethylacetat 0% → 100 %), sodass der Ligand als orangenes Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 209 mg (0.276 mol, 80 %)

Summenformel: C₃₉H₄₁F₆N₅O₂S

Molmasse: 757.83 g/mol

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₃₉H₄₂F₆N₅O₂S [M+H]⁺: 758.29579, 759.29914, 760.30243, 761.29500; gefunden: 758.29462, 759.29807, 760.30126, 761.29370.

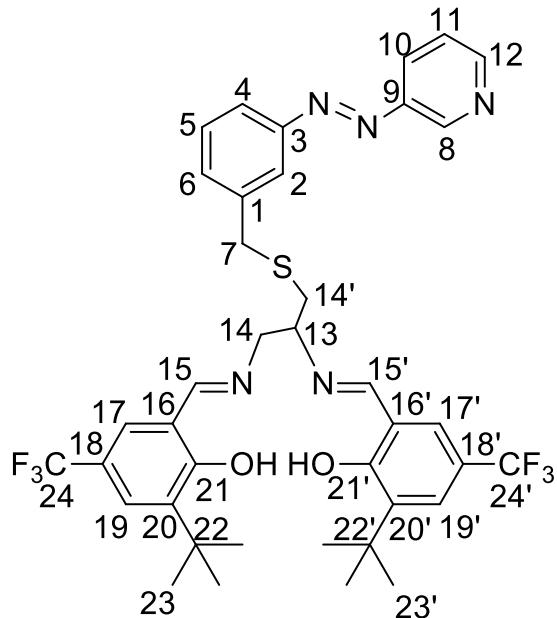
¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 14.25-13.97 (m, 2 H, OH), 9.19 (d, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.3 Hz, 1 H, H-8), 8.72 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.36-8.31 (m, 2 H, H-15), 8.11 (dd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, 1 H, H-10), 7.89 (d, ⁵J_{H-2, H5} = 0.6 Hz, 1 H, H-2), 7.87-7.80 (m, 1 H, H-4), 7.55-7.46 (m, 4 H, H-5, H-6, H-17), 7.46-7.30 (m, 3 H, H-11, H-19), 3.94-2.74 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14), 1.43 (m, 18 H, H-23) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 167.1, 167.0 (CH, 2 C, C-15), 163.2, 163.0 (Cq, 2 C, C-21), 152.9 (Cq, 1 C, C-3), 152.1 (CH, 1 C, C-12), 147.9 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 139.6 (Cq, 1 C, C-1), 138.9 (Cq, 2 C, C-20), 132.2 (CH, 1 C, C-6), 129.7 (CH, 1 C, C-5), 127.3 (CH, 2 C, C-19), 127.0 (CH, 1 C, C-10), 126.5 (CH, 2 C, C-17), 125.9 (Cq, 2 C, C-24), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.2 (CH, 1 C, C-2), 122.5 (CH, 1 C, C-4), 120.5, 120.2 (Cq, 2 C, C-18), 117.9, 117.8 (Cq, 2 C, C-16), 63.3, 61.8 (CH₂, 2 C, C-14), 46.2 (CH, 1 C, C-13), 37.0, 36.3 (CH₂, 1 C, C-7), 35.2 (Cq, 2 C, C-22), 29.2, 29.1 (Cq, 6 C, C-23) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = -62.1 (m, 6 F, CF₃) ppm.

UV/Vis: 0.035 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 322 nm (π-π*, 17470 Lmol⁻¹cm⁻¹), 438 nm (n-π*, 932 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 164 h.

NMR-Auswertung im Fall der falschen Verknüpfung:

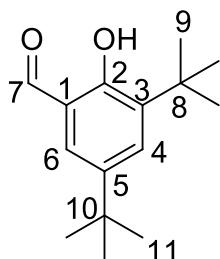


¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 14.25-13.97 (m, 2 H, OH), 9.19 (d, ⁴J_{H-8, H-10} = 2.3 Hz, 1 H, H-8), 8.72 (dd, ³J_{H-12, H-11} = 4.7 Hz, ⁴J_{H-12, H-10} = 1.6 Hz, 1 H, H-12), 8.36 (s, 1 H, H-15'), 8.32 (s, 1 H, H-15), 8.11 (dd, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 2.4 Hz, 1 H, H-10), 7.89 (d, ⁵J_{H-2, H5} = 0.6 Hz, 1 H, H-2), 7.87-7.80 (m, 1 H, H-4), 7.55-7.46 (m, 4 H, H-5, H-6, H-17', H-17), 7.46-7.30 (m, 3 H, H-11, H-19', H-19), 3.94-3.74 (m, 6 H, H-7, H-14', H-14), 3.25 (m, 1 H, H-13), 1.43 (s, 9 H, H-23'), 1.43 (s, 9 H, H-23) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 167.1 (CH, 1 C, C-15'), 167.0 (CH, 1 C, C-15), 163.2 (Cq, 1 C, C-21'), 163.0 (Cq, 1 C, C-21), 152.9 (Cq, 1 C, C-3), 152.1 (CH, 1 C, C-12), 147.9 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 139.6 (Cq, 1 C, C-1), 138.9 (Cq, 2 C, C-20', C-20), 132.2 (CH, 1 C, C-6), 129.7 (CH, 1 C, C-5), 127.3 (CH, 2 C, C-19', C-19), 127.0 (CH, 1 C, C-10), 126.5 (CH, 2 C, C-17', C-17), 125.9 (Cq, 2 C, C-24', C-24), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.2 (CH, 1 C, C-2), 122.5 (CH, 1 C, C-4), 120.5 (Cq, 2 C, C-18'), 120.2 (Cq, 2 C, C-18), 117.9 (Cq, 2 C, C-16'), 117.8 (Cq, 2 C, C-16), 63.3 (CH₂, 1 C, C-14'), 61.8 (CH₂, 1 C, C-14), 46.2 (CH, 1 C, C-13), 37.0, 36.3 (CH₂, 1 C, C-7), 35.2 (Cq, 2 C, C-22', C-22), 29.2 (Cq, 3 C, C-23'), 29.1 (Cq, 3 C, C-23) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = -62.1 (m, 6 F, CF₃) ppm.

8.4.22 Synthese von 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd (76)^[204,221]



Unter N₂-Atmosphäre wurde eine Lösung von 2,4-Di-*tert*-butylphenol (11.01 g, 4.90 mmol), wasserfreies Magnesiumchlorid (0.71 g, 7.45 mmol) und 1.6 mL TEA in 15 mL abs. THF für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem Formaldehyd (345 mg, 11.5 mmol) zugegeben wurde, rührte der Reaktionsansatz bei 80 °C für 4 h. Es wurde auf Raumtemperatur runtergekühlt und 25 mL 2 M HCl hinzugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat (2 x 40 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie (*n*-Pantan/Ethylacetat, Ethylacetat 0 → 100 %) aufgereinigt, sodass 3,5-Di-*tert*-butylsalicylaldehyd als hellgelber Feststoff erhalten werden konnte.

Ausb.: 774 mg (3.33 mmol, 68 %)

Summenformel: C₁₅H₂₂O₂

Molmasse: 234.33 g/mol

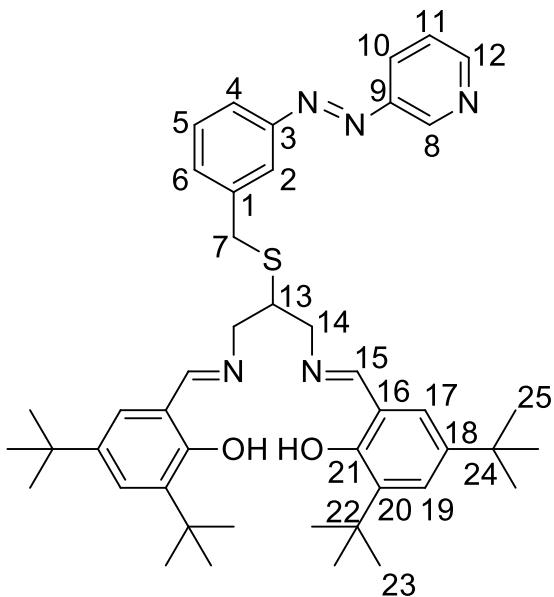
Elementaranalyse berechnet für C₁₅H₂₂O₂: C, 76.88; H, 9.46; gefunden: C, 76.90; H, 9.00.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3405, 3368 (br, w, OH-Val.), 2954 (s, aliph. CH-Val.), 2909, 2869, 2844 (m, aliph. CH-Val.), 1646 (s, C=O-Val.), 1380 (m, C(CH₃)₃-Def.), 1360 (s, C(CH₃)₃-Def.), 1227 (s, OH-Def.), 1168 (s, C-O-Val.).

¹H-NMR (200.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 11.64 (d, 1 H, H-7), 9.87 (s, 1 H, OH), 7.59 (d, ⁴J_{H-6, H-4} = 2.4 Hz, 1 H, H-6), 7.34 (d, ⁴J_{H-4, H-6} = 2.4 Hz, 1 H, H-4), 1.43 (s, 9 H, H-9), 1.33 (s, 9 H, H-11) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 197.5 (Cq, 1 C, C-7), 159.2 (Cq, 1 C, C-2), 141.8 (Cq, 1 C, C-3), 137.7 (Cq, 1 C, C-5), 132.0 (CH, 1 C, C-4/C-6), 128.0 (CH, 1 C, C-4/C-6), 120.1 (Cq, 1 C, C-1), 35.2 (Cq, 1 C, C-8/C-10), 34.4 (Cq, 1 C, C-8/C-10), 31.5 (CH₃, 3 C, C-9/C-11), 29.4 (CH₃, 3 C, C-9/C-11) ppm.

8.4.23 Synthese von N,N'-[Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidien)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (75)^[204]



Unter N₂-Atmosphäre wurde eine Lösung von 3,5-Di-tert-butylsalicylaldehyd (214 mg, 0.914 mmol) in 2 mL abs. Ethanol tropfenweise zu einer Suspension von 3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin (100 mg, 0.332 mmol) und 30 mg Magnesiumsulfat in 5 mL abs. Ethanol gegeben. Der Reaktionsansatz wurde für 18 h bei 87 °C gerührt. Nachdem das Magnesiumsulfat abfiltriert wurde, wurde i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat; Ethylacetat 0% → 100 %), sodass der Ligand als orangenes Öl erhalten werden konnte.

Ausbeute: 125 mg (0.170 mol, 51 %)

Summenformel: C₄₅H₅₉N₅O₂S

Molmasse: 734.05 g/mol

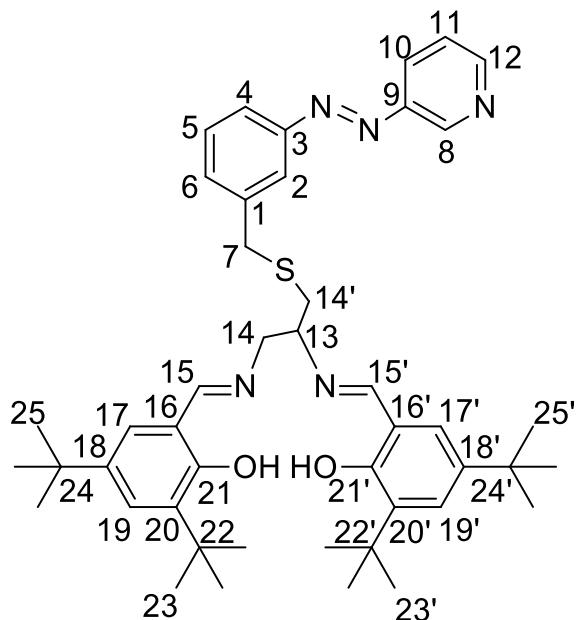
HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₄₅H₆₀N₅O₂S [M+H]⁺: 734.44622, 735.44958, 736.45290, 737.44543, 738.44875; gefunden: 734.44474, 735.44795, 736.45112, 737.44397, 738.44707.

UV/Vis: 0.027 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 328 nm (π-π*, 25889 Lmol⁻¹cm⁻¹), 433 nm (n-π*, 2420 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 118 h.

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 13.54-13.34 (m, 2 H, OH), 9.20 (t, ⁴J_{H-8, H-12} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-8, H-10} = 1.7 Hz, 1 H, H-8), 8.72-8.69 (m, 1 H, H-12), 8.36 (s, 1 H, H-15), 8.33 (d, 1 H, H-15), 8.13 (ddt, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.94-7.91 (m, 1 H, H-2), 7.85-7.80 (m, 1 H, H-4), 7.49-7.41 (m, 3 H, H-5, H-6, H-11), 7.39 (d, ⁴J_{H-19, H-17} = 2.5 Hz, 1 H, H-19), 7.37 (t, ⁴J_{H-19, H-17} = 2.7 Hz, 1 H, H-19), 7.08 (d, ⁴J_{H-17, H-19} = 2.5 Hz, 1 H, H-17), 7.04 (d, ⁴J_{H-17, H-19} = 2.4 Hz, 1 H, H-17), 4.01-2.71 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14), 1.45 (s, 9 H, H-23), 1.43 (s, 9 H, H-23), 1.29 (s, 9 H, H-25), 1.27 (d, 9 H, H-25) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 168.1, 167.5 (Cq, 2 C, C-15), 158.2, 158.1 (CH, 2 C, C-21), 152.9 (Cq, 1 C, C-3), 151.9 (CH, 1 C, C-12), 148.0 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 140.4 (Cq, 1 C, C-1), 139.8 (Cq, 2 C, C-20), 136.9, 136.8 (Cq, 2 C, C-18), 132.4 (CH, 1 C, C-6), 129.7 (CH, 1 C, C-5), 127.4, 127.3 (CH, 2 C, C-19), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 126.3 (CH, 2 C, C-17), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.5 (CH, 1 C, C-2), 122.3 (CH, 1 C, C-4), 117.9, 117.7 (Cq, 2 C, C-16), 63.8, 61.9 (CH₂, 2 C, C-14), 46.4 (CH, 1 C, C-13), 36.9, 36.3 (CH₂, 1 C, C-7), 35.2 (Cq, 2 C, C-22), 34.3 (Cq, 2 C, C-24), 31.6 (CH₃, 6 C, C-23), 29.6 (CH₃, 6 C, C-25) ppm.

NMR-Auswertung im Fall der falschen Verknüpfung:

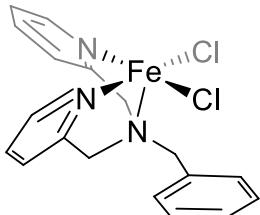


¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 13.54-13.34 (m, 2 H, OH', OH), 9.20 (t, ⁴J_{H-8, H-12} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-8, H-10} = 1.7 Hz, 1 H, H-8), 8.72-8.69 (m, 1 H, H-12), 8.36 (s, 1 H, H-15'), 8.33 (d, 1 H, H-15), 8.13 (ddt, ³J_{H-10, H-11} = 8.2 Hz, ⁴J_{H-10, H-12} = 2.4 Hz, ⁴J_{H-10, H-8} = 1.6 Hz, 1 H, H-10), 7.94-7.91 (m, 1 H, H-2), 7.85-7.80 (m, 1 H, H-4), 7.49-7.41 (m, 3 H, H-5, H-6, H-11), 7.39 (d, ⁴J_{H-19', H-17'} = 2.5 Hz, 1 H, H-19'), 7.37 (t, ⁴J_{H-19, H-17} = 2.7 Hz, 1 H, H-19), 7.08 (d, ⁴J_{H-17', H-19'} = 2.5 Hz, 1 H, H-17'), 7.04 (d, ⁴J_{H-17, H-19} = 2.4 Hz, 1 H, H-17), 4.01-2.71 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14', H-14), 1.45 (s, 9 H, H-23'), 1.43 (s, 9 H, H-23), 1.29 (s, 9 H, H-25'), 1.27 (d, 9 H, H-25) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 168.1 (Cq, 1 C, C-15'), 167.5 (Cq, 1 C, C-15), 158.2 (CH, 1 C, C-21'), 158.1 (CH, 1 C, C-21), 152.9 (Cq, 1 C, C-3), 151.9 (CH, 1 C, C-12), 148.0 (Cq, 1 C, C-9), 147.6 (CH, 1 C, C-8), 140.4 (Cq, 1 C, C-1), 139.8 (Cq, 2 C, C-20', C-20), 136.9 (Cq, 1 C, C-18'), 136.8 (Cq, 1 C, C-18), 132.4 (CH, 1 C, C-6), 129.7 (CH, 1 C, C-5), 127.4 (CH, 1 C, C-19'), 127.3 (CH, 1 C, C-19), 127.1 (CH, 1 C, C-10), 126.3 (CH, 2 C, C-17', C-17), 124.1 (CH, 1 C, C-11), 123.5 (CH, 1 C, C-2), 122.3 (CH, 1 C, C-4), 117.9 (Cq, 1 C, C-16'), 117.7 (Cq, 1 C, C-16), 63.8 (CH₂, 1 C, C-14'), 61.9 (CH₂, 1 C, C-14), 46.4 (CH, 1 C, C-13), 36.9, 36.3 (CH₂, 1 C, C-7), 35.2 (Cq, 2 C, C-22', C-22), 34.3 (Cq, 2 C, C-24', C-24), 31.6 (CH₃, 6 C, C-23', C-23), 29.6 (CH₃, 6 C, C-25', C-25) ppm.

8.5 Komplexsynthesen

8.5.1 Synthese von [Fe(trident)Cl₂] (20)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (0.6 g, 2.08 mmol) in 1.5 mL abs. Methanol zu einer Lösung von Eisen(II)chlorid (0.26 g, 2.08 mmol) in 3 mL abs. Methanol gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz 1 d bei RT rührte, wurde der erhaltene beige Feststoff abfiltriert, mit abs. Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.37 g (0.88 mmol, 42 %)

Summenformel: C₁₉H₁₉Cl₂FeN₃

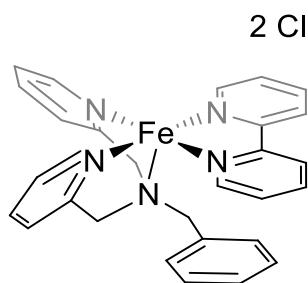
Molmasse: 414.10 g/mol

Elementaranalyse: berechnet für C₁₉H₁₉Cl₂FeN₃: C, 54.84; H, 4.60; N, 10.10; Cl, 17.04 gefunden: C, 53.61; H, 4.78; N, 9.62; Cl, 17.69.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3065 (w), 3030 (w), 2898 (w), 1601 (m), 1571 (w), 1479 (m), 1445 (m), 1432 (m), 1364 (w), 1306 (w), 1148 (m), 1050 (m), 1015 (m), 964 (w), 869 (w), 846 (w), 756 (m), 706 (m), 648 (w), 603 (w), 500 (w).

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₁₉H₁₉Cl₂FeN₃ [M+H]⁺: 415.03000, 416.03335, 417.02705, gefunden: 415.02933, 416.03249, 417.02633.

8.5.2 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bipy})]\text{Cl}_2$ (6)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von $[\text{Fe}(\text{trident})\text{Cl}_2]$ (26.0 mg, 0.062 mmol) in 2 mL abs. Methanol mit einer Lösung von 2,2'-Bipyridin (9.68 g, 0.062 mmol) in 1 mL abs. Methanol versetzt. Nachdem der Reaktionsansatz 1 h bei RT rührte, wurde der erhaltene dunkelrote Feststoff abfiltriert, mit abs. Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.004 g (0.007 mmol, 12 %)

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{FeN}_5$

Molmasse: 572.31 g/mol

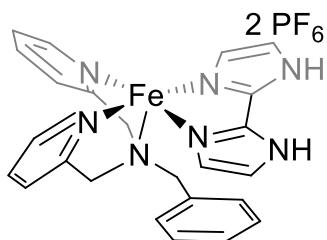
Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{FeN}_5$: C, 60.86; H, 4.76; N, 12.24; gefunden: C, 59.65; H, 4.94; N, 12.24.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3075 (w), 3026 (w), 2942 (w), 2907 (w), 2856 (w), 1605 (m), 1574 (w), 1484 (m), 1435 (m), 1356 (w), 1296 (m), 1158 (m), 1054 (m), 1017 (m), 986 (m), 815 (m), 757 (m), 708 (m), 600 (m), 506 (m), 474 (m).

ESI-MS: m/z berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{FeN}_5$ $[\text{M}]^{2+}$: 250.58, 251.08, 249.58, gefunden: 250.58, 251.08, 249.58; berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{27}\text{ClFeN}_5$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$: 536.13, 537.13, 538.13, gefunden: 536.13, 537.13, 538.13.

UV/Vis: 0.030 mM in DCM: 265 nm ($18150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 389 nm ($2192 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 0.021 mM in Pyridin: 389 nm ($1002 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

8.5.3 Synthese von $[\text{Fe}(\text{trident})(\text{bim})](\text{PF}_6)_2$ (10)^[183,184]



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von Eisen(II)triflat (0.142 g, 0.40 mmol) in 4 mL abs. Methanol zu einer Suspension von 2,2'-Bisimidazol (0.054 g, 0.40 mmol) in 16 mL abs. Ethanol gegeben und 30 Sekunden bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (0.116 g, 0.40 mmol) in 4 mL abs. Methanol hinzugegeben und weitere 60 Sekunden bei RT gerührt. Es wurde filtriert und mit 1 mL abs. Ethanol gewaschen. Das Filtrat wurde mit einer Lösung von Natriumhexafluorophosphat (0.162 g, 0.96 mmol) in 4 mL abs. Methanol versetzt und bei RT für 18 h gerührt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde abfiltriert und mit abs. Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde für 5 Tage bei -15 °C gelagert und der ausgefallene, dunkelrote Feststoff abfiltriert, mit abs. Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.068 g (0.088 mmol, 22 %)

Summenformel: C₂₅H₂₅F₁₂FeN₇P₂

Molmasse: 769.29 g/mol

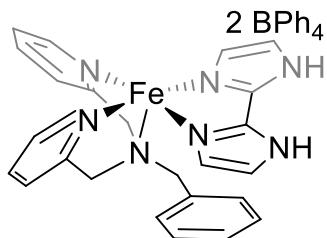
Elementaranalyse: berechnet für C₂₅H₂₅F₁₂FeN₇P₂: C, 39.03; H, 3.28; N, 12.75; gefunden: C, 39.67; H, 3.41; N, 12.98.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3378 (br, w), 3176 (w), 2940 (w), 1607 (m), 1572 (w), 1529 (m), 1490 (w), 1441 (m), 1295 (w), 1238 (br, w), 1100 (w), 1026 (m), 832 (s), 760 (s), 707 (m), 685 (m), 554 (s).

ESI-MS: *m/z* berechnet für C₂₅H₂₅FeN₇ [M]²⁺: 239.58, 240.08, 238.58, gefunden: 239.58, 240.08, 238.58.

UV/Vis: 0.064 mM in DCM: 284 nm (21256 L mol⁻¹ cm⁻¹), 362 nm (1128 L mol⁻¹ cm⁻¹); 0.064 mM in Pyridin: 312 nm (26779 L mol⁻¹ cm⁻¹).

8.5.4 Synthese von [Fe(trident)(bim)](BPh₄)₂ (**10**)^[183,184]



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von Eisen(II)perchlorat-Hydrat (0.102 g, 0.40 mmol) in 4 mL abs. Methanol zu einer Suspension von 2,2'-Bisimidazol (0.054 g, 0.40 mmol) in 16 mL abs. Ethanol gegeben und 30 Sekunden bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (0.116 g, 0.40 mmol) in 4 mL abs. Methanol hinzugegeben und weitere 60 Sekunden bei RT gerührt. Es wurde filtriert und mit 1 mL abs. Ethanol gewaschen. Das Filtrat wurde mit Natriumtetraphenylborat (0.329 g, 0.96 mmol) und der sofort ausgefallene dunkelrote Feststoff abfiltriert, mit abs. Diethylether und abs. Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.139 g (0.124 mmol, 31 %)

Summenformel: C₇₃H₆₅B₂FeN₇

Molmasse: 1117.81 g/mol

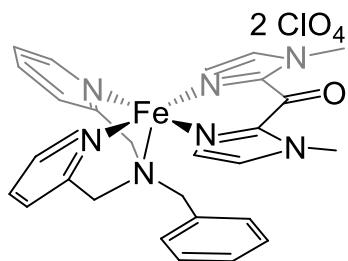
Elementaranalyse: berechnet für C₇₃H₆₅B₂FeN₇: C, 78.44; H, 5.86; N, 8.77; gefunden: C, 77.42; H, 5.47; N, 8.21.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3060 (br, w), 2973 (br, w), 2917 (br, w), 2768 (w), 1605 (m), 1574 (w), 1523 (m), 1484 (m), 1431 (m), 1321 (w), 1158 (w), 1129 (w), 1086 (m), 1053 (m), 1021 (m), 994 (m), 815 (s), 755 (s), 706 (m), 688 (s).

ESI-MS: *m/z* berechnet für C₂₅H₂₅FeN₇ [M]²⁺: 239.58, 240.08, 238.58, gefunden: 239.58, 240.08, 238.58.

UV/Vis: 0.016 mM in DCM: 353 nm (7665 L mol⁻¹ cm⁻¹); 0.017 mM in Pyridin: 353 nm (4592 L mol⁻¹ cm⁻¹).

8.5.5 Synthese von [Fe(trident)(bmik)](ClO₄)₂ (14)^[186]



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (0.58 g, 2.0 mmol) in 2.5 mL abs. Methanol zu einer Lösung von Eisen(II)perchlorat-Monohydrat (0.51 g, 2.0 mmol) in 1 mL abs. Methanol gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz 4 d bei RT rührte, wurde eine Lösung von Bis(1-methylimidazol)keton (0.19 g, 1.0 mmol) in 2.5 mL abs. Methanol zugegeben und der Ansatz für 20 h bei RT gerührt. Der ausgefallene hellblaue Feststoff wurde filtriert und mit abs. Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde auf 2 mL eingeengt und bei 8 °C gelagert, bis das gewünschte Produkt ausfiel. Der dunkelblaue Feststoff wurde filtriert, mit abs. Methanol und mit abs. Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.38 g (0.52 mmol, 52 %)

Summenformel: C₂₈H₂₉Cl₂FeN₇O₉

Molmasse: 734.32 g/mol

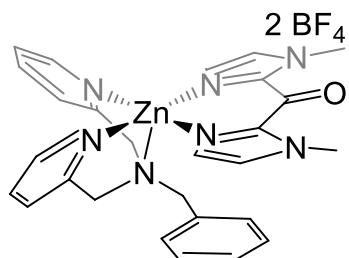
Elementaranalyse: berechnet für C₂₈H₂₉Cl₂FeN₇O₉: C, 45.80; H, 3.98; N, 13.35; gefunden: C, 46.41; H, 4.03; N, 13.05.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3135 (br, w), 2966 (br, w), 2928 (br, w), 2865 (br, w), 1768 (w), 1640 (w), 1608 (w), 1487 (w), 1427 (m), 1292 (w), 1168 (w), 1082 (s), 1025 (s), 900 (s), 766 (s), 707 (m), 620 (s), 603 (m).

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₂₈H₂₉FeN₇O [M]²⁺: 267.58860, 268.09028, 268.59196, 269.09363; gefunden: 267.58846, 268.09013, 268.59181, 269.08756.

UV/Vis: 0.034 mM in DCM: 330 nm (22153 L mol⁻¹ cm⁻¹), 569 nm (1392 L mol⁻¹ cm⁻¹); 0.034 mM in Pyridin: 322 nm (21936 L mol⁻¹ cm⁻¹).

8.5.6 Synthese von $[\text{Zn}(\text{trident})(\text{bmik})](\text{BF}_4)_2$ (22)



Eine Lösung von Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin (0.30 g, 1.04 mmol) in 5 mL Methanol wurde zu einer Lösung von Zink(II)tetrafluoroborat-Monohydrat (0.25 g, 1.04 mmol) in 5 mL Methanol gegeben. Nachdem der Reaktionsansatz 4 d bei RT rührte, wurde eine Lösung von Bis(1-methylimidazol)keton (0.1 g, 0.52 mmol) in 5 mL Methanol zugegeben und der Ansatz für 20 h bei RT gerührt. Der Reaktionsansatz wurde bei -15 °C gelagert und der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit Methanol und Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde vollständig i. Vak. eingeengt und mit dest. Wasser, Ethylacetat, Methanol und Ethanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt konnte nicht sauber erhalten werden.

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{OZn}$

Molmasse: 718.57 g/mol

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_7\text{OZn}$: C, 46.80; H, 4.07; N, 13.64; F, 21.15; gefunden: C, 50.73; H, 5.31; N, 11.32; F, 1.69.

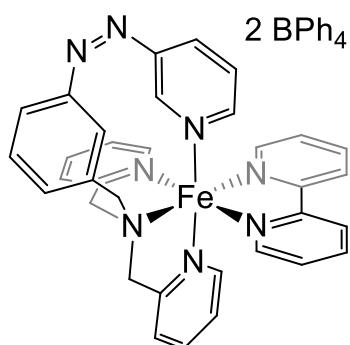
IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3144 (br, w), 3079 (br, w), 2935 (br, w), 2865 (br, w), 1655 (w), 1611 (w), 1491 (w), 1423 (m), 1292 (w), 1167 (w), 1052 (s), 1029 (s), 903 (s), 757 (s), 704 (s), 650 (m), 603 (m).

HR-ESI-MS: m/z berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{OZn}$ $[\text{M}]^{2+}$: 271.58570, 272.08738, 272.58415, 273.08580, 273.58356; gefunden: 271.58559, 272.08718, 272.58397, 273.08516, 273.58332.

UV/Vis: 0.029 mM in DCM: 327 nm ($8738 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 569 nm ($471 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); 0.031 mM in Pyridin: 324 nm ($8961 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Anmerkung zu den UV/Vis-Daten: Da der Komplex verunreinigt war, stimmen die eingesetzten Konzentrationen und die berechneten Extinktionswerte nicht.

8.5.7 Synthese von [Fe(azpy-trident)(bipy)](BPh₄)₂ (23)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von [*N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (0.330 g, 0.837 mmol) in 8 mL abs. Methanol unter Rühren für 30 min mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Anschließend ist diese Lösung zu einer Lösung von Eisen(II)chlorid (0.106 g, 0.837 mmol) in 3 mL abs. Methanol gegeben und der Reaktionskolben vollständig mit Alufolie abgedeckt worden. Nachdem der Reaktionsansatz für 2 d bei RT gerührt wurde, ist eine Lösung von Natriumtetraphenylborat (0.580 g, 1.695 mmol) in 2 mL abs. Methanol hinzugegeben worden. Anschließend wurde eine Lösung von 2,2'-Bipyridin (0.130 g, 0.832 mmol) in 2 mL abs. Methanol hinzugegeben, der ausgefallene rote Feststoff abfiltriert und mit 1 mL abs. Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde für 1 h bei RT gerührt und anschließend 3 d bei -15 °C gelagert. Der ausgefallene orange-braune Feststoff wurde abfiltriert, mit abs. Diethylether und abs. Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt konnte nicht sauber erhalten werden.

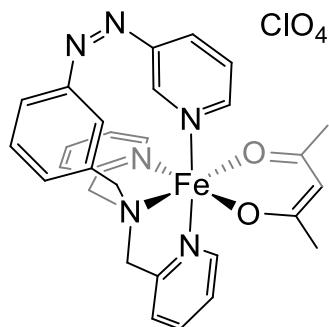
Summenformel: C₈₂H₇₀B₂FeN₈

Molmasse: 1244.95 g/mol

Elementaranalyse: berechnet für C₈₂H₇₀B₂FeN₈: C, 79.11; H, 5.67; N, 9.00; Cl, 0.00; gefunden: C, 73.26; H, 5.68; N, 9.43; Cl, 3.38; berechnet für C₅₈H₅₀BClFeN₈: C, 72.48; H, 5.24; N, 11.66; Cl, 3.69; gefunden: C, 73.26; H, 5.68; N, 9.43; Cl, 3.38.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3053 (br, w), 3032 (br, w), 2998 (br, w), 2981 (br, w), 1603 (m), 1579 (m), 1478 (m), 1460 (m), 1444 (m), 1425 (m), 1311 (w), 1265 (w), 1159 (w), 1017 (w), 844 (w), 764 (s), 731 (s), 702 (s), 611 (s).

8.5.8 Synthese von $[\text{Fe}(\text{azpy-trident})(\text{acac})]\text{ClO}_4$ (24)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von $[N,N\text{-Bis}(2\text{-pyridylmethyl})]\text{-3-(3-pyridylazo)benzylamin}$ (0.050 g, 0.127 mmol) in 3 mL abs. Methanol unter Rühren für 30 min mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Anschließend ist diese Lösung zu einer Lösung von Eisen(II)perchlorat-Hydrat (0.032 g, 0.126 mmol) in 4 mL abs. Methanol gegeben und der Reaktionskolben vollständig mit Alufolie abgedeckt worden. Nachdem der Reaktionsansatz für 18 h bei RT gerührt wurde, ist eine Lösung von Kaliumacetylacetonat (0.012 g, 0.127 mmol) in 0.7 mL abs. Methanol hinzugegeben worden. Der Reaktionsansatz wurde für 6 h bei RT gerührt, ca. die Hälfte des Volumens i. Vak. entfernt, mit abs. *n*-Hexan überschichtet und 7 d in der Kälte bei -15 °C gelagert. Der ausgefallene beige Feststoff wurde abfiltriert, mit abs. Diethylether und abs. Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.013 g (0.020 mmol, 16 %)

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{ClFeN}_6\text{O}_6$

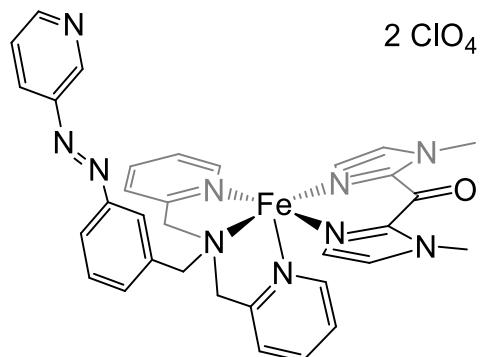
Molmasse: 648.88 g/mol

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{ClFeN}_6\text{O}_6$: C, 53.68; H, 4.50; N, 12.95; gefunden: C, 52.34; H, 4.46; N, 12.63.

ESI-MS: m/z berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{FeN}_6\text{O}_2$ $[\text{M}]^+$: 648.1, 649.1, 650.1; gefunden: 648.1, 649.1, 650.1.

UV/Vis: 0.016 mM in DCM mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 317 nm (45035 L mol⁻¹ cm⁻¹), 410 nm (4083 L mol⁻¹ cm⁻¹).

8.5.9 Synthese von [Fe(azpy-trident)(bmik)](ClO₄)₂ (27)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde eine Lösung von [*N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (0.100 g, 0.25 mmol) in 3 mL abs. Methanol zu einer Lösung von Eisen(II)perchlorat-Hydrat (0.064 g, 0.25 mmol) in 1 mL abs. Methanol gegeben und der Reaktionskolben unter Rühren mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Nachdem der Reaktionsansatz so 20 h bei RT rührte, wurde eine Lösung von Bis-(1-methylimidazol)keton (0.024 mg, 0.13 mmol) in 1 mL abs. MeOH zugegeben und der Ansatz für weitere 20 h ohne Belichtung bei RT gerührt. Die beiden ausgefallenen blauen und rot-braunen Feststoffe wurden filtriert, mit etwas abs. MeOH und mit abs. Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte als rot-brauner Feststoff von dem blauen Nebenprodukt manuell getrennt werden.

Ausbeute: 33.4 mg (0.040 mmol, 31 %)

Summenformel: C₃₃H₃₂Cl₂FeN₁₀O₉

Molmasse: 839.42 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₃₃H₃₂Cl₂FeN₁₀O₉: C, 47.22; H, 3.84; N, 16.69; gefunden: C, 47.69; H, 4.32; N, 16.24.

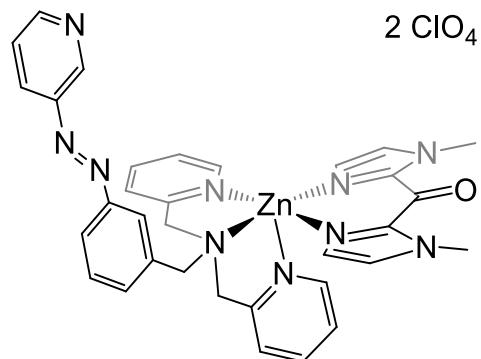
IR: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3136 (w), 3073 (w), 2946 (w), 1642 (w), 1607 (w), 1573 (w), 1523 (w), 1485 (w), 1424 (w), 1294 (w), 1193 (w), 1164 (w), 1079 (m), 1022 (m), 901 (w), 815 (w), 766 (m), 705 (m), 621 (m), 605 (w), 418 (w), 286 (w), 214 (w).

FT-Raman: $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3068 (w), 1585 (w), 1493 (m), 1458 (s), 1200 (s), 1140 (w), 1039 (w), 1024 (w), 1001 (w), 933 (w).

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₃₃H₃₂FeN₁₀O [M]²⁺: 319.10729, 320.10495, 320.60662, 321.10829; gefunden: 319.10691, 320.10452, 320.60617, 321.10472.

UV/Vis: 0.024 mM in DCM mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 320 nm (π - π^* , 35747 L mol⁻¹ cm⁻¹), 435 nm (n- π^* , 2545 L mol⁻¹ cm⁻¹).

8.5.10 Synthese von [Zn(azpy-trident)(bmik)](ClO₄)₂ (36)



Eine Lösung von [*N,N*-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin (0.250 g, 0.63 mmol) in 3 mL Methanol p.a. wurde zu einer Lösung von Zink(II)perchlorat-Hexahydrat (0.240 g, 0.63 mmol) in 2 mL Methanol p.a. gegeben und der Reaktionskolben unter Rühren mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet. Nachdem der Reaktionsansatz so für 1 d bei RT rührte, wurde eine Lösung von Bis(1-methylimidazol)keton (0.090 g, 0.48 mmol) in 6 mL Methanol p.a. zugegeben und der Ansatz für 1 d ohne Belichtung bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Methanol p.a. und Diethylether p.a. gewaschen und das Filtrat bei -15 °C gelagert. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol p.a. gewaschen und das Filtrat i. Vak. eingeengt. Nachdem erneut in wenigen Mengen Dichlormethan p.a. aufgenommen wurde, wurde der unlösliche Feststoff abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen und das Filtrat i. Vak. getrocknet. Es wurde in THF aufgenommen und dreimal mit 50 mL dest. Wasser gewaschen, die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Abschließend wurde in je 10 mL DCM und dest. Wasser gelöst, die DCM-Phase mit dest. Wasser extrahiert (4 × 50 mL) und die wässrige Phase mit DCM extrahiert (4 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der gewünschte Komplex konnte im erhaltenen braunen Öl nachgewiesen aber nicht rein erhalten werden.

Summenformel: C₃₃H₃₂Cl₂N₁₀O₉Zn

Molmasse: 848.95 g/mol

Elementaranalyse: berechnet für C₃₃H₃₂Cl₂N₁₀O₉Zn: C, 46.69; H, 3.80; N, 16.50; gefunden: C, 38.96; H, 4.00; N, 10.57.

IR: $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3145 (w), 3128 (w), 2968 (w), 1667 (m), 1545 (w), 1492 (m), 1463 (w), 1422 (s), 1393 (m), 1297 (m), 1250 (w), 1193 (m), 1079 (s), 974 (s), 903 (s), 797 (s), 771 (m), 725 (m), 696 (w), 644 (m), 621 (s), 600 (s).

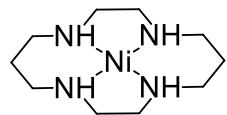
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, 300 K, DMSO-d₆): δ = 9.17 (dd, $^4J_{\text{H-8, H-10}} = 2.4 \text{ Hz}$, $^5J_{\text{H-8, H-11}} = 0.7 \text{ Hz}$, 1 H, H-8), 8.78 (dd, $^3J_{\text{H-12, H-11}} = 4.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-12, H-10}} = 1.6 \text{ Hz}$, 1 H, H-12), 8.71 (d, $^3J_{\text{H-18, H-17}} = 4.9 \text{ Hz}$, 2 H, H-18), 8.24 (ddd, $^3J_{\text{H-10, H-11}} = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-10, H-8}} = 2.4 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-10, H-12}} = 1.6 \text{ Hz}$, 1 H, H-10), 8.13 (td, $^3J_{\text{H-16, H-17}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H-16, H-15}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H-16, H-18}} = 1.6 \text{ Hz}$ 2 H, H-16), 8.06 -7.40 (m, 13 H, H-2, H-4, H-5, H-6, H-11, H-15, H-17, H-20, H-21), 4.29 (d, 2 H, H-13), 4.07 (s, 4 H, H-22), 3.97 (s, 2 H, H-7), 3.81 (d, 2 H, H-13) ppm.

HR-ESI-MS: m/z berechnet für C₃₃H₃₂N₁₀OZn [M]²⁺: 324.10205, 324.60373, 325.10050, 325.60206, 326.09991, 326.60158, 327.10325; gefunden: 324.10170, 324.60332, 325.10010, 325.60179, 326.09954, 326.60123, 327.24132.

UV/Vis: 0.021 mM in MeCN mit 324 nm (*trans* \rightarrow *cis*) und 440 nm (*cis* \rightarrow *trans*): 313 nm (π - π^* , 16479 L mol⁻¹ cm⁻¹), 435 nm (n- π^* , 2571 L mol⁻¹ cm⁻¹).

Anmerkung zum ¹³C-NMR: Die Signale im Spektrum weisen nur sehr geringe Intensitäten auf und eine Zuordnung der Signale war nur bei einzelnen Signalen möglich, weshalb hier von einer Angabe abgesehen wurde.

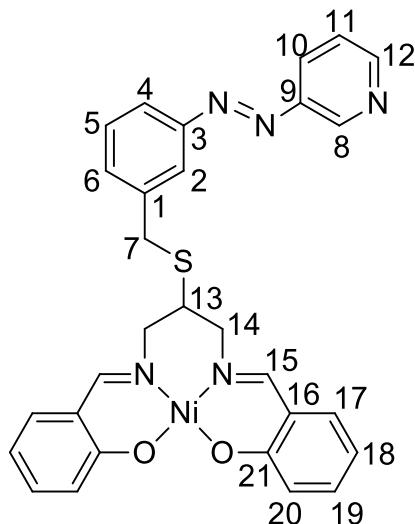
Anmerkung zu den UV/Vis-Daten: Da der Komplex verunreinigt war, stimmen die eingesetzten Konzentrationen und die berechneten Extinktionswerte nicht.

8.5.11 Synthese von Nickel(II)cyclam (37)^[197]2 ClO₄

Eine Lösung von Cyclam (0.250 g, 1.25 mmol) in 20 mL Ethanol wurde mit einer Lösung von Nickel(II)perchlorat-Hexahydrat (0.450 g, 1.23 mmol) in 10 mL Ethanol versetzt. Der dabei sofort ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Feststoff wurde in 20 mL Aceton und 5 mL Ethanol gelöst und 20 mL Diethylether langsam zugegeben. Der dabei erhaltene gelbe Feststoff von Nickel(II)cyclam wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 0.46 g (1.018 mmol, 83 %)**Summenformel:** C₁₀H₂₄Cl₂N₄NiO₈**Molmasse:** 457.92 g/mol**Elementaranalyse:** berechnet für C₁₀H₂₄Cl₂N₄NiO₈: C, 26.23; H, 5.28; N, 12.24; gefunden: C, 25.99; H, 5.42; N, 11.92.**IR:** $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3200 (br, w), 2963 (w), 2887 (w), 1454 (w), 1428 (w), 1305 (w), 1079 (m), 1015 (m), 933 (w), 911 (w), 893 (w), 866 (w), 818 (w), 773 (w), 621 (m), 565 (w), 533 (w), 501 (w), 424 (w).**HR-ESI-MS:** *m/z* berechnet für C₂₀H₂₄N₄Ni [M]²⁺: 129.06717, 129.56885, 130.06490, 130.56657, 131.06367; gefunden: 129.06733, 129.56891, 130.06492, 130.56656, 131.06369.

8.5.12 Synthese von *N,N'*-[Bis(salicylidien)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminnickel(II) (2)^[149]



N,N'-[Bis(salicylidien)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (221 mg, 0.433 mmol) wurde in abs. Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Nickel(II)acetylacetonat (111 mg, 0.433 mmol) versetzt. Nachdem der Reaktionsansatz für 1.5 h unter Rückfluss (75 °C) gerührt wurde, wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol; Methanol 0% → 5 %), sodass der Komplex als rot-orangener Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 235 mg (0.415 mmol, 96 %)

Summenformel: C₂₉H₂₅N₅NiO₂S

Molmasse: 566.31 g/mol

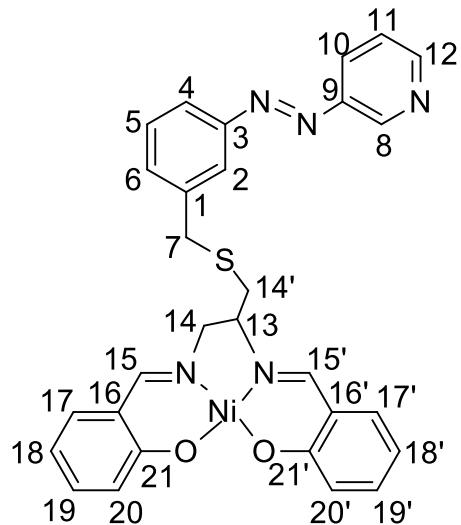
HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₂₉H₂₆N₅NiO₂S [M+H]⁺: 566.11552, 567.11888, 568.11100, 569.11433, 570.10827; gefunden: 566.11517, 567.11846, 568.11065, 569.11412, 570.10795.

UV/Vis: 0.031 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 326 nm (π-π*, 21838 Lmol⁻¹cm⁻¹), 424 nm (n-π*, 6559 Lmol⁻¹cm⁻¹).

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 8.14 (d, 1 H, H-8), 7.91 (t, ⁴J_{H-2, H-6} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 7.84 (ddd, ³J_{H-6, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-2} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.2 Hz, 1 H, H-6), 7.59 (ddd, ³J_{H-4, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.2 Hz, 1 H, H-4), 7.47 (t, ³J_{H-5, H-6} = 7.7 Hz, ³J_{H-5, H-4} = 7.7 Hz, 1 H, H-5), 7.31 (s, 1 H, H-15), 7.29 (s, 1 H, H-15'), 7.23-7.14 (m, 3 H, H-12, H-17), 6.99 (dtd, ³J_{H-19, H-20} = 7.7 Hz, ³J_{H-19, H-18} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-19, H-17} = 1.8 Hz, 1 H, H-19), 7.84-7.78 (m, 3 H, H-10, H-18), 7.50-7.43 (m, 3 H, H-11, H-20), 3.92-2.82 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 165.7 (Cq, 2 C, C-21), 163.2 (CH, 2 C, C-15), 153.3 (Cq, 1 C, C-3), 139.9 (Cq, 1 C, C-1), 134.8 (CH, 2 C, C-17), 134.6 (CH, 1 C, C-12), 133.4 (CH, 2 C, C-19), 132.9 (CH, 1 C, C-4), 130.2 (CH, 1 C, C-5), 123.8 (CH, 1 C, C-2), 122.8 (CH, 1 C, C-6), 121.2 (CH, 2 C, C-18), 121.0 (CH, 1 C, C-10), 120.8 (Cq, 2 C, C-16), 115.4 (CH, 2 C, C-20), 115.4 (CH, 1 C, C-11), 68.2 (CH, 1 C, C-13), 62.4 (CH₂, 2 C, C-14), 37.5 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

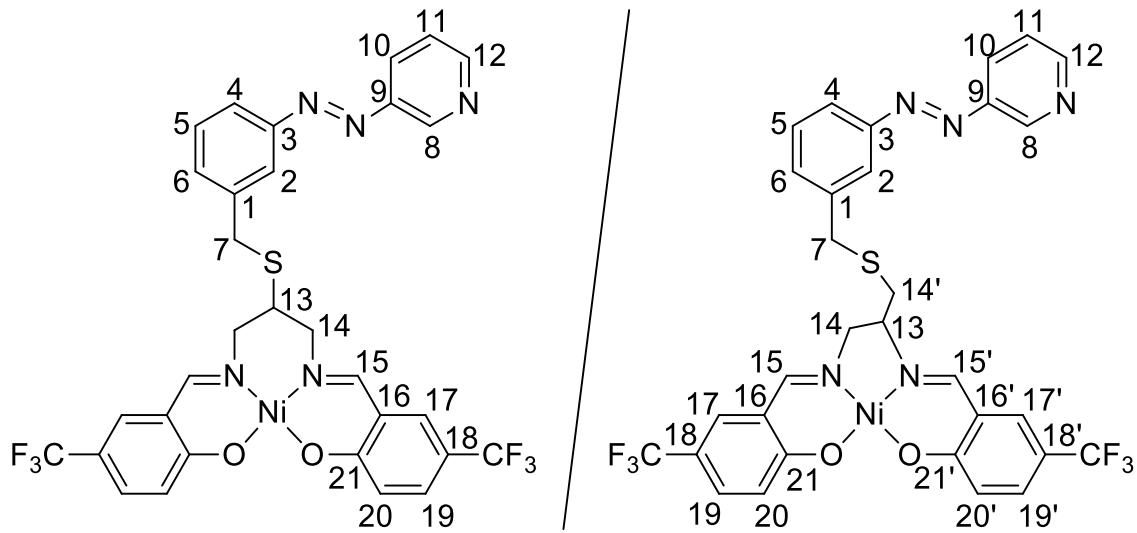
NMR-Auswertung im Fall der falschen Verknüpfung:



¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 8.14 (d, 1 H, H-8), 7.91 (t, ⁴J_{H-2, H-6} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 7.84 (ddd, ³J_{H-6, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-2} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.2 Hz, 1 H, H-6), 7.59 (ddd, ³J_{H-4, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.2 Hz, 1 H, H-4), 7.47 (t, ³J_{H-5, H-6} = 7.7 Hz, ³J_{H-5, H-4} = 7.7 Hz, 1 H, H-5), 7.31 (s, 1 H, H-15), 7.29 (s, 1 H, H-15'), 7.23-7.14 (m, 3 H, H-12, H-17', H-17), 6.99 (dt, ³J_{H-19, H-20} = 7.7 Hz, ³J_{H-19, H-18} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-19, H-17} = 1.8 Hz, 1 H, H-19', H-19), 7.84-7.78 (m, 3 H, H-10, H-18', H-18), 7.50-7.43 (m, 3 H, H-11, H-20', H-20), 3.92-2.82 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14', H-14) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CDCl₃): δ = 165.7 (Cq, 1 C, C-21'), 165.3 (Cq, 1 C, C-21), 163.2 (CH, 1 C, C-15'), 162.5 (CH, 1 C, C-15), 153.3 (Cq, 1 C, C-3), 139.9 (Cq, 1 C, C-1), 134.8 (CH, 2 C, C-17', C-17), 134.6 (CH, 1 C, C-12), 133.4 (CH, 1 C, C-19'), 133.1 (CH, 1 C, C-19), 132.9 (CH, 1 C, C-4), 130.2 (CH, 1 C, C-5), 123.8 (CH, 1 C, C-2), 122.8 (CH, 1 C, C-6), 121.2 (CH, 2 C, C-18', C-18), 121.0 (CH, 1 C, C-10), 120.8 (Cq, 1 C, C-16'), 120.4 (Cq, 1 C, C-16), 115.4 (CH, 2 C, C-20', C-20), 115.4 (CH, 1 C, C-11), 68.2 (CH, 1 C, C-13), 62.4 (CH₂, 2 C, C-14', C-14), 37.5 (CH₂, 1 C, C-7) ppm.

8.5.13 Synthese von *N,N'*-[Bis(5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylenediaminnickel(II) (54)^[203]



Unter Stickstoffatmosphäre wurde Nickel(II)acetylacetonat (27.1 mg, 0.105 mmol) in 2 mL abs. DCM gelöst und auf 60 °C erwärmt. Eine Lösung von *N,N'*-[Bis(5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylenediamin (0.068 g, 0.105 mmol) in 2 mL abs. DCM wurde hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 2 h unter Rückfluss (75 °C) gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol; Methanol 0% → 15 %), sodass der Komplex als orangener Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 70.0 mg (0.100 mmol, 95 %)

Summenformel: C₃₁H₂₃F₆N₅NiO₂S

Molmasse: 702.30 g/mol

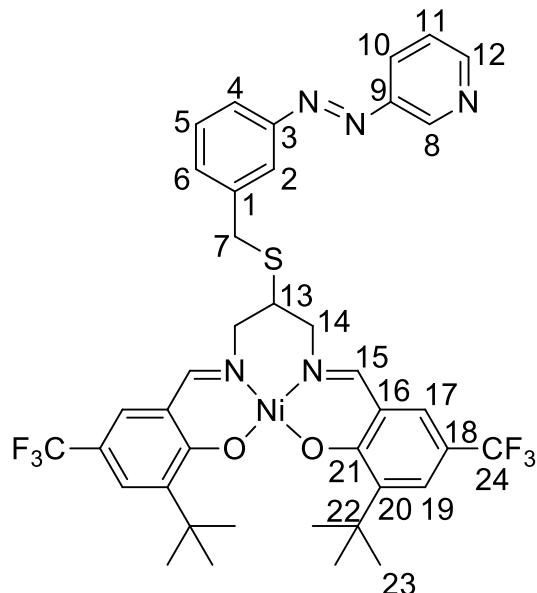
Elementaranalyse berechnet für C₃₁H₂₃F₆N₅NiO₂S: C, 53.02; H, 3.30; N, 9.97; S, 4.56; gefunden: C, 52.28; H, 3.56; N, 10.17; S, 4.94.

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₃₁H₂₄F₆N₅NiO₂S [M+H]⁺: 702.09029, 703.09364, 704.08577, 705.08902, 706.08298; gefunden: 702.08946, 703.09291, 704.08506, 705.08859, 706.08207.

UV/Vis: 0.028 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 318 nm (π-π*, 20979 Lmol⁻¹cm⁻¹), 415 nm (n-π*, 4101 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 148 h.

Anmerkung: Es konnten nur paramagnetische NMR-Spektren erhalten werden, weshalb keine NMR-spektroskopische Auswertung möglich gewesen ist.

8.5.14 Synthese von *N,N'*-[Bis(3-*tert*-Butyl-5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylen-diiminnickel(II) (55)^[205]



Unter Stickstoffatmosphäre wurde Nickel(II)acetylacetonat (39.5 mg, 0.154 mmol) in 3 mL abs. DCM gelöst und auf 50 °C erwärmt. Eine Lösung von *N,N'*-[Bis(3-*tert*-butyl-5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylen-diimin (115 mg, 0.152 mmol) in 5.5 mL abs. DCM wurde hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat; Ethylacetat 0% → 15 %), sodass der Komplex als orangener Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 35 mg (0.043 mmol, 28 %)

Summenformel: C₃₉H₃₉F₆N₅NiO₂S

Molmasse: 814.51 g/mol

HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₃₉H₄₀F₆N₅NiO₂S [M+H]⁺: 814.21549, 815.21883, 816.21098, 817.21420, 818.20821; gefunden: 814.21448, 815.21764, 816.21014, 817.21307, 818.20701.

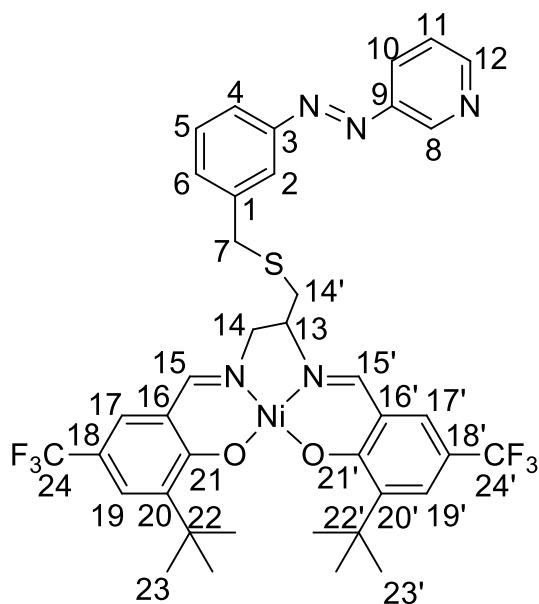
UV/Vis: 0.026 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 323 nm (π-π*, 25889 Lmol⁻¹cm⁻¹), 415 nm (n-π*, 8358 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 139 h.

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 8.12 (d, 1 H, H-8), 7.94 (t, ⁴J_{H-2, H-6} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 7.84 (ddd, ³J_{H-6, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-2} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.1 Hz, 1 H, H-6), 7.59 (ddd, ³J_{H-4, H-5} = 7.6 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.1 Hz, 1 H, H-4), 7.52-7.49 (m, 1 H, H-10), 7.48 (d, 1 H, H-15), 7.47 (t, ³J_{H-5, H-6} = 7.7 Hz, ³J_{H-5, H-4} = 7.7 Hz, 1 H, H-5), 7.41 (s, 1 H, H-15), 7.40-7.38 (m, 1 H, H-12), 7.38-7.36 (m, 2 H, H-17), 7.30-7.26 (m, 3 H, H-11, H-19), 3.95-2.84 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14), 1.36 (s, 18 H, H-23) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 167.1, 166.8 (Cq, 2 C, C-21), 163.9, 163.5 (CH, 2 C, C-15), 153.4 (Cq, 1 C, C-3), 152.5 (Cq, 1 C, C-9), 142.6, 142.4 (Cq, 2 C, C-20), 139.8 (Cq, 1 C, C-1), 133.0 (CH, 1 C, C-4), 130.2 (CH, 1 C, C-5), 129.7 (CH, 1 C, C-12), 129.5 (CH, 1 C, C-11), 129.4 (CH, 2 C, C-19), 127.2 (CH, 1 C, C-10), 127.2 (CH, 1 C, C-8), 127.0 (CH, 2 C, C-17), 123.7 (CH, 1 C, C-2), 123.0 (CH, 1 C, C-6), 120.2, 119.9 (Cq, 2 C, C-16), 116.7, 116.5 (Cq, 2 C, C-24), 116.4, 116.2 (Cq, 2 C, C-18), 68.4 (CH, 1 C, C-13), 62.8 (CH₂, 2 C, C-14), 37.2, 36.9 (CH₂, 1 C, C-7), 36.3 (Cq, 2 C, C-22), 29.6 (Cq, 6 C, C-23) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = -61.6 - -61.7 (m, 6 F, CF₃) ppm.

NMR-Auswertung im Fall der falschen Verknüpfung:

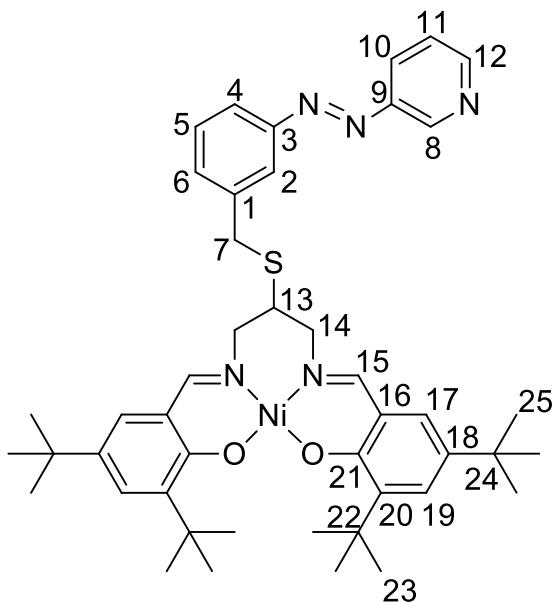


¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 8.12 (d, 1 H, H-8), 7.94 (t, ⁴J_{H-2, H-6} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-2, H-4} = 1.7 Hz, 1 H, H-2), 7.84 (ddd, ³J_{H-6, H-5} = 7.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-2} = 1.9 Hz, ⁴J_{H-6, H-4} = 1.1 Hz, 1 H, H-6), 7.59 (ddd, ³J_{H-4, H-5} = 7.6 Hz, ⁴J_{H-4, H-2} = 1.7 Hz, ⁴J_{H-4, H-6} = 1.1 Hz, 1 H, H-4), 7.52-7.49 (m, 1 H, H-10), 7.48 (d, 1 H, H-15'), 7.47 (t, ³J_{H-5, H-6} = 7.7 Hz, ³J_{H-5, H-4} = 7.7 Hz, 1 H, H-5), 7.41 (s, 1 H, H-15), 7.40-7.38 (m, 1 H, H-12), 7.38-7.36 (m, 2 H, H-17', H-17), 7.30-7.26 (m, 3 H, H-11, H-19', H-19), 3.95-2.84 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14', H-14), 1.36 (s, 18 H, H-23', H-23) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 167.1 (Cq, 1 C, C-21'), 166.8 (Cq, 1 C, C-21), 163.9 (CH, 1 C, C-15'), 163.5 (CH, 1 C, C-15), 153.4 (Cq, 1 C, C-3), 152.5 (Cq, 1 C, C-9), 142.6 (Cq, 1 C, C-20'), 142.4 (Cq, 1 C, C-20), 139.8 (Cq, 1 C, C-1), 133.0 (CH, 1 C, C-4), 130.2 (CH, 1 C, C-5), 129.7 (CH, 1 C, C-12), 129.5 (CH, 1 C, C-11), 129.4 (CH, 2 C, C-19', C-19), 127.2 (CH, 1 C, C-10), 127.2 (CH, 1 C, C-8), 127.0 (CH, 2 C, C-17', C-17), 123.7 (CH, 1 C, C-2), 123.0 (CH, 1 C, C-6), 120.2 (Cq, 1 C, C-16'), 119.9 (Cq, 1 C, C-16), 116.7 (Cq, 1 C, C-24'), 116.5 (Cq, 1 C, C-24), 116.4 (Cq, 1 C, C-18'), 116.2 (Cq, 1 C, C-18), 68.4 (CH, 1 C, C-13), 62.8 (CH₂, 2 C, C-14', C-14), 37.2, 36.9 (CH₂, 1 C, C-7), 36.3 (Cq, 2 C, C-22), 29.6 (Cq, 6 C, C-23', C-23) ppm.

¹⁹F-NMR (470.6 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = -61.6 (s, 3 F, CF₃'), -61.6 (d, 3 F, CF₃) ppm.

8.5.15 Synthese von N,N'-[Bis(3,5-di-tert-butylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiiminnickel(II) (56)^[205]



Unter Stickstoffatmosphäre wurde N,N'-[Bis(3,5-Di-tert-butyl-salicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin (144 mg, 0.196 mmol) in 1.5 mL abs. Dichlormethan gelöst und auf 60 °C erwärmt. Eine Lösung von Nickel(II)acetylacetonat (17.9 mg, 0.070 mmol) in 1.8 mL abs. DCM wurde hinzugegeben und der Reaktionsansatz für 1.5 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel aufgereinigt (Dichlormethan/Methanol; Methanol 0% → 2 %), sodass der Komplex als dunkelorangener Feststoff erhalten werden konnte.

Ausbeute: 70 mg (0.088 mmol, 45 %)

Summenformel: C₄₅H₅₇N₅NiO₂S

Molmasse: 790.72 g/mol

Elementaranalyse berechnet für C₄₅H₅₇N₅NiO₂S: C, 68.35; H, 7.27; N, 8.86; S, 4.06; gefunden: C, 66.94; H, 6.98; N, 8.26; S, 4.36.

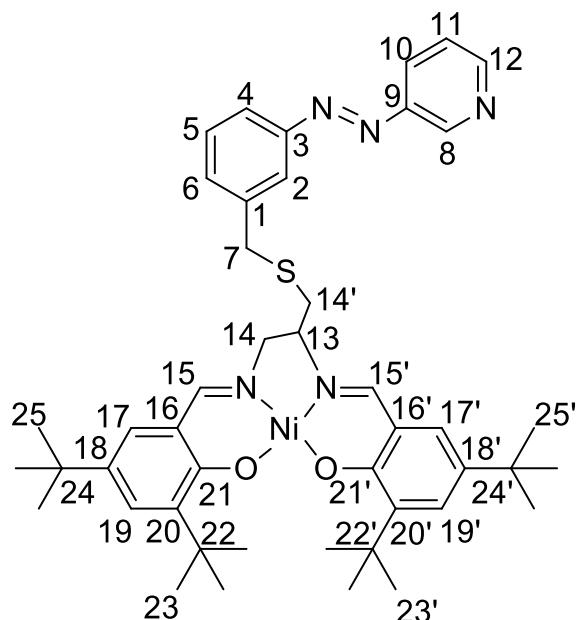
HR-ESI-MS: *m/z* berechnet für C₄₅H₅₈N₅NiO₂S [M+H]⁺: 790.36592, 791.36927, 792.36141, 793.36465, 794.35867; gefunden: 790.36591, 791.36911, 792.36103, 793.36453, 794.37678.

UV/Vis: 0.026 mM in Toluol mit 324 nm (*trans* → *cis*) und 440 nm (*cis* → *trans*): 325 nm (π-π*, 25533 Lmol⁻¹cm⁻¹), 433 nm (n-π*, 7462 Lmol⁻¹cm⁻¹), t_{1/2} = 183 h.

¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 7.95-7.70 (m, 4 H, H-8, H-2, H-6, H-4), 7.66-7.40 (m, 4 H, H-5, H-10, H-11, H-12), 7.39 (d, 1 H, H-15), 7.30 (d, ⁴J_{H-19, H-17} = 2.6 Hz, 1 H, H-19), 7.27 (t, ⁴J_{H-19, H-17} = 2.6 Hz, 1 H, H-19), 7.15 (s, 1 H, H-15), 6.88 (dd, ⁴J_{H-17, H-19} = 2.6 Hz, 1 H, H-17), 6.85 (d, ⁴J_{H-17, H-19} = 2.6 Hz, 1 H, H-17), 3.98-2.85 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14), 1.37 (d, 9 H, H-23), 1.35 (s, 9 H, H-23), 1.27-1.23 (m, 18 H, H-25) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 165.8, 163.6 (CH, 2 C, C-15), 163.1, 162.7 (Cq, 2 C, C-21), 153.5 (Cq, 1 C, C-3), 140.7, 140.6 (Cq, 2 C, C-20), 140.4 (Cq, 1 C, C-9) 139.8 (Cq, 1 C, C-1), 136.7, 136.6 (Cq, 2 C, C-18), 133.2 (CH, 1 C, C-5), 132.6 (CH, 1 C, C-4), 130.2 (CH, 1 C, C-12), 130.1 (CH, 1 C, C-11), 129.9, 129.8 (CH, 2 C, C-19), 129.6 (CH, 1 C, C-10), 126.7, 126.6 (CH, 2 C, C-17) 126.3 (CH, 1 C, C-2), 123.1 (CH, 1 C, C-6), 122.9 (CH, 1 C, C-8), 120.5, 119.8 (Cq, 2 C, C-16), 62.8, 60.8 (CH₂, 2 C, C-14), 41.9 (CH, 1 C, C-13), 37.2, 35.9 (CH₂, 1 C, C-7), 36.2 (Cq, 2 C, C-22), 34.2 (Cq, 2 C, C-24), 31.6 (Cq, 6 C, C-23), 30.0, 29.9 (Cq, 6 C, C-25) ppm.

NMR-Auswertung im Fall der falschen Verknüpfung:



¹H-NMR (400.1 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 7.95-7.70 (m, 4 H, H-8, H-2, H-6, H-4), 7.66-7.40 (m, 4 H, H-5, H-10, H-11, H-12), 7.39 (d, 1 H, H-15'), 7.30 (d, ⁴J_{H-19', H-17'} = 2.6 Hz, 1 H, H-19'), 7.27 (t, ⁴J_{H-19, H-17} = 2.6 Hz, 1 H, H-19), 7.15 (s, 1 H, H-15), 6.88 (dd, ⁴J_{H-17', H-19'} = 2.6 Hz, 1 H, H-17'), 6.85 (d, ⁴J_{H-17, H-19} = 2.6 Hz, 1 H, H-17), 3.98-2.85 (m, 7 H, H-7, H-13, H-14', H-14), 1.37 (d, 9 H, H-23'), 1.35 (s, 9 H, H-23), 1.27-1.23 (m, 18 H, H-25', H-25) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, 300 K, CD₂Cl₂): δ = 165.8 (CH, 1 C, C-15'), 163.6 (CH, 1 C, C-15), 163.1 (Cq, 1 C, C-21'), 162.7 (Cq, 1 C, C-21), 153.5 (Cq, 1 C, C-3), 140.7 (Cq, 1 C, C-20'), 140.6 (Cq, 1 C, C-20), 140.4 (Cq, 1 C, C-9) 139.8 (Cq, 1 C, C-1), 136.7 (Cq, 1 C, C-18'), 136.6 (Cq, 1 C, C-18), 133.2 (CH, 1 C, C-5), 132.6 (CH, 1 C, C-4), 130.2 (CH, 1 C, C-12), 130.1 (CH, 1 C, C-11), 129.9 (CH, 1 C, C-19'), 129.8 (CH, 1 C, C-19), 129.6 (CH, 1 C, C-10), 126.7 (CH, 1 C, C-17'), 126.6 (CH, 1 C, C-17) 126.3 (CH, 1 C, C-2), 123.1 (CH, 1 C, C-6), 122.9 (CH, 1 C, C-8), 120.5 (Cq, 1 C, C-16'), 119.8 (Cq, 1 C, C-16), 62.8 (CH₂, 1 C, C-14'), 60.8 (CH₂, 1 C, C-14), 41.9 (CH, 1 C, C-13), 37.2, 35.9 (CH₂, 1 C, C-7), 36.2 (Cq, 2 C, C-22', C-22), 34.2 (Cq, 2 C, C-24', C-24), 31.6 (Cq, 6 C, C-23', C-23), 30.0 (Cq, 3 C, C-25'), 29.9 (Cq, 3 C, C-25) ppm.

9 Literatur

- [1] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [2] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1933**, *66*, 656–661.
- [3] L. Cambi, L. Malatesta, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1937**, *70*, 2067–2078.
- [4] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [5] E. König, K. Madeja, *Chem. Commun.* **1966**, 61–62.
- [6] E. König, K. Madeja, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 48–55.
- [7] E. König, K. Madeja, K. J. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1146–1153.
- [8] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [9] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [10] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III* (Eds.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer: Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 221–249.
- [11] M. A. Halcrow (Ed.) *Spin-Crossover Materials: Properties and Applications*, Wiley: Chichester, **2013**.
- [12] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [13] J. Kröber, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [14] M. P. Shores, C. M. Klug, S. R. Fiedler in *Spin-Crossover Materials. Properties and Applications* (Ed.: M. A. Halcrow), Wiley: Chichester, **2013**, pp. 281–302.
- [15] K. A. Mirica, F. Ilievski, A. K. Ellerbee, S. S. Shevkoplyas, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4134–4140.
- [16] K. A. Mirica, S. S. Shevkoplyas, S. T. Phillips, M. Gupta, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10049–10058.
- [17] E. Stadler, M. Dommaschk, P. Frühwirt, R. Herges, G. Gescheidt, *Che. Phys. Chem.* **2018**, *19*, 571–574.
- [18] R. N. Muller, L. Vander Elst, S. Laurent, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8405–8407.
- [19] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönichsen, F. Tuczek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [20] I.-R. Jeon, J. G. Park, C. R. Haney, T. D. Harris, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2461–2465.
- [21] M. Dommaschk, M. Peters, F. Gutzeit, C. Schütt, C. Näther, F. D. Sönichsen, S. Tiwari, C. Riedel, S. Boretius, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.
- [22] R. Herges, *Nachrichten aus der Chemie* **2011**, *59*, 817–821.
- [23] G.-L. Davies, I. Kramberger, J. J. Davis, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9704–9721.
- [24] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto jr., L. Stryer, *Stryer Biochemie*, 8. Auflage, Springer Spektrum: Berlin, **2018**.

- [25] K. P. Kepp, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *344*, 363–374.
- [26] P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 581–591.
- [27] P. Gütlich, H. A. Goodwin in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* (Eds.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer: Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 1–47.
- [28] A. H. Ewald, R. L. Martin, I. G. Ross, A. H. White, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1964**, *280*, 235–257.
- [29] R. L. Mössbauer, *Z. Physik* **1958**, *151*, 124–143.
- [30] P. Gütlich, H. A. Goodwin (Eds.) *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*, Springer: Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [31] M. A. Halcrow, *Chemical communications (Cambridge, England)* **2013**, *49*, 10890–10892.
- [32] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 5. Auflage, De Gruyter: Berlin, Boston, **2014**.
- [33] A. Hauser in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* (Eds.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer: Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 49–58.
- [34] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, 1. Aufl., 2. Nachdruck, Wiley-VCH: Weinheim, **2008**.
- [35] A. Hauser, P. Gütlich, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4245–4248.
- [36] S. Bonhommeau, G. Molnár, A. Galet, A. Zwick, J.-A. Real, J. J. McGarvey, A. Bousseksou, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4137–4141.
- [37] B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098–10101.
- [38] M. A. Halcrow, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1178–1188.
- [39] K. S. Murray, C. J. Kepert in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I* (Eds.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer: Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 195–228.
- [40] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [41] M.-M. Russew., S. Hecht, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348–3360.
- [42] N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* **1999**, *401*, 152–155.
- [43] N. Jayaraman, *Current Science* **2016**, *111*, 1289–1292.
- [44] NobelPrize.org, "The Nobel Prize in Chemistry 2016", can be found under <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2016/press-release/>, **2022**.
- [45] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184.
- [46] T. Niazov, B. Shlyahovsky, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6374–6375.
- [47] I. Cabrera, V. Krongauz, H. Ringsdorf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *155*, 221–230.
- [48] G. Petriashvili, M. P. de Santo, L. Devadze, T. Zurabishvili, N. Sepashvili, R. Gary, R. Barberi, *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37*, 500–505.
- [49] W. Hu, C. Sun, Y. Ren, S. Qin, Y. Shao, L. Zhang, Y. Wu, Q. Wang, H. Yang, D. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19406–19412.

-
- [50] M. M. Paquette, B. O. Patrick, N. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10081–10093.
- [51] V. I. Minkin in *Molecular Switches* (Eds.: B. L. Feringa, W. R. Browne), Wiley-VCH: Weinheim, **2011**, pp. 37–80.
- [52] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685–1716.
- [53] J. Zhang, Q. Zou, H. Tian, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 378–399.
- [54] M. Milek, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11585–11592.
- [55] M. Mörtel, A. Witt, F. W. Heinemann, S. Bochmann, J. Bachmann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 13174–13186.
- [56] Y. Yokoyama, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1717–1740.
- [57] Y. Yokoyama, T. Gushiken, T. Ubukata in *Molecular Switches* (Eds.: B. L. Feringa, W. R. Browne), Wiley-VCH: Weinheim, **2011**, pp. 81–95.
- [58] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 415–436.
- [59] J. M. Rodier, A. B. Myers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10791–10795.
- [60] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [61] V. Papper, G. I. Likhtenshtein, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *140*, 39–52.
- [62] G. Likhtenshtein, *Stilbenes: Applications in Chemistry, Life Sciences and Materials Science*, Wiley-VCH: Weinheim, **2009**.
- [63] K. B. Jørgensen, *Molecules* **2010**, *15*, 4334–4358.
- [64] E. Mitscherlich, *Ann. Phys. Chem.* **1834**, *108*, 225–227.
- [65] F. A. Jerca, V. V. Jerca, R. Hoogenboom, *Nat. Rev. Chem.* **2022**, *6*, 51–69.
- [66] S. Crespi, N. A. Simeth, B. König, *Nat. Rev. Chem.* **2019**, *3*, 133–146.
- [67] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [68] E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835–3853.
- [69] Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J.-i. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi, C. J. Barrett, *Polym. Bull.* **2012**, *69*, 967–1006.
- [70] H.-B. Cheng, S. Zhang, J. Qi, X.-J. Liang, J. Yoon, *Advanced Materials* **2021**, *33*, 2007290.
- [71] A. Chevalier, P.-Y. Renard, A. Romieu, *Chem Asian J* **2017**, *12*, 2008–2028.
- [72] M. R. Banghart, A. Mourot, D. L. Fortin, J. Z. Yao, R. H. Kramer, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9097–9101.
- [73] J. Broichhagen, J. A. Frank, D. Trauner, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1947–1960.
- [74] M. Dong, A. Babalhavaeji, S. Samanta, A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2662–2670.
- [75] K. Kinbara, T. Aida, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1377–1400.
- [76] T. Muraoka, K. Kinbara, T. Aida, *Nature* **2006**, *440*, 512–515.
- [77] M. Yamada, M. Kondo, J.-i. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew.*

- Chem.* **2008**, *120*, 5064–5066.
- [78] A. Schlimm, R. Löw, T. Rusch, F. Röhricht, T. Strunskus, T. Tellkamp, F. Sönnichsen, U. Manthe, O. Magnussen, F. Tuczek et al., *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6646–6650.
- [79] R. Turanský, M. Konôpká, N. L. Doltsinis, I. Stich, D. Marx, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13922–13932.
- [80] V. Ferri, M. Elbing, G. Pace, M. D. Dickey, M. Zharnikov, P. Samorì, M. Mayor, M. A. Rampi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3455–3457.
- [81] Y. Zhao, T. Ikeda, *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, Wiley-VCH: Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [82] T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873–1875.
- [83] K. G. Yager, C. J. Barrett, *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *182*, 250–261.
- [84] J. L. Magee, W. Shand Jr., H. Eyring, *Chem. Soc. Rev.* **1941**, *63*, 677–688.
- [85] H. M. D. Bandara, T. R. Friss, M. M. Enriquez, W. Isley, C. Incarvito, H. A. Frank, J. Gascon, S. C. Burdette, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4817–4827.
- [86] S. Monti, G. Orlandi, P. Palmieri, *Chem. Phys.* **1982**, *71*, 87–99.
- [87] G. Füchsel, T. Klamroth, J. Dokic', P. Saalfrank, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16337–16345.
- [88] I. Conti, M. Garavelli, G. Orlandi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5216–5230.
- [89] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [90] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [91] G. Chastanet, M. Lorenc, R. Bertoni, C. Desplanches, *C. R. Chimie* **2018**, *21*, 1075–1094.
- [92] J. Zarembowitch, C. Roux, M.-L. Boillot, R. Claude, J.-P. Itié, A. Polian, M. Bolte, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *234*, 247–254.
- [93] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gallois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [94] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* (Eds.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer: Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 261–276.
- [95] M. M. Khusniyarov, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15178–15191.
- [96] A. Hauser in *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II* (Eds.: P. Gütlich, H. A. Goodwin), Springer: Berlin, Heidelberg, **2004**, pp. 155–198.
- [97] A. Hauser, *The Journal of Chemical Physics* **1991**, *94*, 2741–2748.
- [98] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543–548.
- [99] J.-F. Létard, G. Chastanet, P. Guionneau, C. Desplanches in *Spin-Crossover Materials. Properties and Applications* (Ed.: M. A. Halcrow), Wiley: Chichester, **2013**, pp. 627–667.

-
- [100] J. S. Costa, P. Guionneau, J.-F. Létard, *J. Phys. Conf. Ser.* **2005**, *21*, 67–72.
- [101] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266.
- [102] T. G. Gopakumar, M. Bernien, H. Naggert, F. Matino, C. F. Hermanns, A. Bannwarth, S. Mühlenberend, A. Krüger, D. Krüger, F. Nickel et al., *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15702–15709.
- [103] K. S. Kumar, Ruben, M., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 7502–7521.
- [104] L. Kipgen, M. Bernien, F. Tuczek, W. Kuch, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 1–14.
- [105] S. Johannsen, S. Ossinger, J. Grunwald, A. Herman, H. Wende, F. Tuczek, M. Gruber, R. Berndt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, 1–7.
- [106] F. Renz, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, 217.
- [107] V. Davesne, M. Gruber, T. Miyamachi, V. Da Costa, S. Boukari, F. Scheurer, L. Joly, P. Ohresser, E. Otero, F. Choueikani et al., *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 1–7.
- [108] B. Warner, J. C. Oberg, T. G. Gill, F. El Hallak, C. F. Hirjibehedin, M. Serri, S. Heutz, M.-A. Arrio, P. Sainctavit, M. Mannini et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1546–1552.
- [109] M. Bernien, H. Naggert, L. M. Arruda, L. Kipgen, F. Nickel, J. Miguel, C. F. Hermanns, A. Krüger, D. Krüger, E. Schierle et al., *ACS Nano* **2015**, *9*, 8960–8966.
- [110] L. Kipgen, M. Bernien, F. Nickel, H. Naggert, A. J. Britton, L. M. Arruda, E. Schierle, E. Weschke, F. Tuczek, W. Kuch, *J. Phys. Condens. Matter* **2017**, *29*, 1–7.
- [111] K. Bairagi, A. Bellec, C. Fourmental, O. Iasco, J. Lagoute, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, F. Choueikani, E. Otero et al., *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 727–731.
- [112] L. Kipgen, M. Bernien, S. Ossinger, F. Nickel, A. J. Britton, L. M. Arruda, H. Naggert, C. Luo, C. Lotze, H. Ryll et al., *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–8.
- [113] C. Wäckerlin, F. Donati, A. Singha, R. Baltic, S. Decurtins, S.-X. Liu, S. Rusponi, J. Dreiser, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 8202–8208.
- [114] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius, S. Kárpáti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5306–5309.
- [115] P. Homenya, L. Heyer, F. Renz, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 293–300.
- [116] D. Unruh, P. Homenya, M. Kumar, R. Sindelar, Y. Garcia, F. Renz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 14008–14018.
- [117] G. Vankó, *Nat. Sci.* **2008**, *7*, 102–104.
- [118] E. Ludwig, H. Naggert, M. Kalläne, S. Rohlf, E. Kröger, A. Bannwarth, A. Quer, K. Rossnagel, L. Kipp, F. Tuczek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3019–3023.
- [119] S. Rohlf, J. Grunwald, M. Kalläne, J. Kähler, F. Diekmann, S. Ossinger, B. Flöser, F. Tuczek, K. Rossnagel, M. Gruber, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 14105–14116.
- [120] B. Brachňáková, I. Šalitroš, *Chem. Pap.* **2018**, *72*, 773–798.

- [121] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audiere, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [122] M.-L. Boillot, A. Sour, P. Delhaès, C. Mingotaud, H. Soyer, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190*–*192*, 47–59.
- [123] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, 179–183.
- [124] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Rivière, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 2117–2119.
- [125] J. S. Kolb, M. D. Thomson, M. Novosel, K. Sénechal-David, É. Rivière, M.-L. Boillot, H. G. Roskos, *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 125–136.
- [126] M.-L. Boillot, S. Pillet, A. Tissot, E. Rivière, N. Claiser, C. Lecomte, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4729–4736.
- [127] Y. Hasegawa, S. Kume, H. Nishihara, *Dalton Trans.* **2009**, 280–284.
- [128] M. Nihei, Y. Suzuki, N. Kimura, Y. Kera, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6946–6949.
- [129] M. Milek, F. W. Heinemann, M. M. Khusniyarov, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 11585–11592.
- [130] B. Rösner, M. Milek, A. Witt, B. Gobaut, P. Torelli, R. H. Fink, M. M. Khusniyarov, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13168–13172.
- [131] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [132] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, R. Herges, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12476–12478.
- [133] M. Dommaschk, V. Thoms, C. Schütt, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9390–9392.
- [134] M. Klaß, J. Krahmer, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1261–1275.
- [135] H. Brandenburg, J. Krahmer, K. Fischer, B. Schwager, B. Flöser, C. Näther, F. Tuczek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 576–585.
- [136] C. Lochenie, K. G. Wagner, M. Karg, B. Weber, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7925–7935.
- [137] H. Kurz, C. Lochenie, K. G. Wagner, S. Schneider, M. Karg, B. Weber, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5100–5111.
- [138] H. Kurz, K. Schötz, I. Papadopoulos, F. W. Heinemann, H. Maid, D. M. Guldi, A. Köhler, G. Hörner, B. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3466–3480.
- [139] K. Keisers, H. M. Hüppe, L. Iffland-Mühlhaus, A. Hoffmann, C. Göbel, U.-P. Apfel, B. Weber, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 15343–15354.
- [140] C. Schütt, G. Heitmann, T. Wendler, B. Krahwinkel, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1206–1215.
- [141] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **302**

2011, **133**, 16243–16250.

- [142] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuczak, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, **18**, 16358–16368.
- [143] M. Dommaschk, C. Schütt, S. Venkataramani, U. Jana, C. Näther, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Dalton Trans.* **2014**, **43**, 17395–17405.
- [144] M. Dommaschk, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2015**, **80**, 8496–8500.
- [145] G. Heitmann, C. Schütt, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, **2016**, 3817–3823.
- [146] M. Dommaschk, J. Gröbner, V. Wellm, J.-B. Hövener, C. Riedel, R. Herges, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, **21**, 24296–24299.
- [147] J. Ludwig, J. Gröbner, M. Dommaschk, L. M. Huber, M. K. Peters, J.-B. Hövener, R. Herges, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2020**, **24**, 480–488.
- [148] V. Wellm, J. Groebner, G. Heitmann, F. D. Sönnichsen, R. Herges, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, **60**, 8220–8226.
- [149] H. Brandenburg, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2017**.
- [150] A. K. Goswami, I. Kostova, *Medicinal and Biological Inorganic Chemistry*, De Gruyter: Berlin, Boston, **2022**.
- [151] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, 5. Auflage, Walter de Gruyter GmbH: Berlin, Boston, **2018**.
- [152] C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic chemistry*, 4. Auflage, Pearson: Harlow, New York, **2012**.
- [153] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, **114**, 10024–10035.
- [154] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, Vandermeersch, T., Zurek, E., G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, **4**, 1–17.
- [155] J. J. P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2013**, **19**, 1–32.
- [156] J. J. P. Stewart, *MOPAC2016*, Stewart Computational Chemistry: Colorado Springs, **2016**.
- [157] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2012**, **2**, 73–78.
- [158] F. Neese, *WIREs Comput Mol Sci* **2018**, **8**, 33.
- [159] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, **98**, 5648–5652.
- [160] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, **7**, 3297.
- [161] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, **8**, 1057.
- [162] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, **132**, 154104.
- [163] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, **32**, 1456–1465.
- [164] F. Neese, F. Wennmohs, A. Hansen, U. Becker, *Chem. Phys.* **2009**, **356**, 98–109.
- [165] S. Ossinger, C. Näther, A. Buchholz, M. Schmidtmann, S. Mangelsen, R. Beckhaus, W. Plass,

- F. Tuczek, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 7966–7979.
- [166] S. Rohlf, J. Grunwald, M. Kalläne, J. Kähler, F. Diekmann, S. Ossinger, B. Flöser, F. Tuczek, K. Rossnagel, M. Gruber, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 14105–14116.
- [167] J. Ströh, *Protokoll zum F3-Praktikum*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2017**.
- [168] B. Flöser, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2014**.
- [169] J. N. Hamann, M. Rolff, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 3251–3258.
- [170] P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10278–10288.
- [171] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066–2090.
- [172] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 927–942.
- [173] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie: 102 Tabellen*, 7., überarb. Aufl., Thieme: Stuttgart, **2005**.
- [174] S. Schenker, A. Hauser, R. M. Dyson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4676–4682.
- [175] G. J. P. Britovsek, J. England, A. J. P. White, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8125–8134.
- [176] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [177] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39–40.
- [178] D. H. Live, S. I. Chan, *Anal. Chem.* **1970**, *42*, 791–792.
- [179] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532–536.
- [180] S. Berger, S. Braun, *200 and more NMR experiments. A practical course*, Wiley-VCH: Weinheim, **2011**.
- [181] D. R. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, 85, CRC Press: Boca Raton, **2004**.
- [182] M. Ferbinteanu, M. Andruh, *Thermochimica Acta* **1991**, *178*, 241–248.
- [183] H. V. Phan, P. Chakraborty, M. Chen, Y. M. Calm, K. Kovnir, L. K. Keniley, J. M. Hoyt, E. S. Knowles, C. Besnard, M. W. Meisel et al., *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 15805–15815.
- [184] K. Yildiz, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2019**.
- [185] J.-C. Xiao, J.'n. M. Shreeve, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3072–3078.
- [186] B. Fischer, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2019**.
- [187] S. Elgafi, L. D. Field, B. A. Messerle, T. W. Hambley, P. Turner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2341–2346.
- [188] S. De, S. Tewary, D. Garnier, Y. Li, G. Gontard, L. Lisnard, A. Flambard, F. Breher, M.-L. Boillot, G. Rajaraman et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, *2018*, 414–428.
- [189] K. D. Fischer, *Masterarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2015**.
- [190] H. U. R. Shah, K. Ahmad, H. A. Naseem, S. Parveen, M. Ashfaq, T. Aziz, S. Shaheen, A. Babras, A. Shahzad, *J. Mol. Struct.* **2021**, *1244*, 131181.
- [191] N. Campbell, A. W. Henderson, D. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1281–1285.

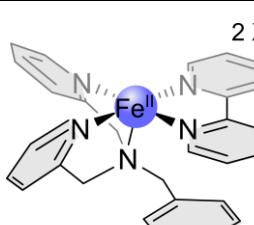
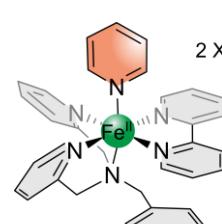
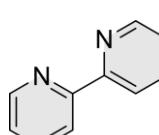
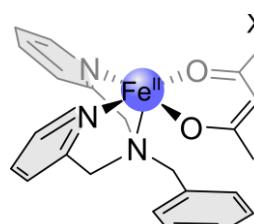
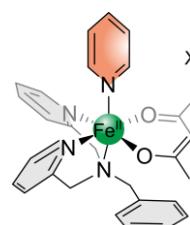
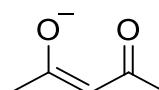
-
- [192] B. Priewisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2350–2352.
- [193] B. Schwager, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2014**.
- [194] E. Fischer, A. Speier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 3252–3258.
- [195] P. Atkins, J. d. Paula, *Physical Chemistry*, 9. Auflage, W. H. Freeman and Company: New York, **2010**.
- [196] K. Fischer, J. Krahmer, F. Tuczek, *Z. Naturforsch. B* **2022**, *77*, 299–311.
- [197] B. Bosnich, M. L. Tobe, Webb, G. A., *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1109–1112.
- [198] M. Engeser, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, D. Sacchi, *Chem. Commun.* **1999**, 1191–1192.
- [199] P. S. Pallavicini, A. Perotti, Poggi Antonio, B. Seghi, L. Fabbrizzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5139–5144.
- [200] L. Prasad, S. C. Nyburg, A. McAuley, *Acta Cryst.* **1987**, *C43*, 1038–1042.
- [201] L. Sabatini, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 438–444.
- [202] S. Megow, H.-L. Fitschen, F. Tuczek, F. Temps, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 6048–6054.
- [203] J. Möller, *Protokoll zum F3-Praktikum*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2020**.
- [204] M. L. Nguyen, *Protokoll zum F3-Praktikum*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2020**.
- [205] M. Wehling, *Protokoll zum F3-Praktikum*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2020**.
- [206] P. Fatás, E. Longo, F. Rastrelli, M. Crisma, C. Toniolo, A. I. Jiménez, C. Cativiela, A. Moretto, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12606–12611.
- [207] K. Ramalingam, N. Raju, P. Nanjappan, D. P. Nowotnik, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2875–2894.
- [208] S. A. Kane, H. Sasaki, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9107–9118.
- [209] Y. Rao, X. Li, P. Nagorny, J. Hayashida, S. J. Danishefsky, *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 6684–6686.
- [210] M. Wijtmans, S. J. Rosenthal, B. Zwanenburg, N. A. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11720–11726.
- [211] K. Kikugawa, T. Kawashima, *Chem. Pharm. Bull.* **1971**, *19*, 2629–2630.
- [212] W. Kantlehner, P. Speh, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3714–3715.
- [213] C.-C. Han, R. Balakumar, *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 8255–8258.
- [214] K. Ramalingam, N. Raju, P. Nanjappan, D. P. Nowotnik, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2875–2894.
- [215] S. A. Kane, H. Sasaki, S. M. Hecht, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9107–9118.
- [216] Y. Noritake, N. Umezawa, N. Kato, T. Higuchi, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3653–3662.
- [217] M. Klaß, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2015**.
- [218] L. Fitschen, *aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: Kiel, **2021**.
- [219] L. Chiang, K. Herasymchuk, F. Thomas, T. Storr, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 5970–5980.

- [220] F. Michel, S. Hamman, C. Philouze, C. P. Del Valle, E. Saint-Aman, F. Thomas, *Dalton Trans* **2009**, 190-192, 832–842.
- [221] C. Zeng, D. Yuan, B. Zhao, Y. Yao, *Org. Lett.* **2015**, 17, 2242–2245.
- [222] K. Miyamura, A. Mihara, T. Fujii, Y. Gohshi, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2377–2378.
- [223] D. P. Malenov, V. J. Goran, V. B. Medakovic, M. B. Hall, S. D. Zaric, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 345, 318–341.
- [224] M. Lubben, A. Meetsma, E. C. Wilkinson, B. Feringa, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1512–1514.
- [225] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3–8.
- [226] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [227] *Diamond Ver. 3.2k.: Crystal and Molecular Structure Visualization Crystal Impact*, H. Putz & K. Brandenburg GbR: Bonn, Germany, **2014**.

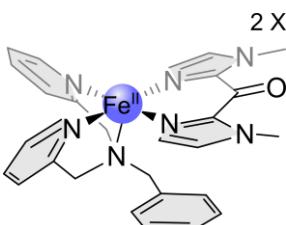
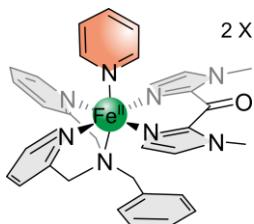
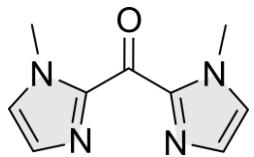
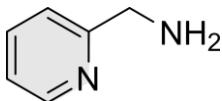
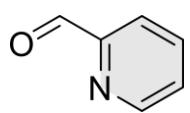
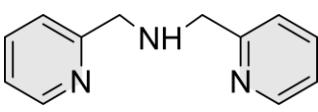
Anhang

A Liste der nummerierten Moleküle

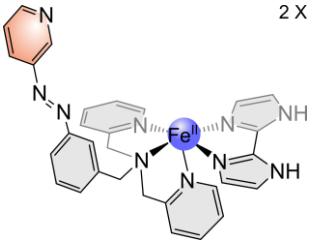
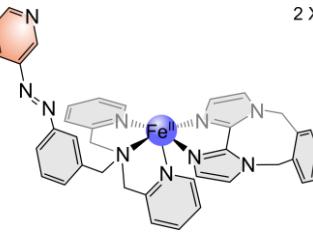
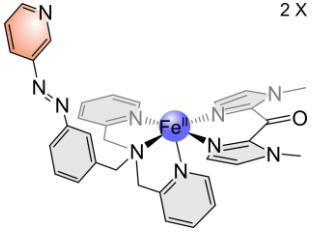
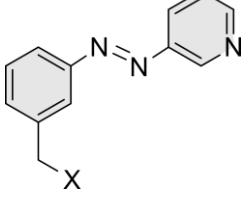
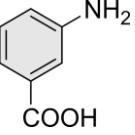
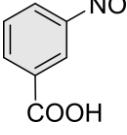
Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	Nickel-Trident-Skorpion-Komplex	1
	Nickel-Salpn-Skorpion-Komplex	2
	Trident / Bis(2-pyridylmethyl)benzylamin	3
	Azpy-Trident / [N,N-Bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamin	4
	Azpy-Salpn / N,N-[Bis(salicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin	5

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	[Fe(trident)(bipy)]X ₂	6
	[Fe(trident)(bipy)(py)]X ₂	6-Py
	bipy / 2,2'-Bipyridin	7
	[Fe(trident)(acac)]X	8
	[Fe(trident)(acac)(py)]X	8-Py
	acac / Acetylacetonat	9

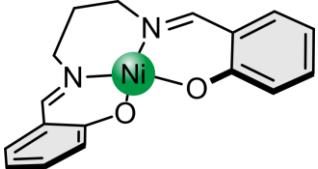
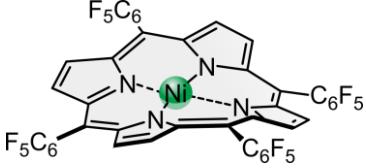
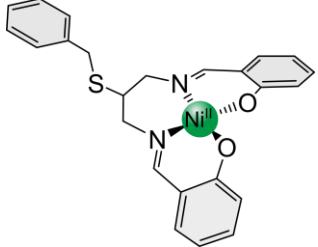
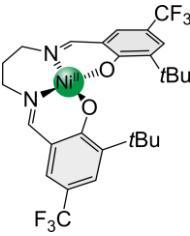
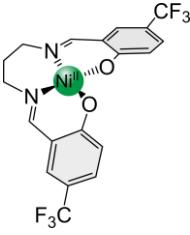
Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	[Fe(trident)(bim)]X ₂	10
	[Fe(trident)(bim)(py)]X ₂	10-Py
	bim / 2,2'-Bisimidazol	11
	[Fe(trident)(xbim)]X ₂	12
	[Fe(trident)(xbim)(py)]X ₂	12-Py
	xbim / 1,1'-(a,a'-o-Xylyl)-2,2'-bisimidazol	13

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	[Fe(trident)(bmik)]X ₂	14
	[Fe(trident)(bmik)(py)]X ₂	14-Py
	bmik / Bis(1-methyl-2-imidazolyl)keton	15
	2-Picolyamin	16
	Pyridin-2-carboxaldehyd	17
	Bis-(2-pyridylmethyl)amin	18

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	Benzylbromid	19
	[Fe(trident)(OMe) ₂]X ₂	20
	[Fe(trident)Cl ₂]X ₂	21
	[Zn(trident)(bmik)](BF ₄) ₂	22
	[Fe(azpy-trident)(bipy)]X ₂	23
	[Fe(azpy-trident)(acac)]X	24

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	[Fe(azpy-trident)(bim)]X ₂	25
	[Fe(azpy-trident)(xbim)]X ₂	26
	[Fe(azpy-trident)(bmik)]X ₂	27
	3-(3-Pyridylazo)benzyl-Verbindung	28
	3-Aminobenzoesäure	29
	3-Nitrosobenzoesäure	30

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	3-Aminopyridin	31
	3-(3-Pyridylazo)benzoic acid	32
	3-(3-Pyridylazo)-benzoic acid ethyl ester	33
	3-(3-Pyridylazo)benzyl alcohol	34
	3-(3-Pyridylazo)benzyl chloride	35
	[Fe(azpy-trident)(bmik)](ClO4)2	36

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	Nickel(II)cyclam	37
	Ni(II)salpn	38
	Ni-TPPF ₂₀	39
	Ni(II)salpnSbenz	40
	Ni(II)salpntBuCF ₃	41
	Ni(II)salpnCF ₃	42

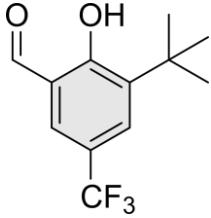
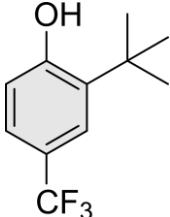
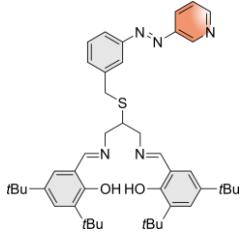
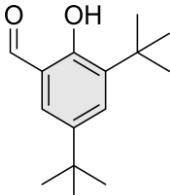
Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	Azothiocyanat / 3-(3-Pyridylazo)benzylthiocyanat	43
	Azothiol / 3-(3-Pyridylazo)benzylthiol	44
	1,3-Diaminopropan-2-ol	45
	1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino]-2-propanol	46
	1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino]-2-propyl-p-toluenesulfonat	47
	1,3-Bis[N-(tert-butoxycarbonyl)amino]-2-propyl-3-(3-pyridylazo)-benzylthioether	48

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	3-(3-Pyridylazo)benzylthio-2-propan-1,3-diamin	49
	Salicylaldehyd	50
	Azothiosäure / 3-(3-Pyridylazo)thiobenzoësäure	51
	Azothioacetat / 3-(3-Pyridylazo)benzylthioacetat	52
	Disulfid / 1,2-Bis(3-(3-pyridylazo)benzyl)disulfid	53
	Nickel-SalpnCF ₃ -Skorpion-Komplex	54

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	Nickel-Salpn(tBu)CF ₃ -Skorpion-Komplex	55
	Nickel-Salpn(DitBu)-Skorpion-Komplex	56
	Nickel-OMe-Salpn-Skorpion-Komplex	57
	Nickel-NMe ₂ -Salpn-Skorpion-Komplex	58
	Nickel-OMe-SalpnCF ₃ -Skorpion-Komplex	59
	Nickel-OMe-Salpn(tBu)CF ₃ -Skorpion-Komplex	60

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	Nickel-OMe-Salpn DitBu-Skorpion-Komplex	61
	Nickel-NMe2-Salpn CF3-Skorpion-Komplex	62
	Nickel-NMe2-Salpn tBu CF3-Skorpion-Komplex	63
	Nickel-NMe2-Salpn DitBu-Skorpion-Komplex	64
	4-Methoxy-3-nitropyridin	65
	3-Amino-4-methoxypyridin	66

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	3-Aminobenzylalkohol	67
	3-Nitrosobenzylalkohol	68
	3-(4-Methoxy-3-pyridylazo)benzylalkohol	69
	SalpnCF ₃ -Ligand / <i>N,N'</i> -[Bis(5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin	70
	5-Trifluoromethylsalicylaldehyd	71
	SalpntBuCF ₃ -Ligand / <i>N,N'</i> -[Bis(3-tert-butyl-5-trifluoromethylsalicylidene)-2-benzylthio-3-(3-pyridylazo)]-1,3-propylendiimin	72

Molekülstruktur	Bezeichnung	Nummer
	3- <i>tert</i> -Butyl-5-trifluoro-methylsalicylaldehyd	73
	2- <i>tert</i> -Butyl-4-trifluoromethylphenol	74
	SalpnDitBuCF ₃ -Ligand / <i>N,N'</i> -[Bis(3,5-di- <i>tert</i> -butylsalicylidene)-2-benzylthio-3(3-pyridylazo)]-1,3-propylenediamine	75
	3,5-Di- <i>tert</i> -butylsalicylaldehyd	76

B DFT-Studien

B.1 DFT-Studien zu Eisen(II)-CISSS-Systemen

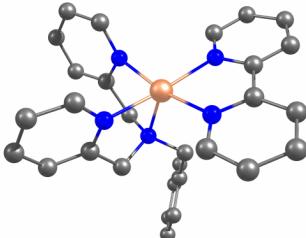
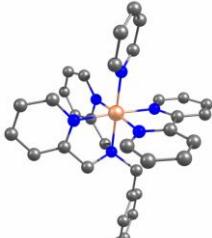
B.1.1 Enthalpieberechnungen

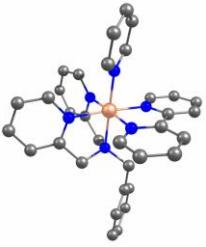
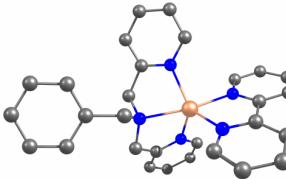
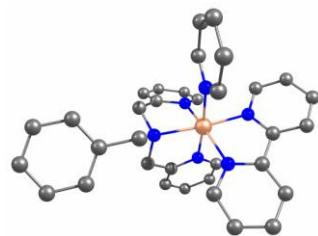
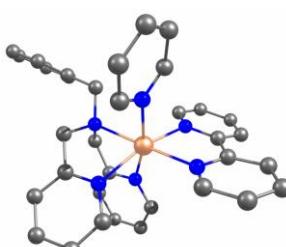
Die DFT-Berechnungen wurden wie in Abschnitt 4 beschrieben durchgeführt und die in Hartree erhaltenen Energien mit dem folgenden Umrechnungsfaktor in kcal/mol umgerechnet:

$$1 \text{ Hartree} = 627.509 \text{ kcal/mol}$$

In den folgenden Tabellen sind für alle in Kapitel 4 diskutierten CISSS-Zielkomplexe die berechneten Strukturen sowie die Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}) und die Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) aufgeführt. Zudem sind die damit berechneten Enthalpien für den fünffach-koordinierten (H_{Fe}) und den sechsfach-koordinierten Komplex (H_{FePy}) gezeigt.

Tabelle B.1: Aufgeführt sind die gerechneten Strukturen sämtlicher Isomere und Spinzustände des 2,2'-Bipyridin-CISSL-Zielkomplexes **6** sowie die erhaltenen Werte für E_{elec} und H_{corr} . Zusätzlich sind die berechneten Werte der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 6 HS, <i>fac</i> -1	-2660.048385	0.5354168	-2659.512969	-1668868.32
 6-Py LS, <i>fac</i> -1	-2908.611091	0.6343276	-2907.976763	-1824781.59

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 6-Py HS, <i>fac</i> -1	-2908.602589	0.63210007	-2907.970489	-1824777.65
 6 HS, <i>fac</i> -2	-2660.055903	0.53569777	-2659.520206	-1668872.87
 6-Py LS, <i>fac</i> -2	-2908.598639	0.6321393	-2907.9665	-1824775.15
 6-Py HS, <i>fac</i> -2	-2908.599112	0.63423433	-2907.964877	-1824774.13

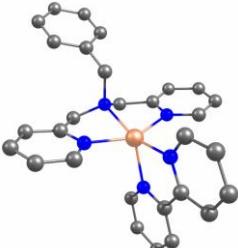
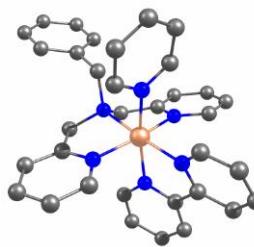
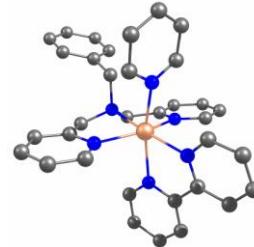
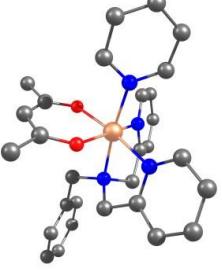
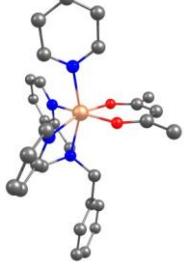
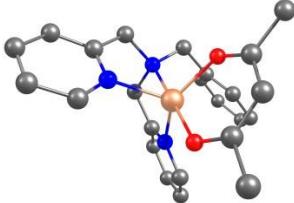
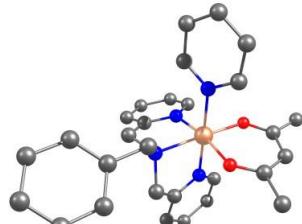
Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 6 HS, <i>mer</i>	-2660.05385	0.53543469	-2659.518415	-1668871.74
 6-Py LS, <i>mer</i>	-2908.59527	0.63443007	-2907.96084	-1824771.60
 6-Py HS, <i>mer</i>	-2908.600298	0.63239291	-2907.967906	-1824776.03

Tabelle B.2: Aufgeführt sind die gerechneten Strukturen sämtlicher Isomere und Spinzustände des acac-CISSL-Zielkomplexes **8** sowie die erhaltenen Werte für E_{elec} und H_{corr} . Zusätzlich sind die berechneten Werte der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 8-Py LS, <i>fac</i> -1	-2758.56754	0.58444363	-2757.983097	-1730659.21
 8-Py HS, <i>fac</i> -1	-2758.575545	0.58222266	-2757.993322	-1730665.63
 8 HS, <i>fac</i> -2	-2510.031893	0.4857319	-2509.546161	-1574762.80
 8-Py LS, <i>fac</i> -2	-2758.574617	0.58211863	-2757.992499	-1730665.12

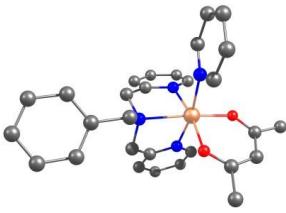
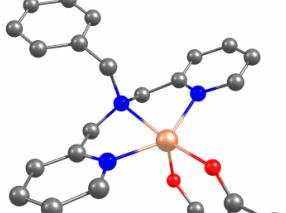
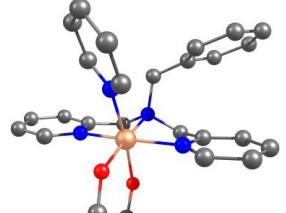
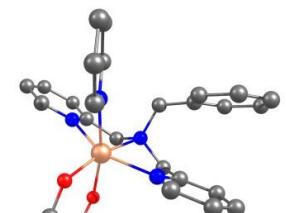
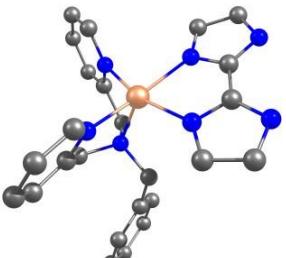
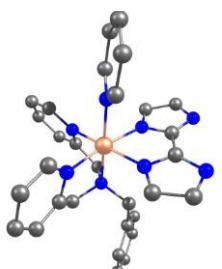
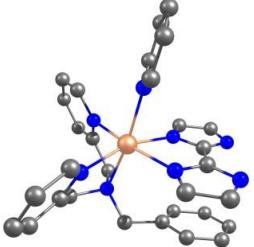
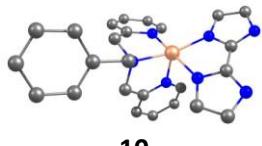
Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 8-Py HS, <i>fac-2</i>	-2758.574086	0.58414289	-2757.989943	-1730663.51
 8 HS, <i>mer</i>	-2510.033221	0.48579201	-2509.547429	-1574763.60
 8-Py LS, <i>mer</i>	-2758.56754	0.58422032	-2757.98332	-1730659.35
 8-Py HS, <i>mer</i>	-2758.56308	0.5821856	-2757.980895	-1730657.83

Tabelle B.3: Aufgeführt sind die gerechneten Strukturen sämtlicher Isomere und Spinzustände des bim-CISSL-Zielkomplexes **10** sowie die erhaltenen Werte für E_{elec} und H_{corr} . Zusätzlich sind die berechneten Werte der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 10 HS, <i>fac</i> -1	-2615.879362	0.49945928	-2615.379903	-1641174.43
 10-Py LS, <i>fac</i> -1	-2864.439851	0.59816875	-2863.841683	-1797086.43
 10-Py HS, <i>fac</i> -1	-2864.435314	0.59642463	-2863.83889	-1797084.68
 10 HS, <i>fac</i> -2	-2615.886923	0.49955903	-2615.387364	-1641179.11

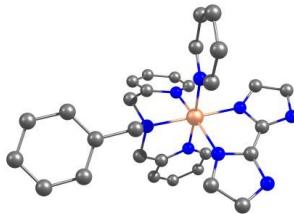
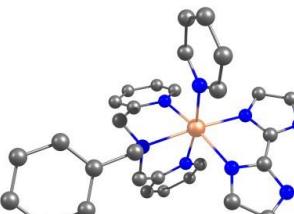
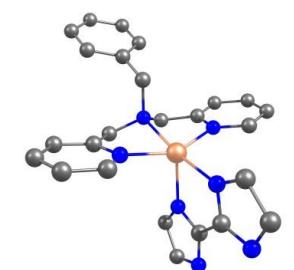
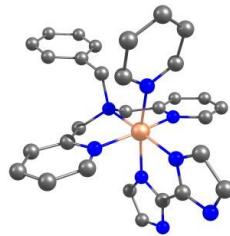
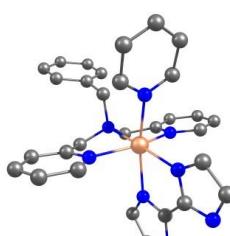
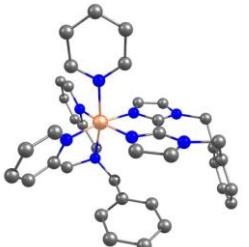
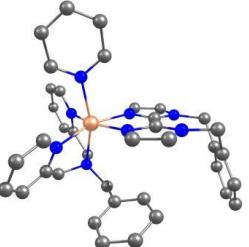
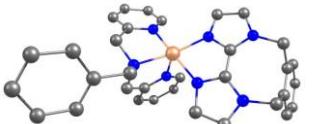
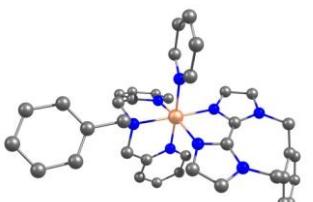
Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 10-Py LS, <i>fac</i> -2	-2864.437407	0.59611481	-2863.841292	-1797086.19
 10-Py HS, <i>fac</i> -2	-2864.436237	0.59611481	-2863.840122	-1797085.45
 10 HS, <i>mer</i>	-2615.888448	0.49955672	-2615.388891	-1641180.07
 10-Py LS, <i>mer</i>	-2864.435257	0.59797979	-2863.837278	-1797083.67
 10-Py HS, <i>mer</i>	-2864.437746	0.59617553	-2863.84157	-1797086.36

Tabelle B.4: Aufgeführt sind die gerechneten Strukturen sämtlicher Isomere und Spinzustände des xbim-CISSL-Zielkomplexes **12** sowie die erhaltenen Werte für E_{elec} und H_{corr} . Zusätzlich sind die berechneten Werte der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 12-Py LS, <i>fac</i> -1	-3173.177797	0.72117103	-3172.456626	-1990745.09
 12-Py HS, <i>fac</i> -1	-3173.183477	0.71926957	-3172.464208	-1990749.84
 12 HS, <i>fac</i> -2	-2924.649124	0.62242365	-2924.026700	-1834853.07
 12-Py LS, <i>fac</i> -2	-3173.197061	0.72090155	-3172.476159	-1990757.34

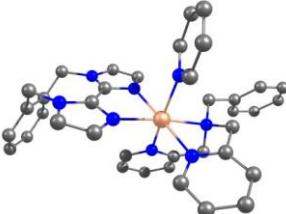
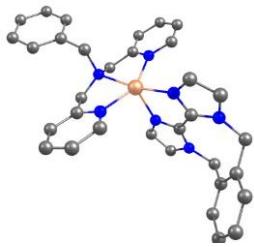
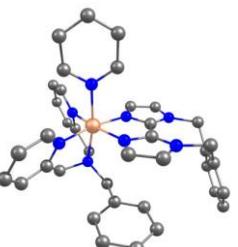
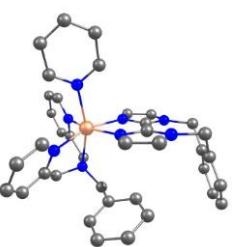
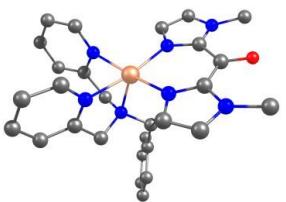
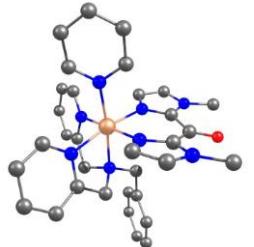
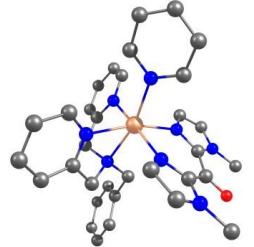
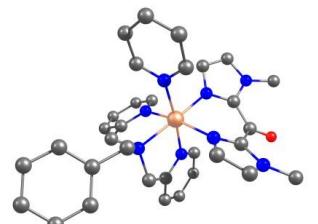
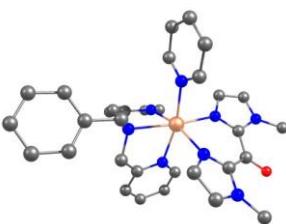
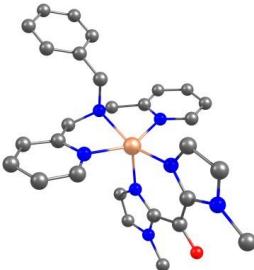
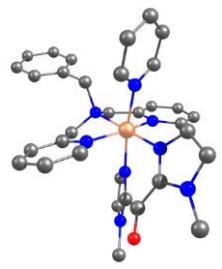
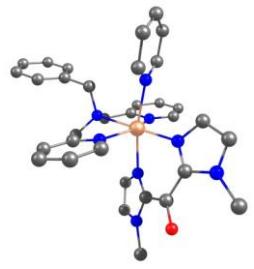
Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 12-Py HS, <i>fac</i> -2	-3173.194853	0.71932231	-3172.475531	-1990756.95
 12 HS, <i>mer</i>	-2924.650711	0.62238852	-2924.028323	-1834854.09
 12-Py LS, <i>mer</i>	-3173.195503	0.72095585	-3172.474547	-1990756.33
 12-Py HS, <i>mer</i>	-3173.197415	0.71902895	-3172.478386	-1990758.74

Tabelle B.5: Aufgeführt sind die gerechneten Strukturen sämtlicher Isomere und Spinzustände des bmik-CISSL-Zielkomplexes **14** sowie die erhaltenen Werte für E_{elec} und H_{corr} . Zusätzlich sind die berechneten Werte der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 14 HS, <i>fac</i> -1	-2808.013427	0.57158746	-2807.441839	-1761695.02
 14-Py LS, <i>fac</i> -1	-3056.571802	0.66928015	-3055.902522	-1917606.34
 14-Py HS, <i>fac</i> -1	-3056.570317	0.66706919	-3055.903248	-1917606.79
 14-Py LS, <i>fac</i> -2	-3056.566210	0.66879134	-3055.897418	-1917603.13

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 14-Py HS, <i>fac</i> -2	-3056.570317	0.6668503	-3055.903467	-1917606.93
 14 HS, <i>mer</i>	-2924.650711	0.62238852	-2924.028323	-1834854.09
 14-Py LS, <i>mer</i>	-3173.195503	0.72095585	-3172.474547	-1990756.33
 14-Py HS, <i>mer</i>	-3173.197415	0.71902895	-3172.478386	-1990758.74

B.1.2 Berechnungen der Bindungsenthalpien

Für die Berechnung der Bindungsenthalpie wurden ebenfalls E_{elec} und H_{corr} für Pyridin berechnet und gemäß Gleichung 2 (vgl. Kapitel 4, Seite 31) H_{Py} erhalten:

$$E_{\text{elec,Py}} = -248.5315 \text{ Hartree}$$

$$H_{\text{corr,Py}} = 0.0930 \text{ Hartree}$$

$$H_{\text{Py}} = -248.4385 \text{ Hartree} = -155897.40 \text{ kcal/mol}$$

In den folgenden Tabellen sind die Strukturen der fünffach-koordinierten HS- und der sechsfach-koordinierten LS- sowie HS-Komplexe, die erhaltenen Bindungsenthalpien $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ und $\Delta H_{\text{HS-HS}}$, die Fe-N-Bindungsabstände sowie die Fe-N-C_p-Winkel für die CISSS-Zielsysteme aus Kapitel 4 aufgeführt.

Tabelle B.6: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen LS-Komplexe des *fac-2*- sowie des *mer*-Isomers des 2,2'-Bipyridin-CISSS-Zielkomplexes **6**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel von **6-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidal Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	$\Delta H_{\text{HS-LS}}$ [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-4.89	2.04	177.7
6 <i>fac-2</i>	6-Py <i>fac-2</i>			
		-3.12	2.07	176.6
6 <i>mer</i>	6-Py <i>mer</i>			

Tabelle B.7: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen HS-Komplexe der *fac-1*, *fac-2* und *mer*-Isomere des 2,2'-Bipyridin-Komplexes **6**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-HS}}$ sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel von **6-Py-HS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidal Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (HS)	$\Delta H_{\text{HS-HS}}$ [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-11.93	2.22	173.6
6 <i>fac-1</i>	6-Py <i>fac-1</i>			
		-3.87	2.19	176.1
6 <i>fac-2</i>	6-Py <i>fac-2</i>			
		-2.53	2.23	176.3
6 <i>mer</i>	6-Py <i>mer</i>			

Tabelle B.8: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen LS-Komplexe des *mer*-Isomers des acac-CISSLs-Zielkomplexes **8**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **8-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

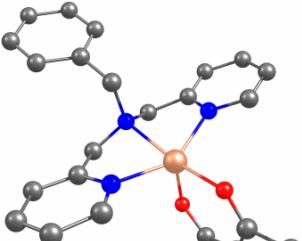
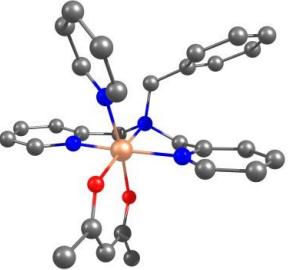
quadratisch-pyramidal Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		1.64	2.04	174.4

Tabelle B.9: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen HS-Komplexe des *fac-2*- und des *mer*-Isomers des acac-Komplexes **8**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-HS} sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel von **8-Py-HS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

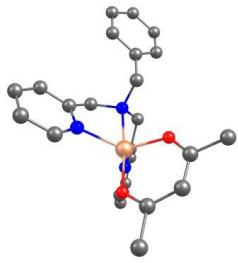
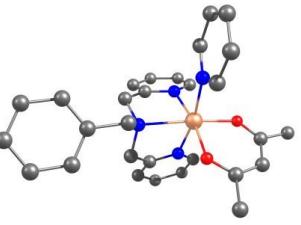
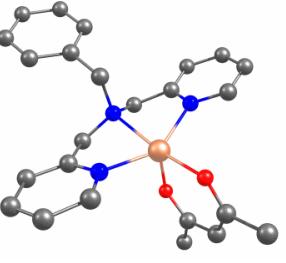
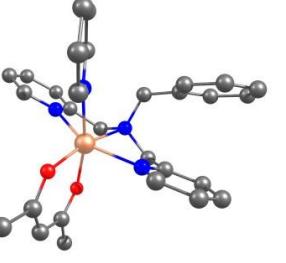
quadratisch-pyramidal Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (HS)	ΔH_{HS-HS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-3.31	2.22	172.4
		3.16	2.30	176.2

Tabelle B.10: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen LS-Komplexe des *fac*-2- sowie des *mer*-Isomers des bim-CISSS-Zielkomplexes **10**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-LS}}$ sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel von **10-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

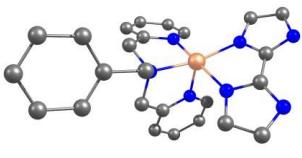
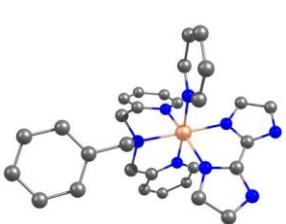
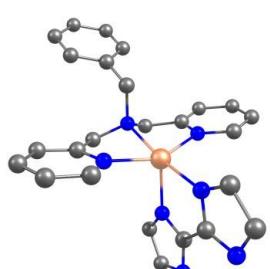
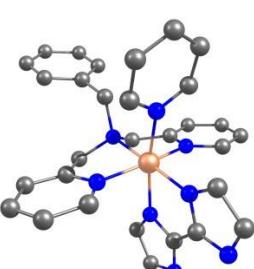
quadratisch-pyramidal Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	$\Delta H_{\text{HS-LS}}$ [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-9.68	2.04	177.2
10 <i>fac</i> -2	10-Py <i>fac</i> -2			
		-6.20	2.07	175.5
10 <i>mer</i>	10-Py <i>mer</i>			

Tabelle B.11: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen HS-Komplexe der *fac-1*, *fac-2* und *mer*-Isomere des bim-Komplexes **10**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie $\Delta H_{\text{HS-HS}}$ sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel von **10-Py-HS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

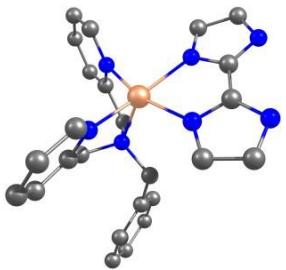
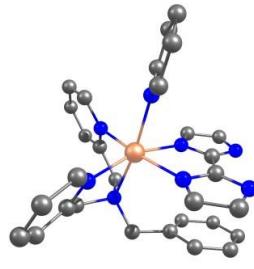
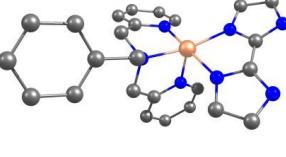
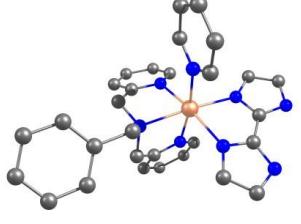
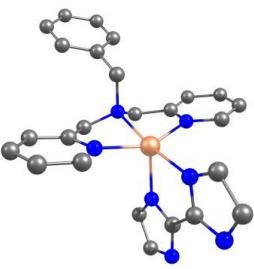
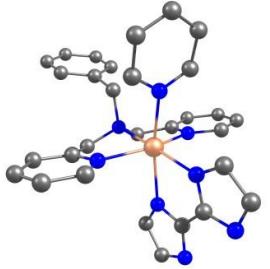
quadratisch-pyramidal Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (HS)	$\Delta H_{\text{HS-HS}}$ [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-12.86	2.24	178.6
10 <i>fac-1</i>	10-Py <i>fac-1</i>			
		-8.95	2.19	179.4
10 <i>fac-2</i>	10-Py <i>fac-2</i>			
		-8.90	2.26	176.9
10 <i>mer</i>	10-Py <i>mer</i>			

Tabelle B.12: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen LS-Komplexe des *mer*-Isomers des xbim-CISSL-Zielkomplexes **12**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **12-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

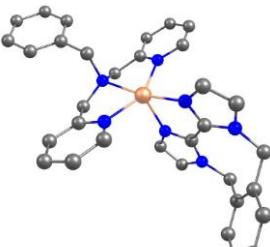
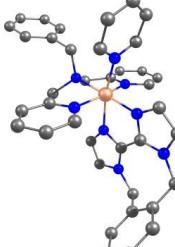
quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
				
12 <i>mer</i>	12-Py <i>mer</i>	-4.85	2.10	176.3

Tabelle B.13: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen HS-Komplexe des *fac-2*- und des *mer*-Isomers des xbim-Komplexes **12**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-HS} sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel von **12-Py-HS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

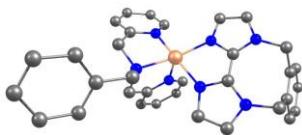
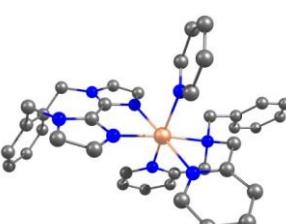
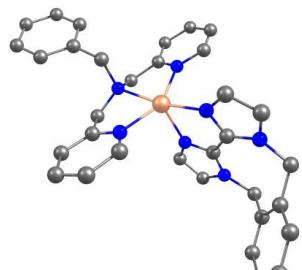
quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (HS)	ΔH_{HS-HS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
				
12 <i>fac-2</i>	12-Py <i>fac-2</i>	-6.48	2.23	177.8
				
12 <i>mer</i>	12-Py <i>mer</i>	-7.25	2.24	179.4

Tabelle B.14: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen LS-Komplexe des *mer*-Isomers des bmik-CISSL-Zielkomplexes **14**. Zusätzlich sind der Wert der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-LS} sowie der Bindungsabstand Fe-N und der Fe-N-C_p-Winkel von **14-Py-LS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

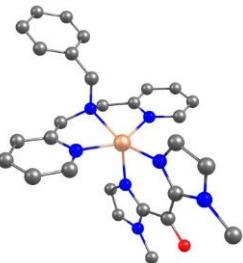
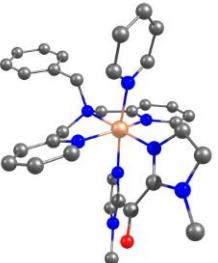
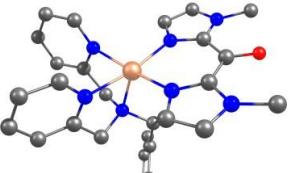
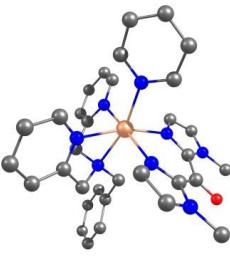
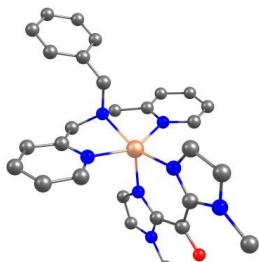
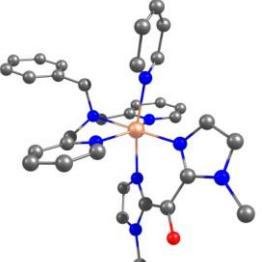
quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (LS)	ΔH_{HS-LS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
				
14 <i>mer</i>	14-Py <i>mer</i>	-0.86	2.08	176.4

Tabelle B.15: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der quadratisch-pyramidalen HS- und der oktaedrischen HS-Komplexe des *fac-1*- und des *mer*-Isomers des bmik-Komplexes **14**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-HS} sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel von **14-Py-HS** aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidale Struktur (HS)	oktaedrische Struktur (HS)	ΔH_{HS-HS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
				
14 <i>fac-1</i>	14-Py <i>fac-1</i>	-10.19	2.19	178.4
				
14 <i>mer</i>	14-Py <i>mer</i>	-3.03	2.29	177.4

B.2 DFT-Studien zu Eisen(II)-LD-CISSL-Systemen

B.2.1 Enthalpieberechnungen

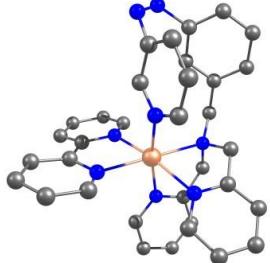
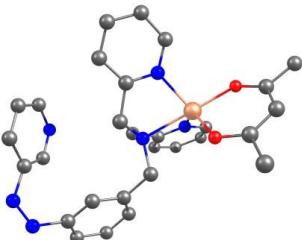
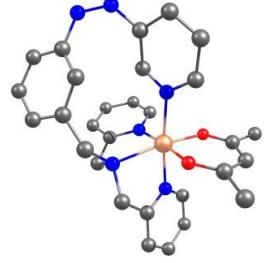
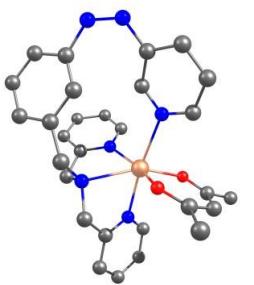
Die DFT-Berechnungen wurden wie in Abschnitt 4 und 5 beschrieben durchgeführt und die in Hartree erhaltenen Energien mit dem folgenden Umrechnungsfaktor in kcal/mol umgerechnet:

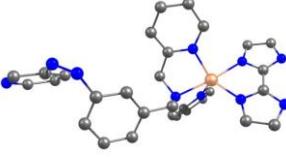
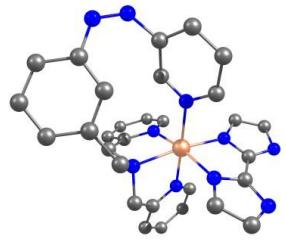
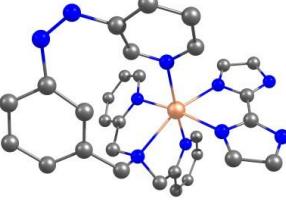
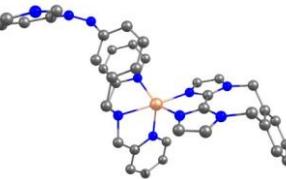
$$1 \text{ Hartree} = 627.509 \text{ kcal/mol}$$

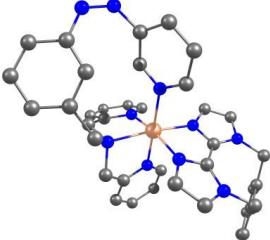
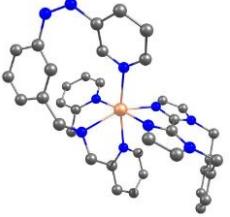
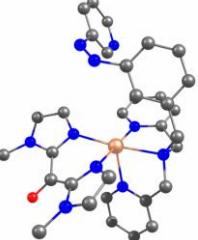
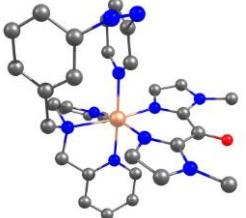
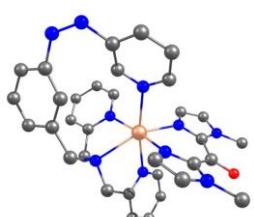
In den folgenden Tabellen sind für alle in Kapitel 5 aufgeführten LD-CISSL-Zielkomplexe die berechneten Strukturen sowie die Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}) und die Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) aufgeführt. Zudem sind die damit berechneten Enthalpien für den fünffach-koordinierten ($H_{\text{Fe-Azo-dekoord}}$) und den sechsfach-koordinierten Komplex ($H_{\text{Fe-Azo-koord}}$) gezeigt.

Tabelle B.16: Aufgeführt sind die gerechneten *fac*-2-Strukturen der fünffach-koordinierten HS-Komplexe ($\text{Fe-Azo}_{\text{dekoord}}$) und der sechsfach-koordinierten LS- bzw. HS-Komplexe ($\text{Fe-Azo}_{\text{koord}}$) der Komplexe **23** mit bipy, **24** mit acac, **25** mit bim, **26** mit xbim sowie **27** mit bmik als bidentater Coligand. Zusätzlich sind die erhaltenen Werte für E_{elec} , H_{corr} und der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 23 HS, $\text{Fe-Azo}_{\text{dekoord}}$	-3016.898338	0.61991378	-3016.278424	-1892741.86
 23 LS, $\text{Fe-Azo}_{\text{koord}}$	-3016.907625	0.62247187	-3016.285153	-1892746.08

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 23 HS, Fe-AzO _{koord}	-3016.901768	0.62046157	-3016.281307	-1824777.65
 24 HS, Fe-AzO _{dekoord}	-2866.895435	0.57031908	-2866.325116	-1892743.67
 24 LS, Fe-AzO _{koord}	-2866.897231	0.57076725	-2866.326464	-1798645.65
 24 HS, Fe-AzO _{koord}	-2866.896815	0.57082655	-2866.325989	-1798645.36

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 25 HS, Fe-Azo _{dekoord}	-2972.733393	0.58334501	-2972.150048	-1865050.90
 25 LS, Fe-Azo _{koord}	-2972.743453	0.58614066	-2972.157312	-1865055.46
 25 HS, Fe-Azo _{koord}	-2972.732152	0.58343755	-2972.148714	-1865050.07
 26 HS, Fe-Azo _{dekoord}	-3281.507255	0.70621501	-3280.80104	-2058732.18

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
	-3281.508123	0.706082	-3280.802041	-2058732.81
26 LS, Fe-AzO _{koord}				
	-3281.508002	0.70761242	-3280.80039	-2058731.77
26 HS, Fe-AzO _{koord}				
	-3164.869748	0.65429464	-3164.215453	-1985573.68
27 HS, Fe-AzO _{dekoord}				
	-3164.873892	0.65615046	-3164.217742	-1985575.11
27 LS, Fe-AzO _{koord}				
	-3164.871387	0.6553202	-3164.216067	-1985574.06
27 HS, Fe-AzO _{koord}				

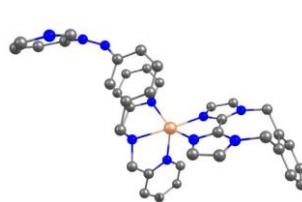
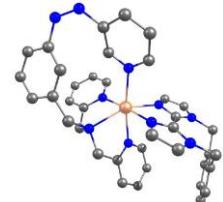
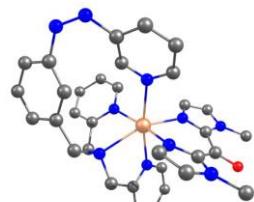
B.2.2 Berechnungen der Bindungsenthalpien

Die Berechnung der Bindungsenthalpie erfolgte wie in den Kapiteln 4 und 5 beschrieben und mithilfe der Gleichungen 2 (Seite 31) und 6 (Seite 106).

In der folgenden Tabelle sind die Strukturen der fünffach-koordinierten HS-Komplexe Fe-Azo_{dekoord} und der sechsfach-koordinierten HS-Komplexe Fe-Azo_{koord} für alle LD-CISSL-Ziel-Systeme aus Kapitel 5 dargestellt. Zusätzlich sind die erhaltenen Bindungsenthalpien ΔH_{HS-HS} , die Fe-N-Bindungsabstände sowie die Fe-N-C_p-Winkel aufgeführt.

Tabelle B.17: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der HS-Komplexe Fe-Azo_{dekoord} und Fe-Azo_{koord} des fac-2-Isomers des bipy- **23**, acac- **24**, bim- **25**, xbim- **26** und bmik-Systems **27**. Zusätzlich sind die Werte der Bindungsenthalpie ΔH_{HS-HS} sowie die Bindungsabstände Fe-N und die Fe-N-C_p-Winkel der Komplexe mit koordiniertem Azopyridin aufgeführt. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot und Eisen-Atome in orange gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

quadratisch-pyramidal Struktur Fe-Azo _{dekoord} (HS)	oktaedrische Struktur Fe-Azo _{koord} (HS)	ΔH_{HS-HS} [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		-1.81	2.19	165.1
bipy-Komplex 23 HS, <i>fac</i> -2	bipy-Komplex 23 HS, <i>fac</i> -2			
		-0.55	2.35	151.5
acac-Komplex 24 HS, <i>fac</i> -2	acac-Komplex 24 HS, <i>fac</i> -2			
		0.84	2.21	157.8
bim-Komplex 25 HS, <i>fac</i> -2	bim-Komplex 25 HS, <i>fac</i> -2			

quadratisch-pyramidale Struktur Fe-Azo _{dekoord} (HS)	oktaedrische Struktur Fe-Azo _{koord} (HS)	$\Delta H_{\text{HS-HS}}$ [kcal/mol]	Abstand Fe-N [Å]	Winkel Fe-N-C _p [°]
		0.41	2.24	156.8
xbim-Komplex 26 HS, <i>fac</i> -2	xbim-Komplex 26 HS, <i>fac</i> -2			
		-0.39	2.27	153.1
bmik-Komplex 27 HS, <i>fac</i> -2	bmik-Komplex 27 HS, <i>fac</i> -2			

B.3 DFT-Studien zu Nickel(II)-LD-CISSL-Systemen

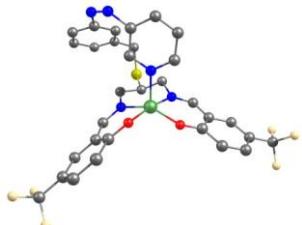
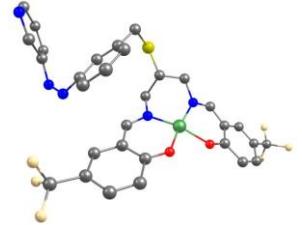
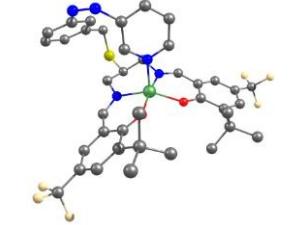
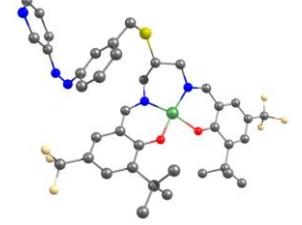
Die DFT-Berechnungen der Bindungsenthalpien der Nickel(II)-Skorpione wurden wie in Abschnitt 6 beschrieben durchgeführt und die in Hartree erhaltenen Energien mit dem folgenden Umrechnungsfaktor in kcal/mol umgerechnet:

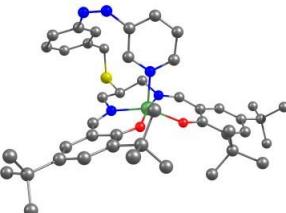
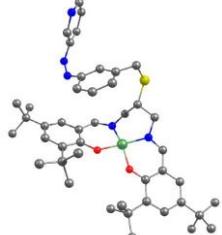
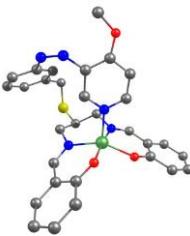
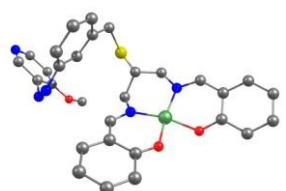
$$1 \text{ Hartree} = 627.509 \text{ kcal/mol}$$

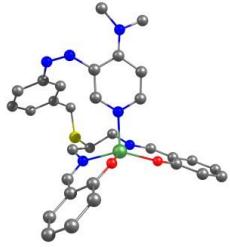
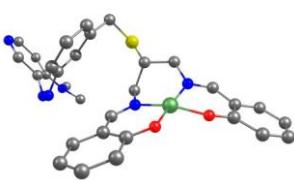
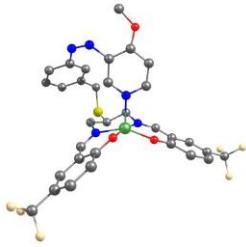
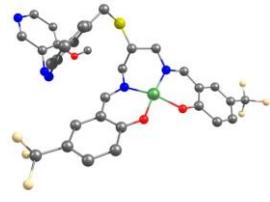
In den folgenden Tabellen sind für alle in Kapitel 6 aufgeführten LD-CISSL-Zielkomplexe die berechneten Strukturen sowie die Werte für die elektronischen Energien (E_{elec}) und die Korrekturen der Enthalpie (H_{corr}) aufgeführt. Zudem sind die damit berechneten Enthalpien für den vierfach-koordinierten ($H_{\text{Ni-Azo-dekoord}}$) und den fünffach-koordinierten Komplex ($H_{\text{Ni-Azo-koord}}$) gezeigt.

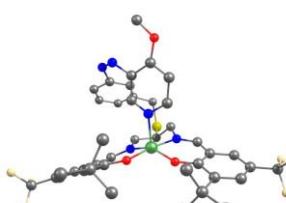
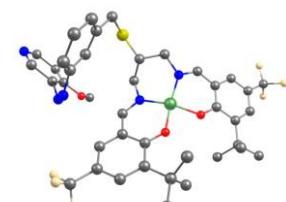
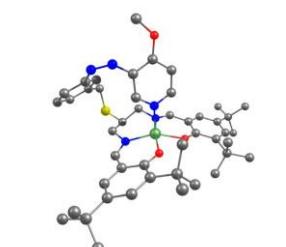
Tabelle B.18: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der HS- ($\text{Ni-Azo}_{\text{koord}}$) und LS-Komplexe ($\text{Ni-Azo}_{\text{dekoord}}$) der Skorpion-Systeme Salpn **2**, SalpnCF₃ **54**, SalpnBuCF₃ **55**, SalpnDitBu **56**, OMe-Salpn **57**, NMe₂-Salpn **58**, OMe-SalpnCF₃ **59**, OMe-SalpnBuCF₃ **60**, OMe-SalpnDitBu **61**, NMe₂-SalpnCF₃ **62**, NMe₂-SalpnBuCF₃ **63** und NMe₂-SalpnDitBu **64**. Zusätzlich sind die erhaltenen Werte für E_{elec} , H_{corr} und der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot, S-Atome in gelb, F-Atome in beige und Nickel-Atome in grün gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

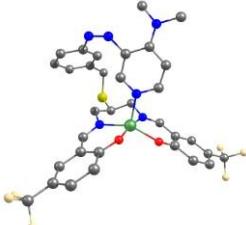
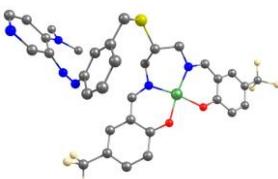
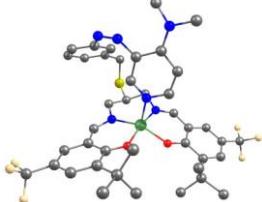
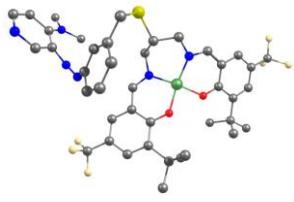
Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 Salpn-Skorpion 2 HS, Ni-Azo _{koord}	-3450.425483	0.50730376	-3449.918179	-2164854.71
 Salpn-Skorpion 2 LS, Ni-Azo _{dekoord}	-3450.423942	0.50856701	-3449.915375	-2164852.95

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
	-4124.578007	0.52316038	-4124.054847	-2587881.53
SalpnCF ₃ -Skorpion 54 HS, Ni-Azo _{koord}				
	-4124.571991	0.52523458	-4124.046756	-2587876.46
SalpnCF ₃ -Skorpion 54 LS, Ni-Azo _{dekoord}				
	-4438.95312	0.75155769	-4438.201563	-2785011.42
SalpnBuCF ₃ -Skorpion 55 HS, Ni-Azo _{koord}				
	-4438.947696	0.7538643	-4438.193832	-2785006.57
SalpnBuCF ₃ -Skorpion 55 LS, Ni-Azo _{dekoord}				

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
	-4079.181898	0.96544001	-4078.216458	-2559117.53
Salpn DitBu-Skorpion 56 HS, Ni-Azo _{koord}				
	-4079.176036	0.96670716	-4078.209329	-2559113.06
Salpn DitBu-Skorpion 56 LS, Ni-Azo _{dekoord}				
	-3564.933065	0.54157958	-3564.391486	-2236687.74
OMe-Salpn-Skorpion 57 HS, Ni-Azo _{koord}				
	-3564.931952	0.54323014	-3564.388722	-2236686.00
OMe-Salpn-Skorpion 57 LS, Ni-Azo _{dekoord}				

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
	-3584.355445	0.58258969	-3583.772855	-2248849.72
NMe₂-Salpn-Skorpion 58 HS, Ni-AzO _{koord}				
	-3584.349877	0.58384904	-3583.766028	-2248845.44
NMe₂-Salpn-Skorpion 58 LS, Ni-AzO _{dekoord}				
	-4239.086138	0.55742945	-4238.528708	-2659714.91
OMe-SalpnCF₃-Skorpion 59 HS, Ni-AzO _{koord}				
	-4239.078906	0.55958293	-4238.519323	-2659709.02
OMe-SalpnCF₃-Skorpion 59 LS, Ni-AzO _{dekoord}				

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 OMe-SalpnDitBuCF ₃ -Skorpion 60 HS, Ni-Azo _{koord}	-4553.459821	0.78583624	-4552.673985	-2856843.90
 OMe-SalpnDitBuCF ₃ -Skorpion 60 LS, Ni-Azo _{dekoord}	-4553.456929	0.78721465	-4552.669715	-2856841.22
 OMe-SalpnDitBu-Skorpion 61 HS, Ni-Azo _{koord}	-4193.689223	0.9997022	-4192.689521	-2630950.41
 OMe-SalpnDitBu-Skorpion 61 LS, Ni-Azo _{dekoord}	-4193.688426	1.00119148	-4192.687235	-2630948.97

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
	-4258.510794	0.5986269	-4257.912167	-2671878.21
NMe ₂ -SalpnCF ₃ - Skorpion 62 HS, Ni-AZO _{koord}				
	-4258.50023	0.60054264	-4257.899687	-2671870.37
NMe ₂ -SalpnCF ₃ - Skorpion 62 LS, Ni-Azo _{dekoord}				
	-4572.884689	0.82795425	-4572.056735	-2869006.75
NMe ₂ -SalpntBuCF ₃ - Skorpion 63 HS, Ni-AZO _{koord}				
	-4572.875821	0.83011896	-4572.045702	-2868999.83
NMe ₂ -SalpntBuCF ₃ - Skorpion 63 LS, Ni-Azo _{dekoord}				

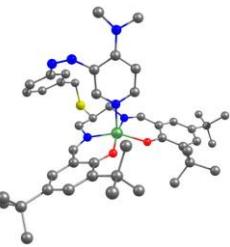
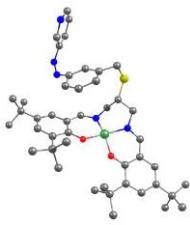
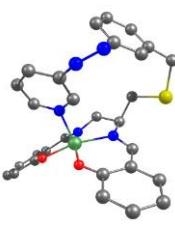
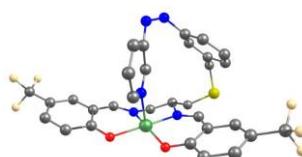
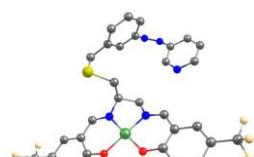
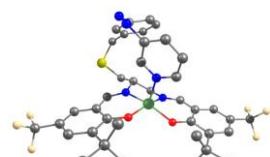
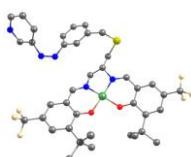
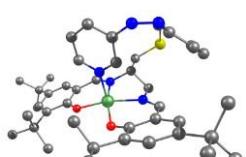
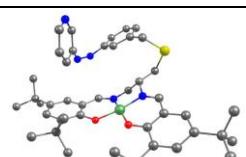
Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 NMe₂-Salpn DitBu-Skorpion 64 HS, Ni-Azo _{koord}	-4213.11122	1.03975475	-4212.071466	-2643112.75
 NMe₂-Salpn DitBu-Skorpion 64 LS, Ni-Azo _{dekoord}	-4213.105426	1.04191226	-4212.063513	-2643107.76

Tabelle B.19: Gezeigt sind die berechneten Strukturen der HS- (Ni-Azo_{koord}) und LS-Komplexe (Ni-Azo_{dekoord}) der Skorpion-Systeme mit falscher Verknüpfung Salpn **2**, SalpnCF₃ **54**, SalpntBuCF₃ **55** und Salpn DitBu **56**. Zusätzlich sind die erhaltenen Werte für E_{elec} , H_{corr} und der Enthalpien H aufgelistet. Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht abgebildet, C-Atome sind in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot, S-Atome in gelb, F-Atome in beige und Nickel-Atome in grün gezeigt (B3LYP/def2-SVP, B3LYP/def2-QZVP).

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
 Salpn-Skorpion 2 HS, Ni-Azo _{koord}	-3452.833136	0.52009177	-3452.313045	-2166357.51
 Salpn-Skorpion 2 LS, Ni-Azo _{dekoord}	-3452.852788	0.52125722	-3452.331531	-2166369.11

Komplexstruktur	E_{elec} [Hartree]	H_{corr} [Hartree]	H [Hartree]	H [kcal/mol]
	-4127.579819	0.53650339	-4127.043315	-2589756.82
SalpnCF₃-Skorpien 54 HS, Ni-AZO _{koord}				
	-4127.609701	0.53666269	-4127.073038	-2589775.47
SalpnCF₃-Skorpien 54 LS, Ni-AZO _{dekoord}				
	-4442.366279	0.77115592	-4441.595123	-2787140.91
SalpnBuCF₃-Skorpien 55 HS, Ni-AZO _{koord}				
	-4442.381266	0.7738194	-4441.607447	-2787148.65
SalpnBuCF₃-Skorpien 55 LS, Ni-AZO _{dekoord}				
	-4082.39108	0.98946011	-4081.40162	-2561116.25
SalpnDitBu-Skorpien 56 HS, Ni-AZO _{koord}				
	-4082.406394	0.99119278	-4081.415201	-2561124.77
SalpnDitBu-Skorpien 56 LS, Ni-AZO _{dekoord}				

C Supporting Information

Chemically and Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching (CISSS) of a Nonheme-Iron Complex

Supporting Information

Kim Fischer,^a Jan Krahmer^a and Felix Tuczek*^a

^a Institut für Anorganische Chemie, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Max-Eyth-Straße 2, 24118 Kiel, Germany

Contents

I	UV/vis measurements	1
a	UV/Vis switching experiment of 3-(3-pyridylazo)methyl benzoate (8)	1
b	UV/Vis switching experiment of 3-(3-pyridylazo)benzyl alcohol (9)	2
c	UV/Vis switching experiment of [N,N-bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamine (azpy-trident ligand) (5)	3
d	UV/Vis switching experiment of [Fe(azpy-trident)(bmik)][ClO ₄] ₂ (2)	4
e	UV/Vis pyridine titration experiment of [Fe(trident)(bmik)][ClO ₄] ₂ (1)	5
II	NMR measurements	6
a	¹ H NMR switching experiment of 3-(3-pyridylazo)methyl benzoate 8	6
b	¹ H NMR switching experiment of 3-(3-pyridylazo)benzyl alcohol 9	7
c	¹ H NMR switching experiment of [N,N-bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamine (azpy-trident ligand) 5	8
III	Evans NMR measurements	9
a	Determination of the standard deviations for the Evans NMR susceptibility measurement	9
b	Evans NMR pyridine titration experiment of [Fe(trident)(bmik)][ClO ₄] ₂ (1)	10
c	Evans NMR measurements of [Fe(azpy-trident)(bmik)][ClO ₄] ₂ (2)	11
	References	13

I UV/vis measurements

UV/Vis switching experiments of azo compounds **5**, **8**, **9** and of complex **2** were performed in acetonitrile and dichloromethane. After each initial measurement, irradiation for 10 min with a wavelength of 324 nm were carried out in order to convert the *trans* isomer into the *cis* isomer. Afterwards, the samples were irradiated with light with 440 nm for 10 min to switch back to the *trans* isomer. Several switching cycles were carried out and the relative decrease of the *trans* isomer was determined by using the absorption of the $\pi-\pi^*$ band. Thermal relaxation measurements were performed to calculate the half-life of the *trans* isomer. By plotting $\ln([cis]_t/[cis]_0)$ against t the half-life can be calculated using the slope and equation S1. t is the time, $[cis]_t$ the absorbance at time t , $[cis]_0$ the absorbance at time 0 and k the slope.

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \quad (\text{S1})$$

a UV/Vis switching experiment of 3-(3-pyridylazo)methyl benzoate (8)

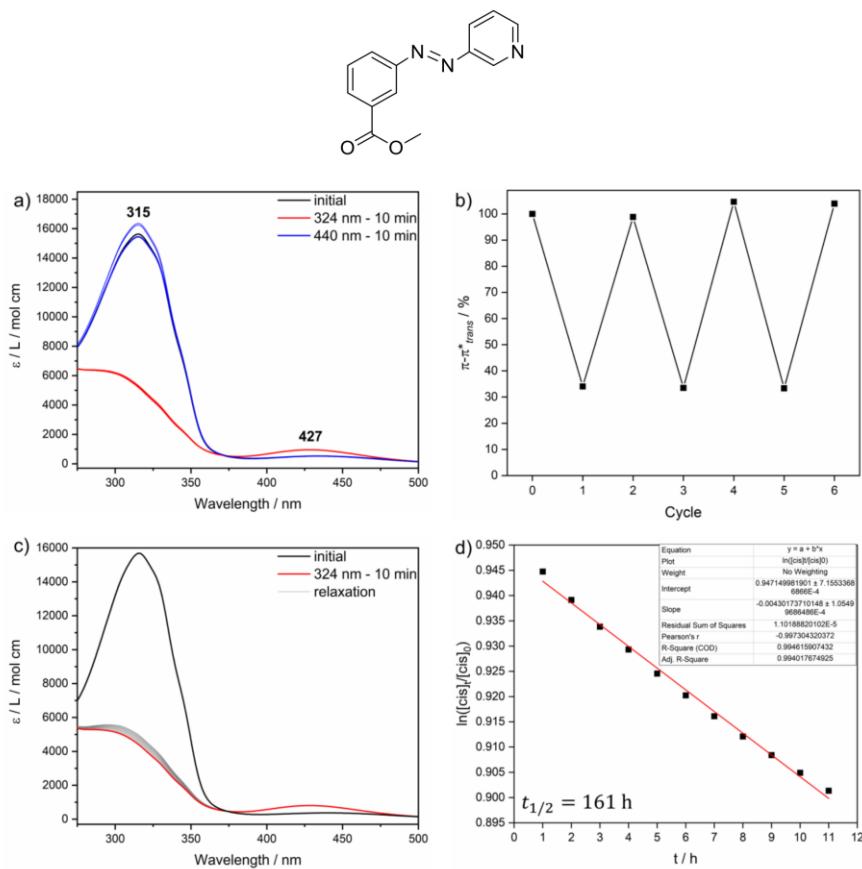


Figure S1. UV/Vis switching experiment in acetonitrile of azo compound **8** ($c = 0.089 \text{ mM}$). a): the initial spectrum is shown in black, spectra after irradiation are shown in red (324 nm, 10 min) and blue (440 nm, 10 min); b): the resulting decrease of the *trans* isomer; c): relaxation measurement. After the initial measurement (black), the sample was irradiated with light with 324 nm for 10 min (red). Afterwards, absorption spectra were recorded each hour for 11 hours (grey); d): resulting graph to determine the half-life of the *cis* isomer.

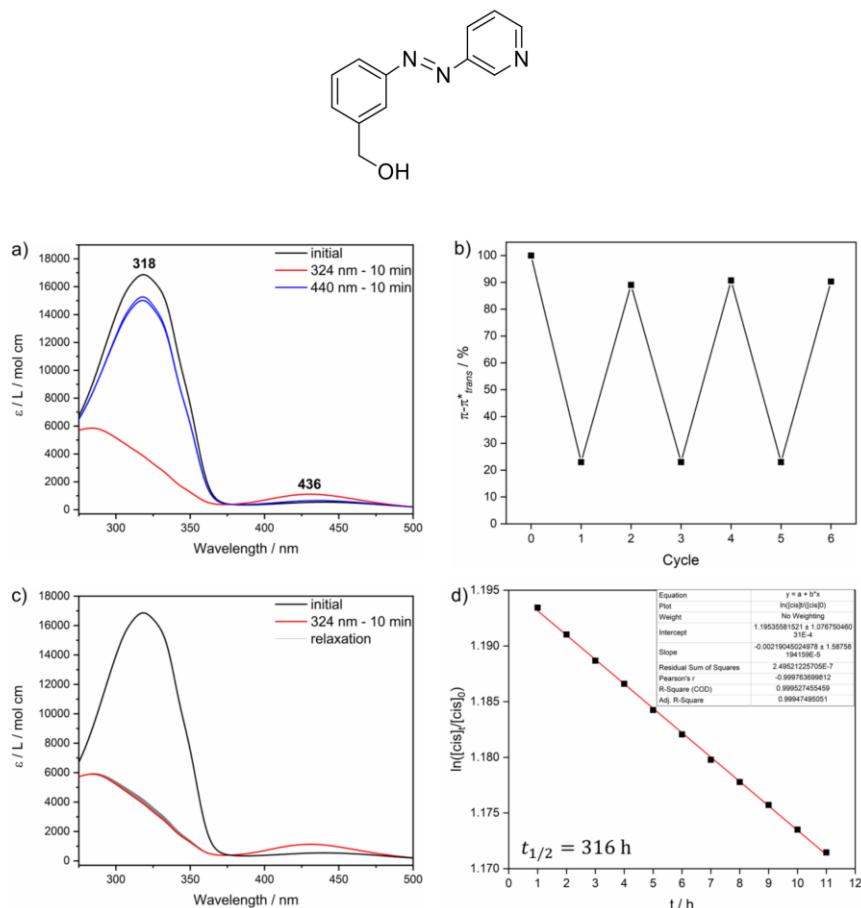
b UV/Vis switching experiment of 3-(3-pyridylazo)benzyl alcohol (9**)**

Figure S2. UV/Vis switching experiment in acetonitrile of azo compound **9** ($c = 0.099 \text{ Mm}$). a): the initial spectrum is shown in black, spectra after irradiation are shown in red (324 nm, 10 min) and blue (440 nm, 10 min); b): the resulting decrease of the *trans* isomer; c): relaxation measurement. After the initial measurement (black), the sample was irradiated with light with 324 nm for 10 min (red). Afterwards, absorption spectra were recorded each hour for 11 hours (grey); d): resulting graph to determine the half-life of the *cis* isomer.

c UV/Vis switching experiment of [N,N-bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamine (azpy-trident ligand) (5)

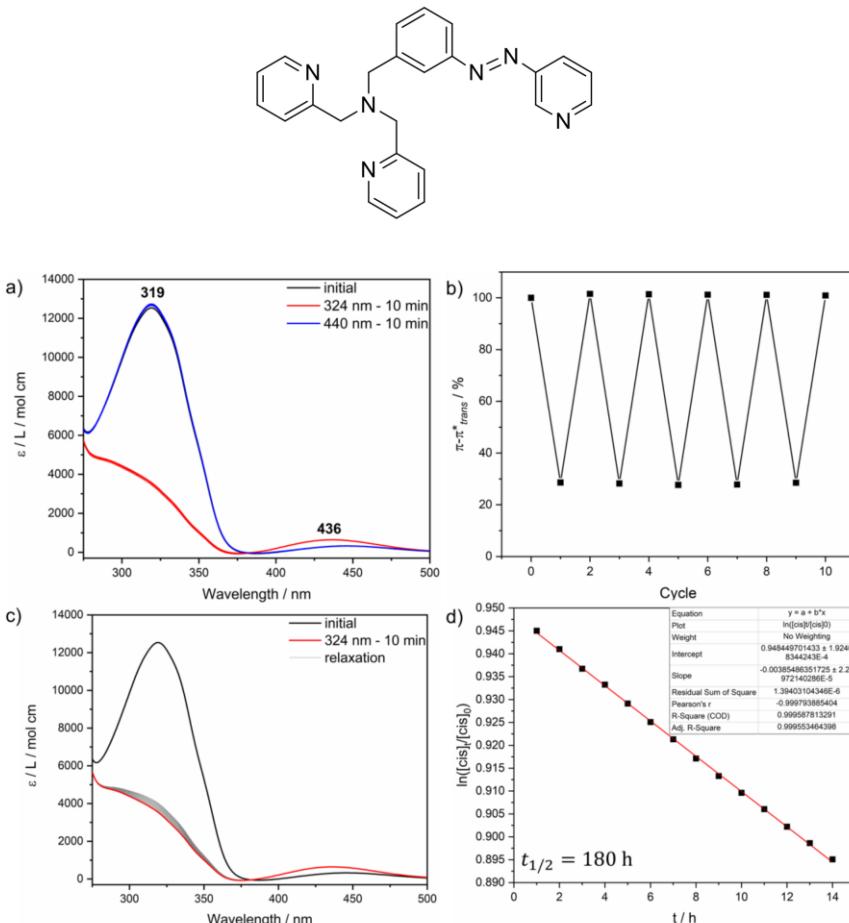


Figure S3. UV/Vis switching experiment in dichloromethane of azo compound 5 ($c = 0.051 \text{ Mm}$). a): the initial spectrum is shown in black, spectra after irradiation are shown in red (324 nm, 10 min) and blue (440 nm, 10 min); b): the resulting decrease of the *trans* isomer; c): relaxation measurement. After the initial measurement (black), the sample was irradiated with light with 324 nm for 10 min (red). Afterwards, absorption spectra were recorded each hour for 14 hours (grey); d): resulting graph to determine the half-life of the *cis* isomer.

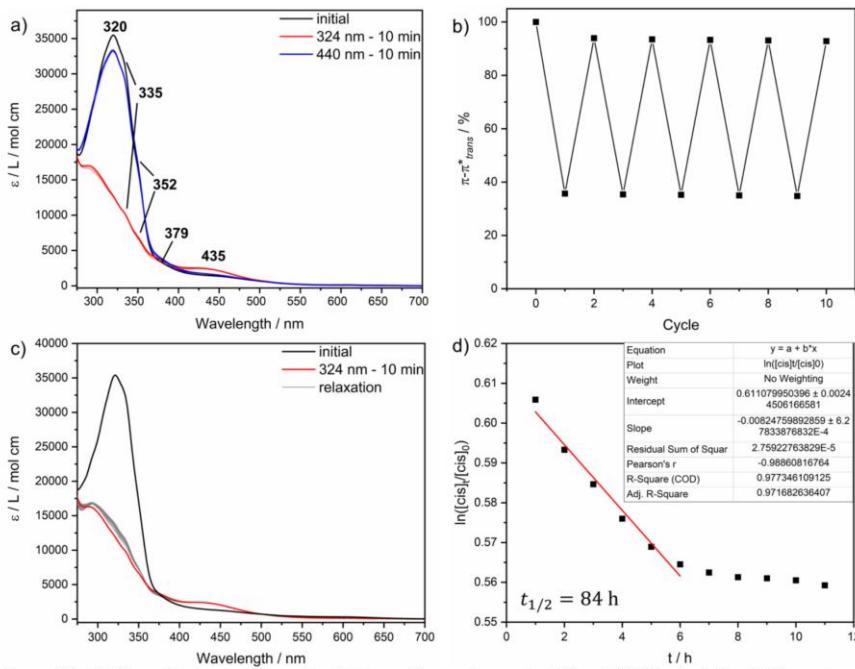
d UV/Vis switching experiment of [Fe(azpy-trident)(bmik)](ClO₄)₂ (**2**)

Figure S4. UV/Vis switching experiment in dichloromethane of complex **2** ($c = 0.024$ Mm). a): the initial spectrum is shown in black, spectra after irradiation are shown in red (324 nm, 10 min) and blue (440 nm, 10 min); b): the resulting decrease of the *trans* isomer; c): relaxation measurement. After the initial measurement (black), the sample was irradiated with light with 324 nm for 10 min (red). Afterwards, absorption spectra were recorded each hour for 11 hours (grey); d): resulting graph to determine the half-life of the *cis* isomer; in case of complex **2** only the first 6 values were used due to linearity.

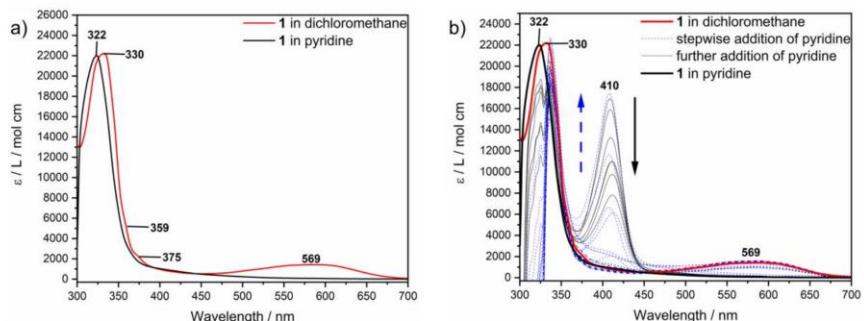
e UV/Vis pyridine titration experiment of [Fe(trident)(bmik)](ClO₄)₂ (1**)**

Figure S5. a): electronic absorption spectra of **1** in dichloromethane (red, $c = 0.034$ mM) and in pyridine (blue, $c = 0.034$ mM); b): pyridine titration experiment.

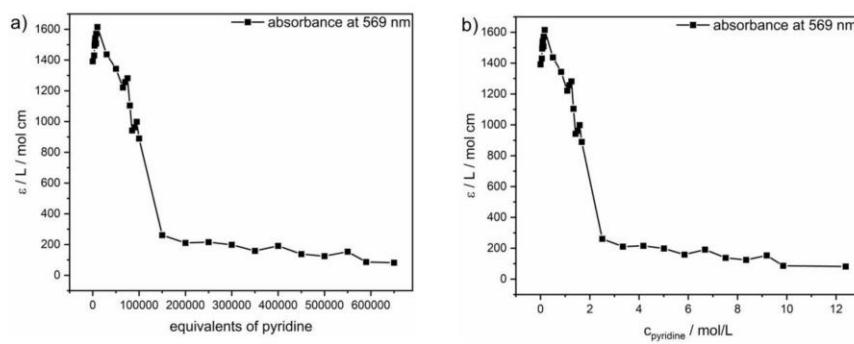


Figure S6. Change in absorption band at 569 nm during the pyridine titration of complex **1**. a): plot of extinction coefficient as a function of added pyridine equivalents; b): plot of extinction coefficient as a function of added pyridine concentration.

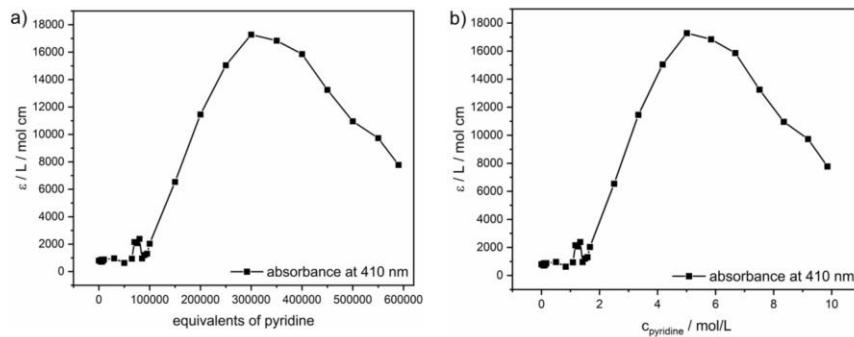


Figure S7. Change in absorption band at 410 nm during the pyridine titration of complex **1**. a): plot of extinction coefficient as a function of added pyridine equivalents; b): plot of extinction coefficient as a function of added pyridine concentration.

II NMR measurements

¹H NMR switching experiments of azo compounds **8**, **9** and of the trident-azpy ligand **5** were performed in deuterated dimethyl sulfoxide. After each initial measurement, irradiation for 30 min with a wavelength of 365 nm were carried out in order to convert the *trans* isomer into the *cis* isomer. Afterwards, the samples were irradiated with light with 440 nm for 30 min to switch back to the *trans* isomer. With the help of the integrals of the signals, the respective ratio of *trans* and *cis* was determined for each measurement.

a ¹H NMR switching experiment of 3-(3-pyridylazo)methyl benzoate **8**

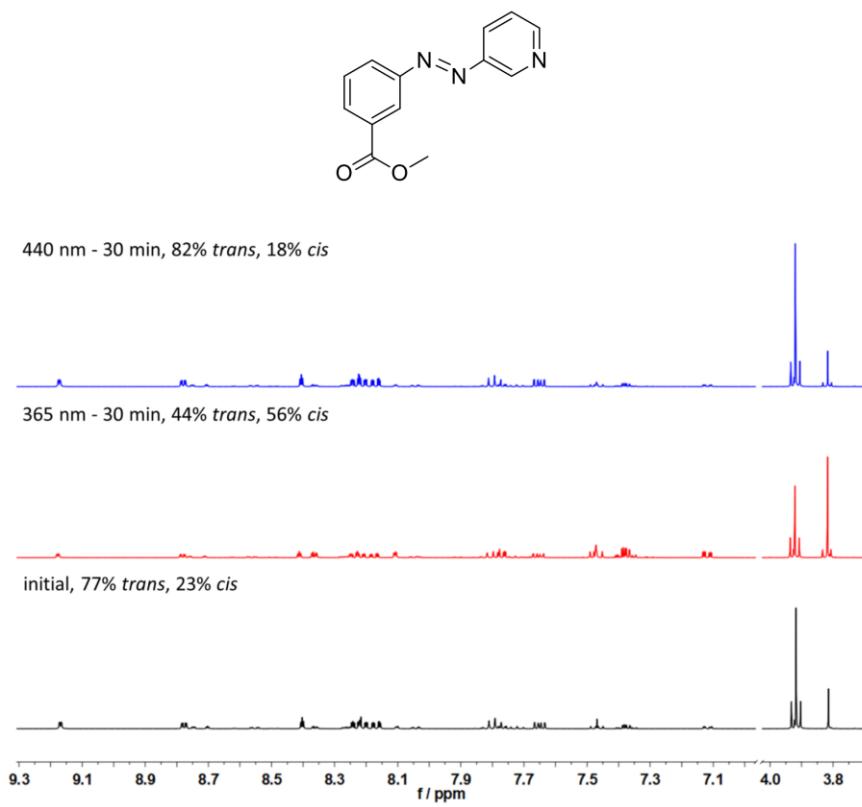
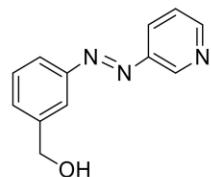


Figure S8. ¹H NMR switching experiment in deuterated dimethyl sulfoxide of azo compound **8**. The initial spectrum is shown in black at the bottom. After irradiation, spectra of the respective *cis* isomer (365 nm, 30 min, red) and *trans* isomer (440 nm, 30 min, blue) are obtained.

b ¹H NMR switching experiment of 3-(3-pyridylazo)benzyl alcohol **9**



440 nm - 30 min, 78% *trans*, 22% *cis*

365 nm - 30 min, 23% *trans*, 77% *cis*

initial, 94% *trans*, 6% *cis*

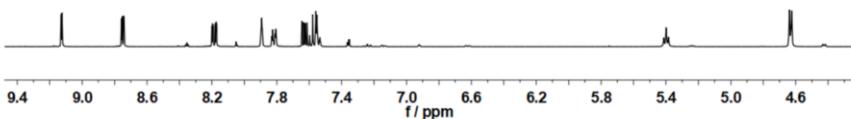
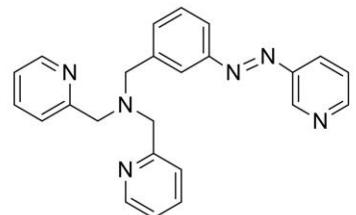


Figure S9. ¹H NMR switching experiment in deuterated dimethyl sulfoxide of azo compound **9**. The initial spectrum is shown in black at the bottom. After irradiation, spectra of the respective *cis* isomer (365 nm, 30 min, red) and *trans* isomer (440 nm, 30 min, blue) are obtained.

c ¹H NMR switching experiment of [N,N-bis(2-pyridylmethyl)]-3-(3-pyridylazo)benzylamine (azpy-trident ligand) 5



440 nm - 30 min, 78% *trans*, 22% *cis*

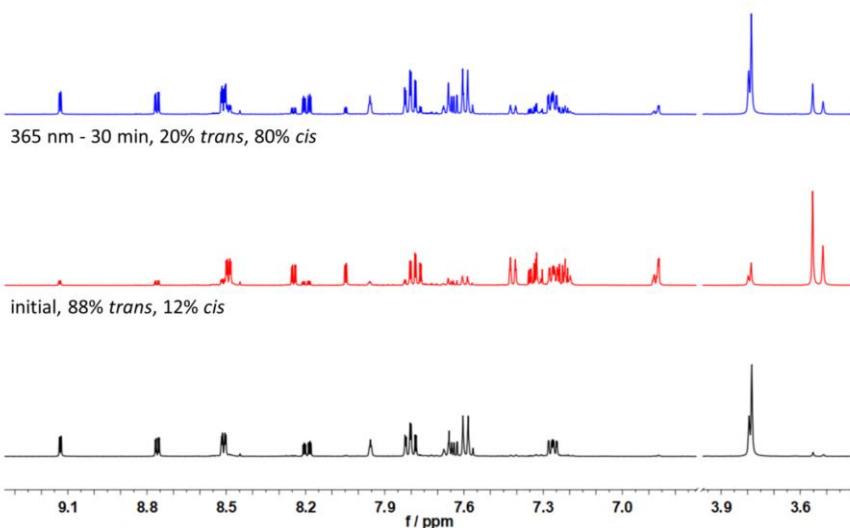


Figure S10. ¹H NMR switching experiment in deuterated dimethyl sulfoxide of azo compound 5. The initial spectrum is shown in black at the bottom. After irradiation, spectra of the respective *cis* isomer (365 nm, 30 min, red) and *trans* isomer (440 nm, 30 min, blue) are obtained.

III Evans NMR measurements

a Determination of the standard deviations for the Evans NMR susceptibility measurement

To determine the accuracy of the Evans susceptibility measurement, the molar susceptibility of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ was measured as described in the paper and then compared with the literature value of χ_M of $0.0112 \text{ cm}^3/\text{mol}$ [1, 2]. A total of eight samples, each containing 1 mg of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, were measured and the mean value \bar{x} , variance σ^2 and standard deviation σ for $\chi_{g,\text{para}}$, χ_M and for μ_{eff} were determined. To calculate the magnetic gram susceptibility $\chi_{g,\text{para}}$ 400132471 Hz was used for the frequency of the NMR spectrometer and $-5.1816 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ for $\chi_{g,\text{dia}}$ of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. To calculate the molar susceptibility χ_M 278.01 g/mol was used as molar mass and to calculate μ_{eff} 300 K was used as temperature.

The mean value determined for the molar susceptibility is $0.0114 \text{ cm}^3/\text{mol}$ and agrees very well with the literature value mentioned above.

Table S1. Obtained values for $\chi_{g,\text{para}}$, χ_M and for μ_{eff} and the associated values for the mean \bar{x} , variance σ^2 and standard deviation σ are summarized.

sample	$\chi_{g,\text{para}}$ [$10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$]	χ_M [$10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$]	μ_{eff} [B.M.]
1	4.1205	0.01146	5.24
2	4.0186	0.01117	5.18
3	4.0825	0.01135	5.22
4	4.0405	0.01123	5.19
5	4.1229	0.01146	5.24
6	4.0747	0.01133	5.21
7	4.1040	0.01141	5.23
8	4.1161	0.01144	5.23
\bar{x}	4.0850	0.01135	5.22
σ^2	$1.31 \cdot 10^{-13}$	$1.02 \cdot 10^{-8}$	$5.39 \cdot 10^{-4}$
σ	$\pm 0.36 \cdot 10^{-6}$	$\pm 1.01 \cdot 10^{-4}$	± 0.02

b Evans NMR pyridine titration experiment of [Fe(trident)(bmik)](ClO₄)₂ (1**)**

Evans NMR measurements were used to determine μ_{eff} and were performed as described in the paper. To calculate the magnetic gram susceptibility $X_{g,\text{para}} = 400132471 \text{ Hz}$ was used for the frequency of the NMR spectrometer and $-4.7824 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{g}$ for $X_{g,\text{dia}}$ of complex **1**. To calculate the molar susceptibility $\chi_M = 734.33 \text{ g/mol}$ was used as molar mass and 300 K as temperature to calculate μ_{eff} . The mass concentration of complex **1** is given in Figure S11 for each sample.

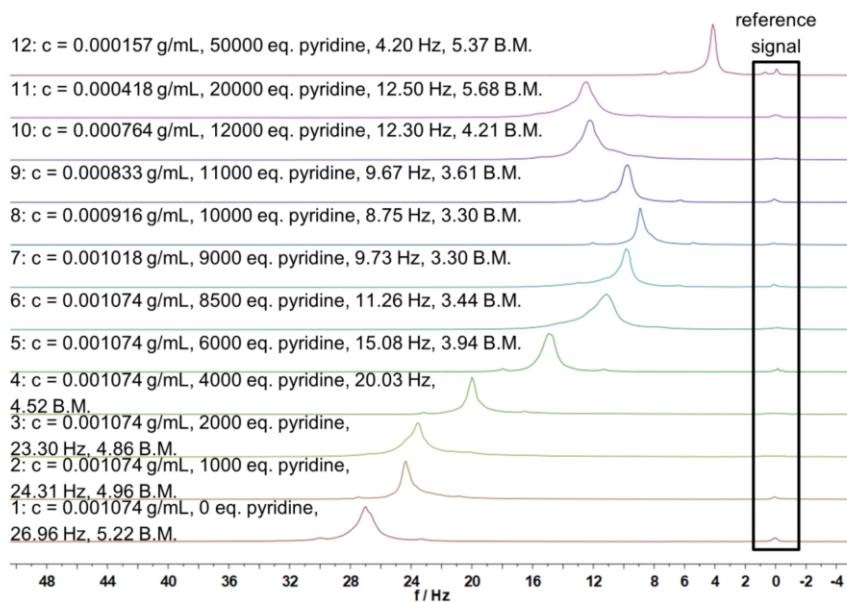


Figure S11. Evans NMR pyridine titration experiment of complex **1**. Samples 1 to 12 are listed from bottom to top. The concentration of the complex in g/mL, the added equivalents of pyridine, the obtained shift in Hz and the resulting value of μ_{eff} in B.M. are given for each sample.

c Evans NMR measurements of [Fe(azpy-trident)(bmik)](ClO₄)₂ (2)

Evans NMR measurements were used to determine μ_{eff} and were performed as described in the paper. To calculate the magnetic gram susceptibility $X_{g,\text{para}}$, 400132471 Hz was used for the frequency of the NMR spectrometer and -4.8894×10^{-7} cm³/g for $X_{g,\text{dia}}$ of complex **2**. To calculate the molar susceptibility χ_M 839.42 g/mol was used as molar mass and 300 K as temperature to calculate μ_{eff} . The mass concentration of complex **2** is given below for each sample.

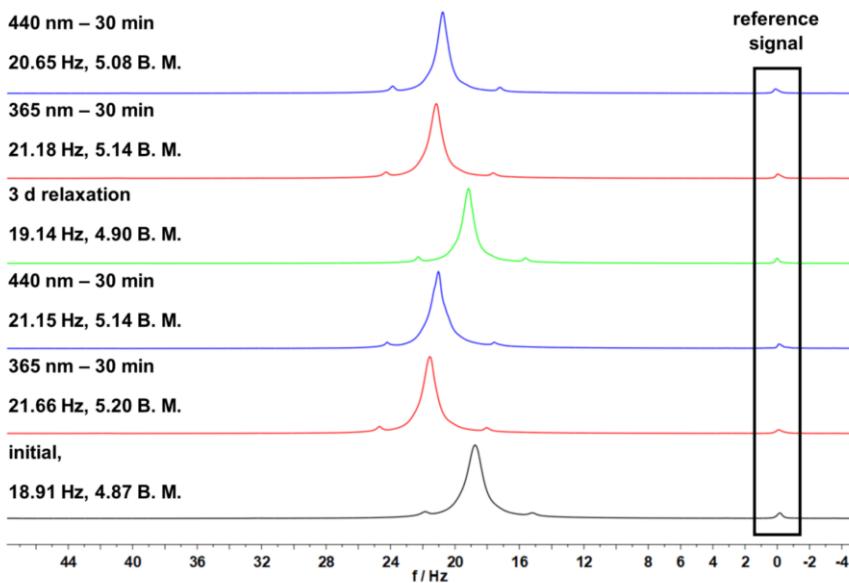


Figure S 12. Shift of the TMS signals in ¹H NMR spectra measured by the Evans method of complex **2** with a concentration of 1.25 mM (0.001 g/mL) in dichloromethane. From bottom to top: black shows the initial spectrum, red spectra are obtained after irradiation with light with 365 nm for 30 min, blue spectra are obtained after irradiation with light with 440 nm for 30 min and green spectrum after 3 d of relaxation time.

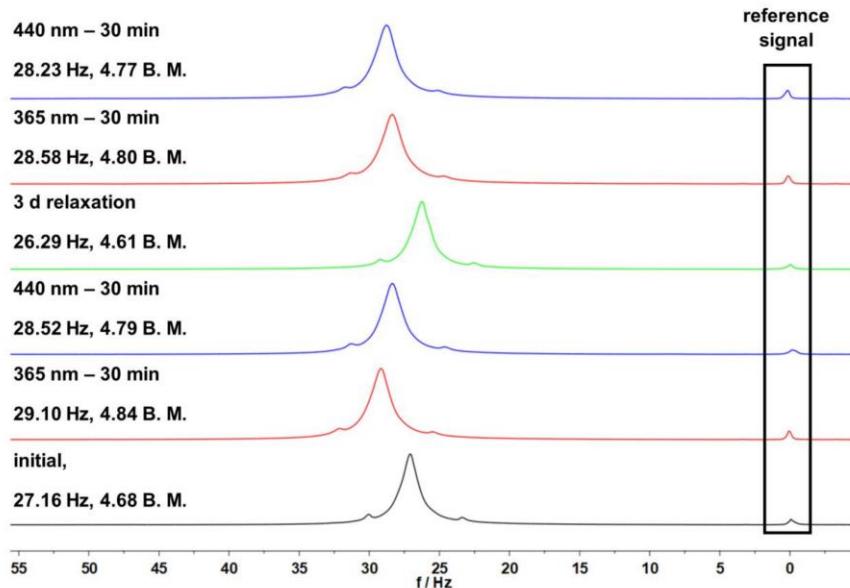


Figure S 13. Shift of the TMS signals in ¹H NMR spectra measured by the Evans method of complex **2** with a concentration of 1.86 mM (0.00156 g/mL) in dichloromethane. From bottom to top: black shows the initial spectrum, red spectra are obtained after irradiation with light with 365 nm for 30 min, blue spectra are obtained after irradiation with light with 440 nm for 30 min and green spectrum after 3 d of relaxation time.

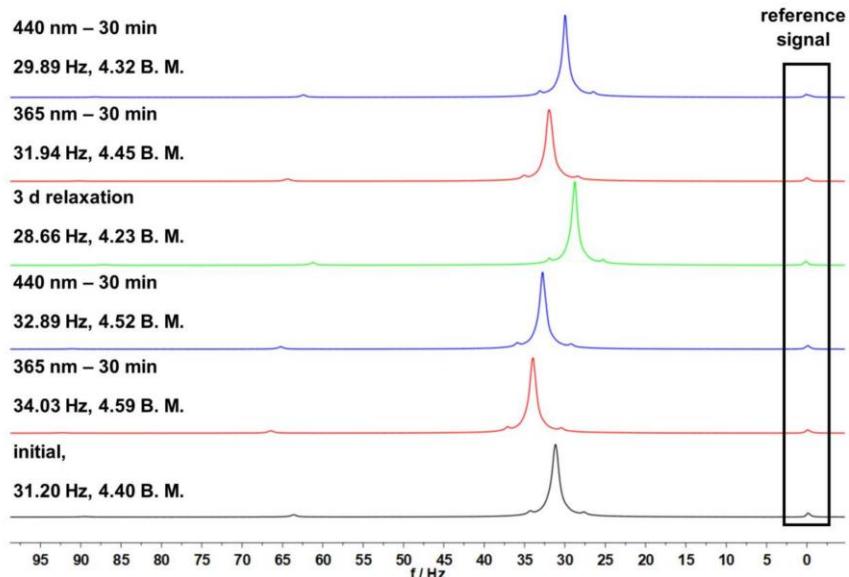


Figure S 14. Shift of the TMS signals in ^1H NMR spectra measured by the Evans method of complex **2** with a concentration of 2.43 mM (0.002036 g/mL) in dichloromethane. From bottom to top: black shows the initial spectrum, red spectra are obtained after irradiation with light with 365 nm for 30 min, blue spectra are obtained after irradiation with light with 440 nm for 30 min and green spectrum after 3 d of relaxation time.

References

- [1] Lide D.R. Ed. *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, Vol. 85, CRC Press, Boca Raton, 2004; chapter 4, p. 145.
- [2] Berger S., Braun S. *200 and more NMR experiments. A practical course*, Wiley-VCH: Weinheim, 2011; chapter 8.15, pp. 305-307.

D Spektroskopischer Anhang

D.1 NMR-spektroskopische Daten der Nickel-Salpn-Skorpion-Systeme

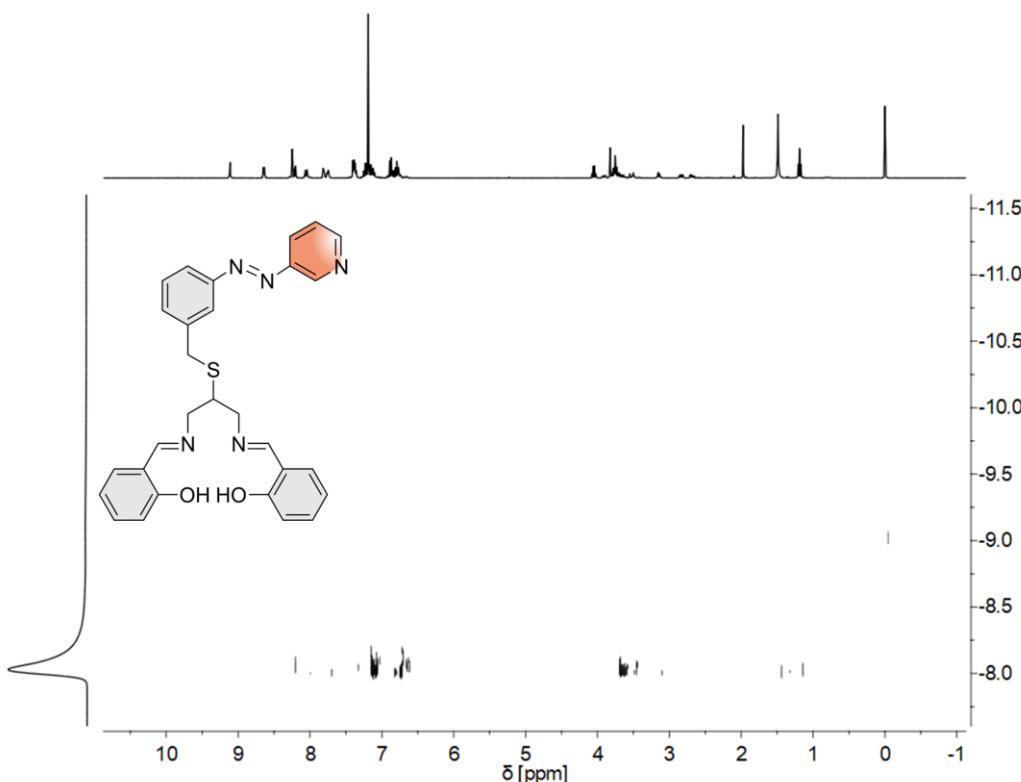


Abbildung D.1: DOSY-NMR-Spektrum des Salpn-Liganden 5 in CDCl_3 .

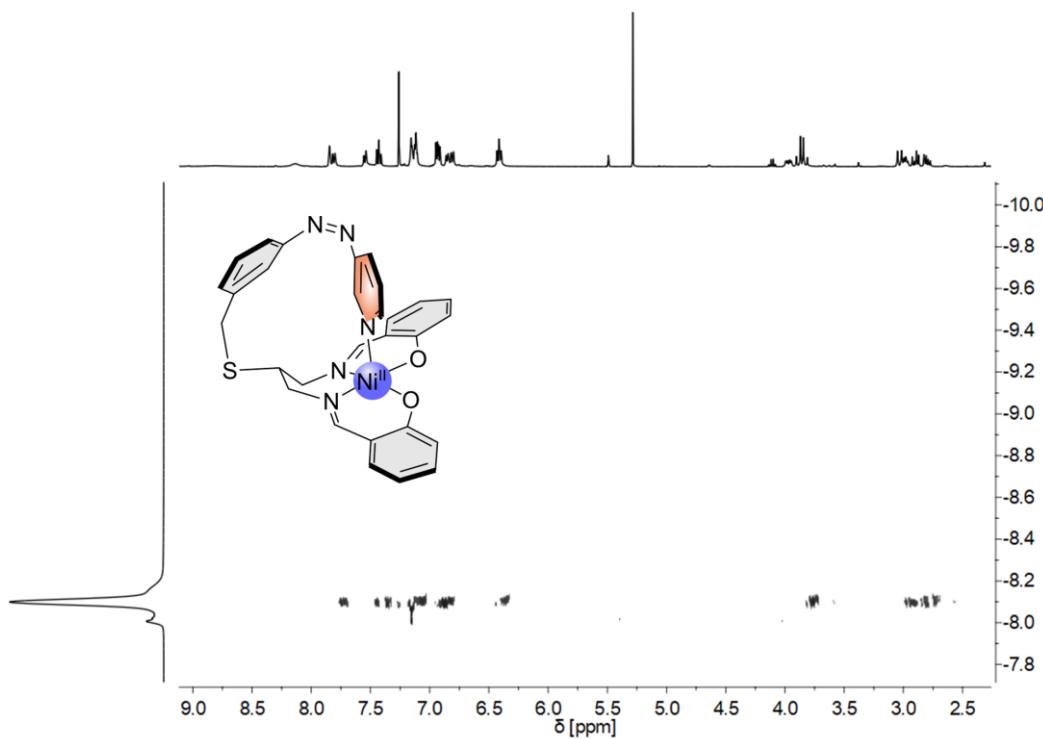


Abbildung D.2: DOSY-NMR-Spektrum des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes 2 in CDCl_3 .

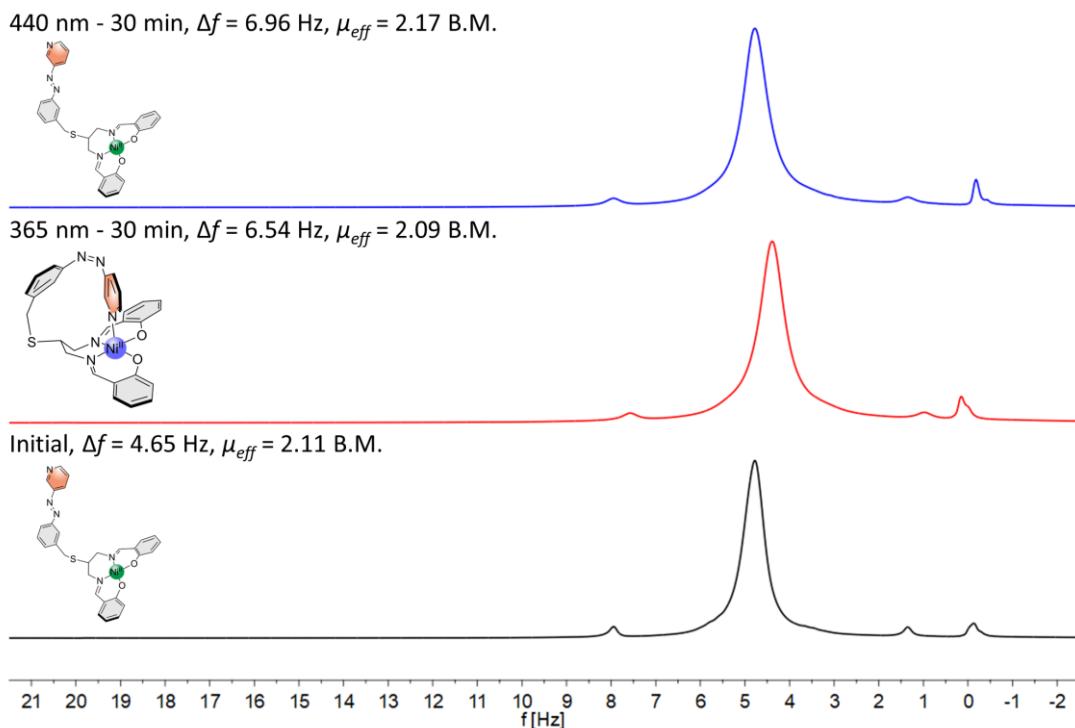


Abbildung D.3: Gezeigt sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Benzol-d₆ mit c = 0.0010 g/mL mit der neuen EVANS-NMR-Methode. Unten ist das Initialspektrum in schwarz, in der Mitte das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und oben das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau zu sehen.

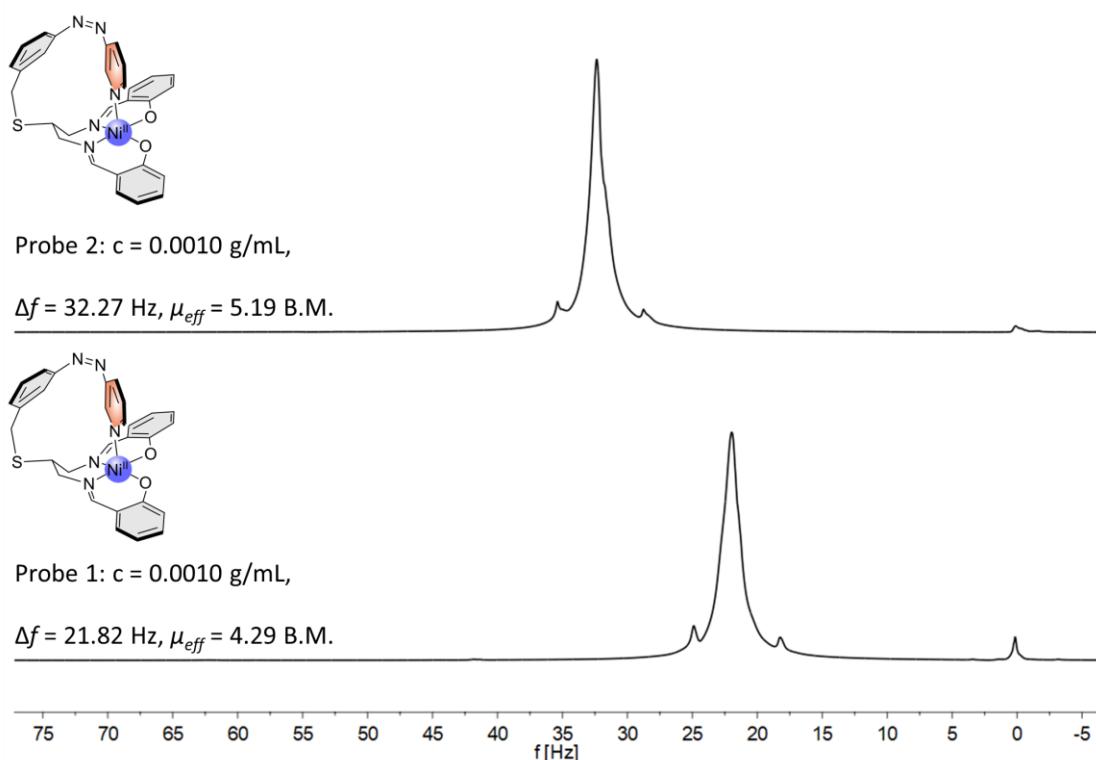


Abbildung D.4: Gezeigt sind zwei weitere aufgenommene EVANS-NMR-Spektren des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Benzol-d₆ mit c = 0.0010 g/mL.

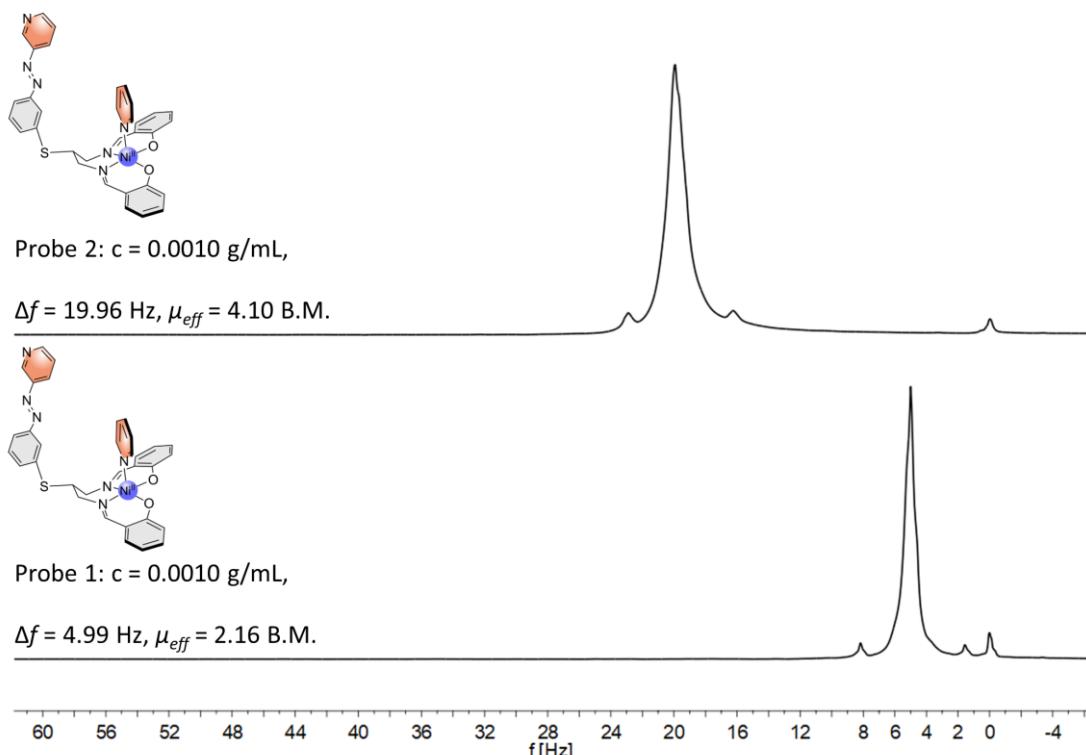


Abbildung D.5: Gezeigt sind zwei weitere aufgenommene EVANS-NMR-Spektren des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes **2** in Pyridin-d₅ mit $c = 0.0010 \text{ g/mL}$.

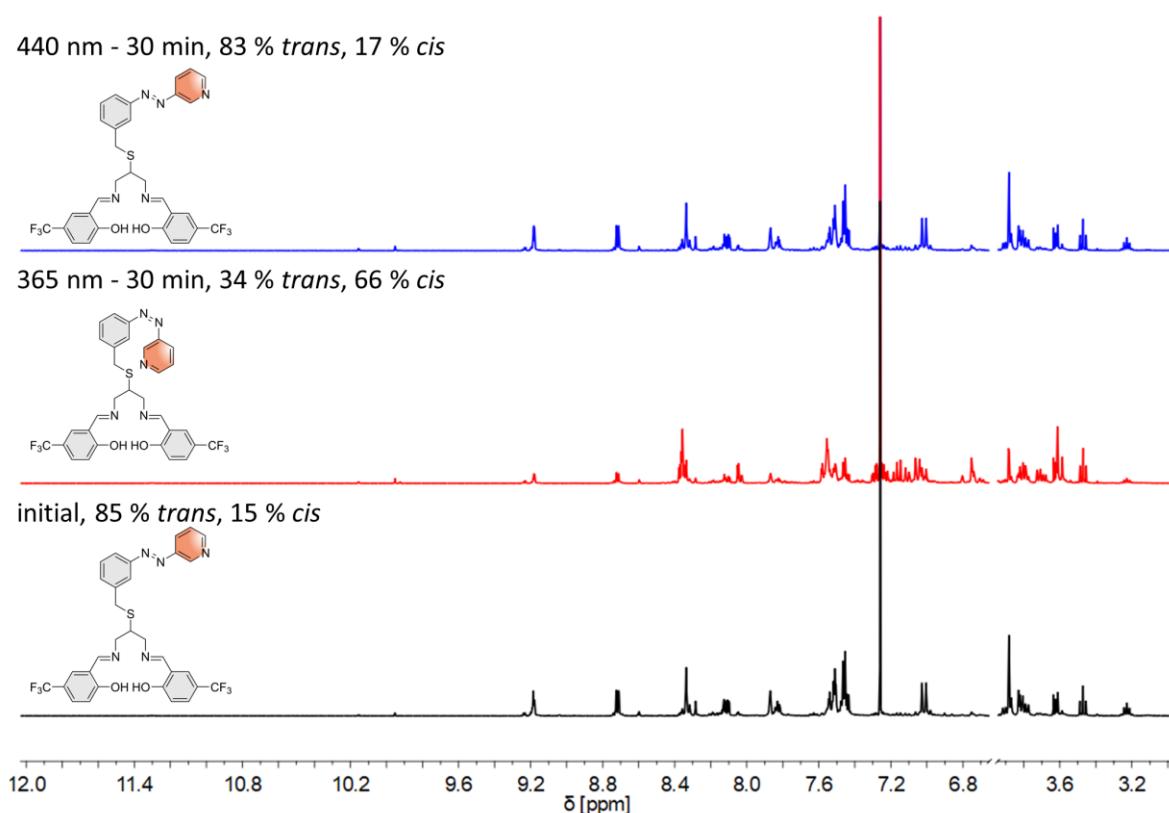


Abbildung D.6: ¹H-NMR-Schaltexperiment des SalpnCF₃-Liganden **70** in CDCl₃: Das Initialspektrum ist unten in schwarz, das Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 min in der Mitte in rot und das Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 min oben in blau gezeigt. Der Bereich zwischen 3.8 und 6.7 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ist zur besseren Übersicht ausgeschnitten.

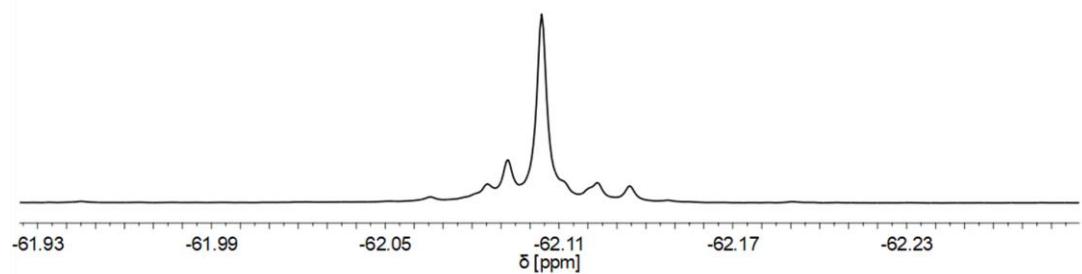
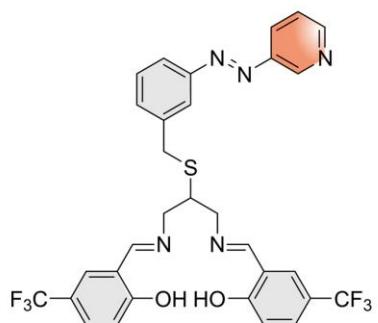


Abbildung D.7: ^{19}F -NMR-Spektrum des SalpnCF₃-Liganden **70** in CDCl₃.

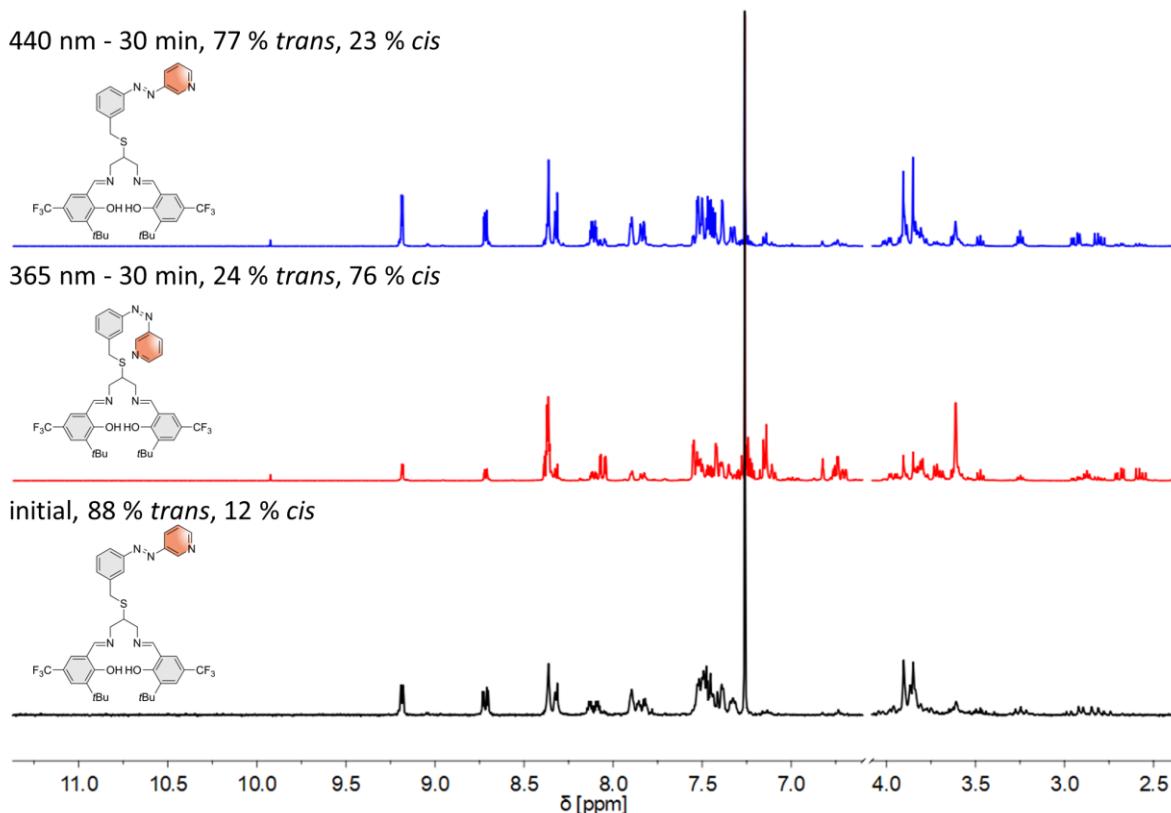


Abbildung D.8: ^1H -NMR-Schaltexperiment des Salpn tBuCF_3 -Liganden **72** in CDCl_3 : Das Initialspektrum ist unten in schwarz, das Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 min in der Mitte in rot und das Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 min oben in blau gezeigt. Der Bereich zwischen 4.1 und 6.7 ppm im ^1H -NMR-Spektrum ist zur besseren Übersicht ausgeschnitten.

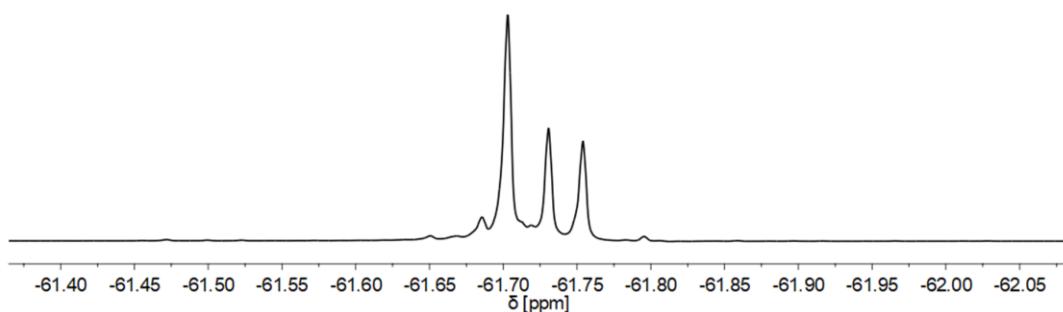
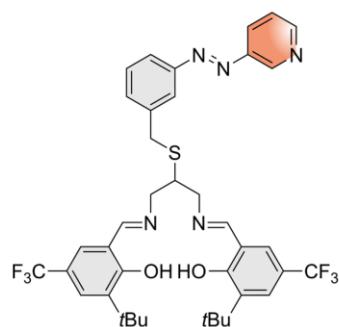


Abbildung D.9: ¹⁹F-NMR-Spektrum des SalpntBuCF₃-Liganden **72** in CDCl₃.

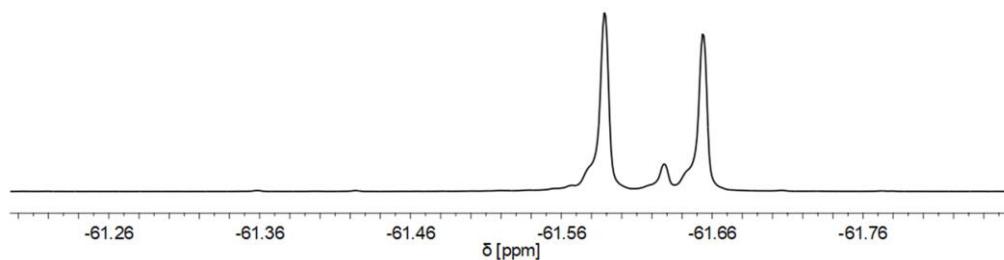
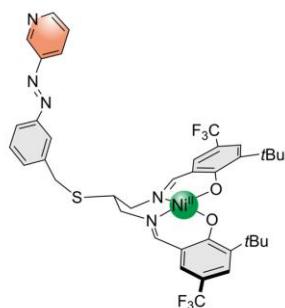


Abbildung D.10: ¹⁹F-NMR-Spektrum des SalpntBuCF₃-Komplexes **55** in CD₂Cl₂.

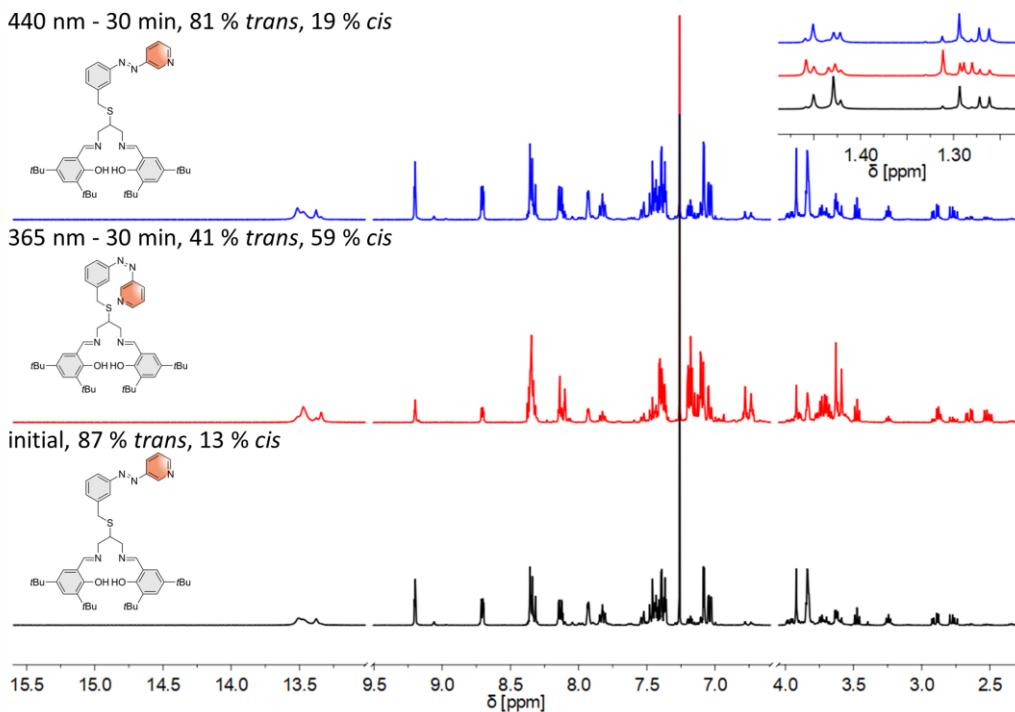


Abbildung D.11: ^1H -NMR-Schaltexperiment des SalpnDitBu-Liganden **75** in CDCl_3 : Das Initialspektrum ist unten in schwarz, das Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 min in der Mitte in rot und das Spektrum nach Belichtung mit 440 nm für 30 min oben in blau gezeigt. Der Bereich zwischen 4.0 und 6.5 ppm sowie zwischen 9.5 und 13.2 ppm im ^1H -NMR-Spektrum ist zur besseren Übersicht ausgeschnitten. Die Signale der tert-Butyl-Gruppen sind vergrößert im Inset abgebildet.

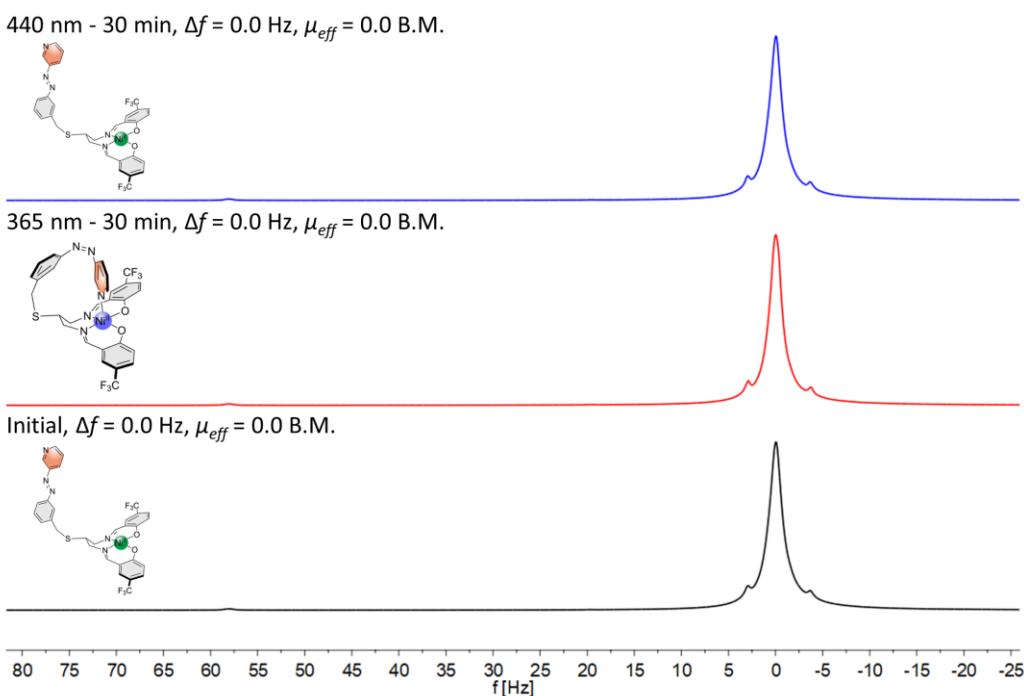


Abbildung D.12: Gezeigt sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren des SalpnCF₃-Komplexes **54** in Benzol-d₆ mit $c = 0.0010$ g/mL. Unten ist das Initialspektrum in schwarz, in der Mitte das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und oben nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau zu sehen.

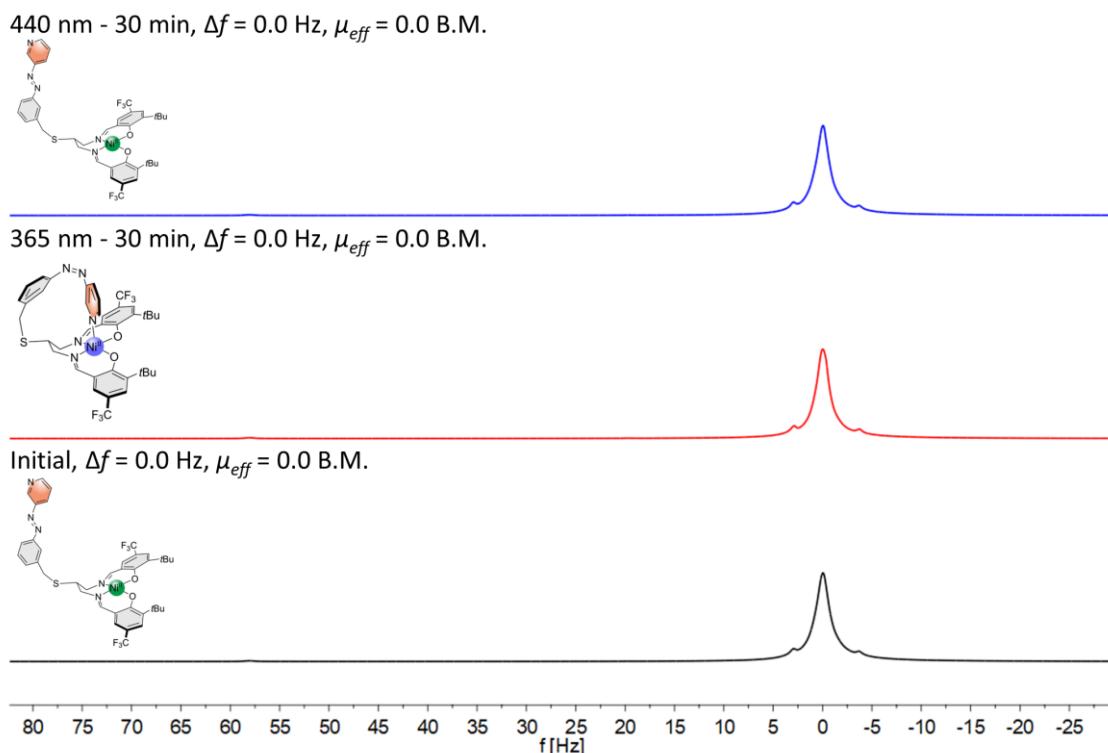


Abbildung D.13: Gezeigt sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren des SalpnBuCF₃-Komplexes **55** in Benzol-d₆ mit c = 0.0010 g/mL. Unten ist das Initialspektrum in schwarz, in der Mitte das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und oben nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau zu sehen.

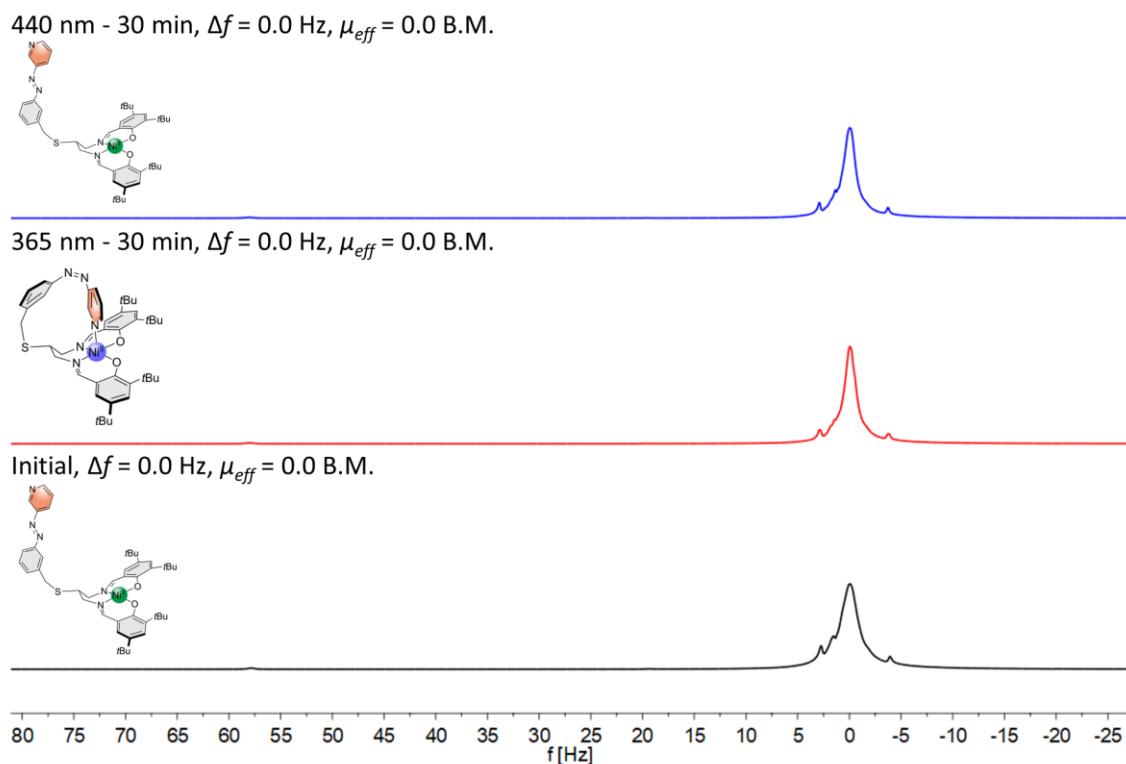


Abbildung D.14: Gezeigt sind die aufgenommenen EVANS-NMR-Spektren des SalpnDitBu-Komplexes **56** in Benzol-d₆ mit c = 0.0010 g/mL. Unten ist das Initialspektrum in schwarz, in der Mitte das erhaltene Spektrum nach Belichtung mit 365 nm für 30 Minuten in rot und oben nach Belichtung mit 440 nm für 30 Minuten in blau zu sehen.

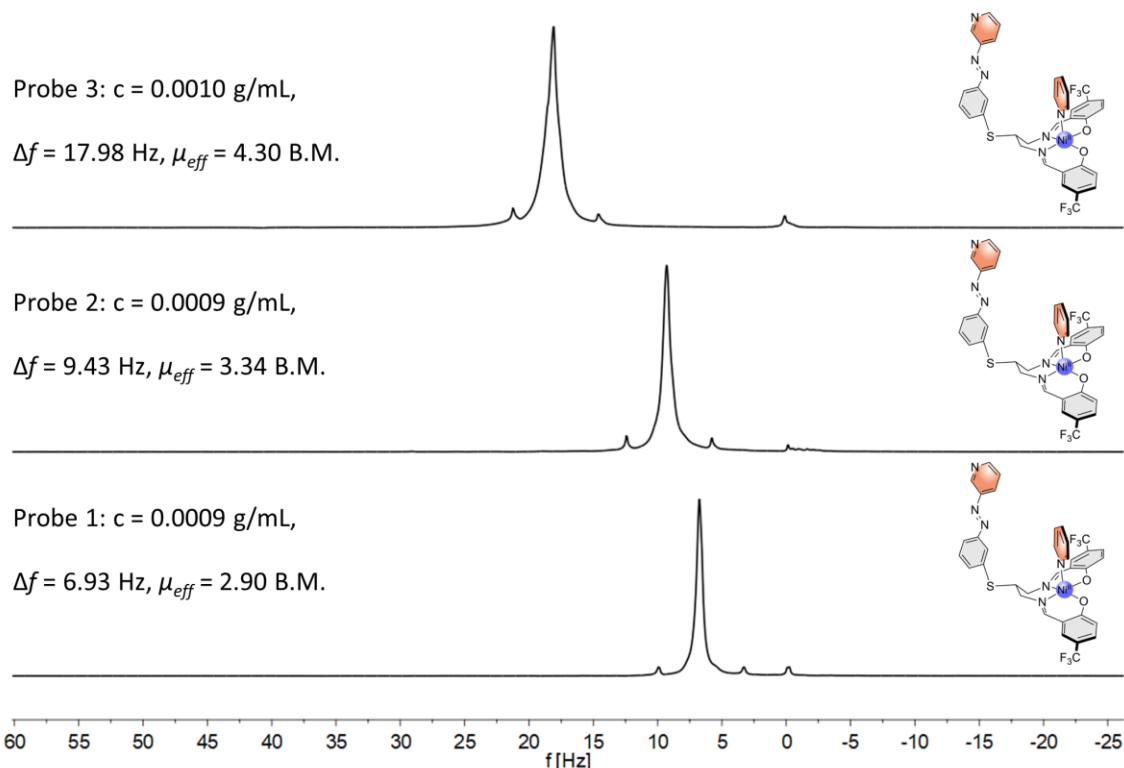


Abbildung D.15: Gezeigt sind drei aufgenommene EVANS-NMR-Spektren des Nickel-SalpnCF₃-Skorpion-Komplexes **56** in Pyridin-d₅.

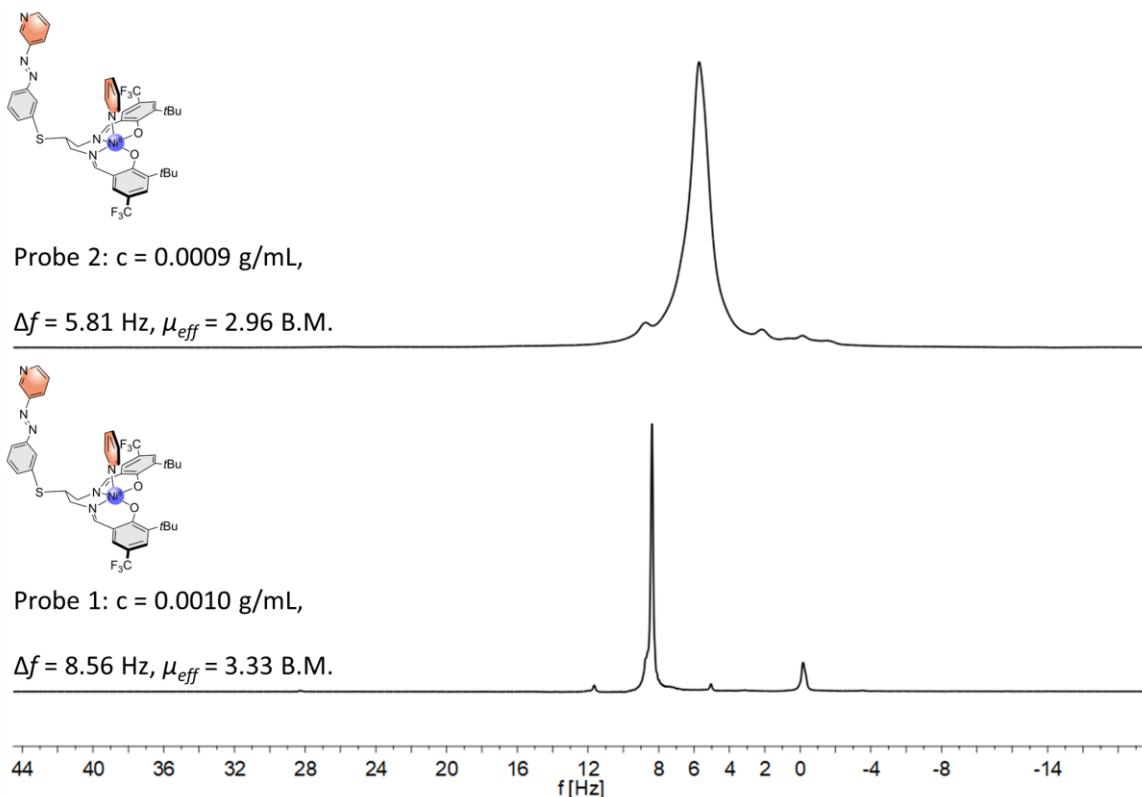


Abbildung D.16: Gezeigt sind zwei aufgenommene EVANS-NMR-Spektren des Nickel-SalpnBuCF₃-Skorpion-Komplexes **55** in Pyridin-d₅.

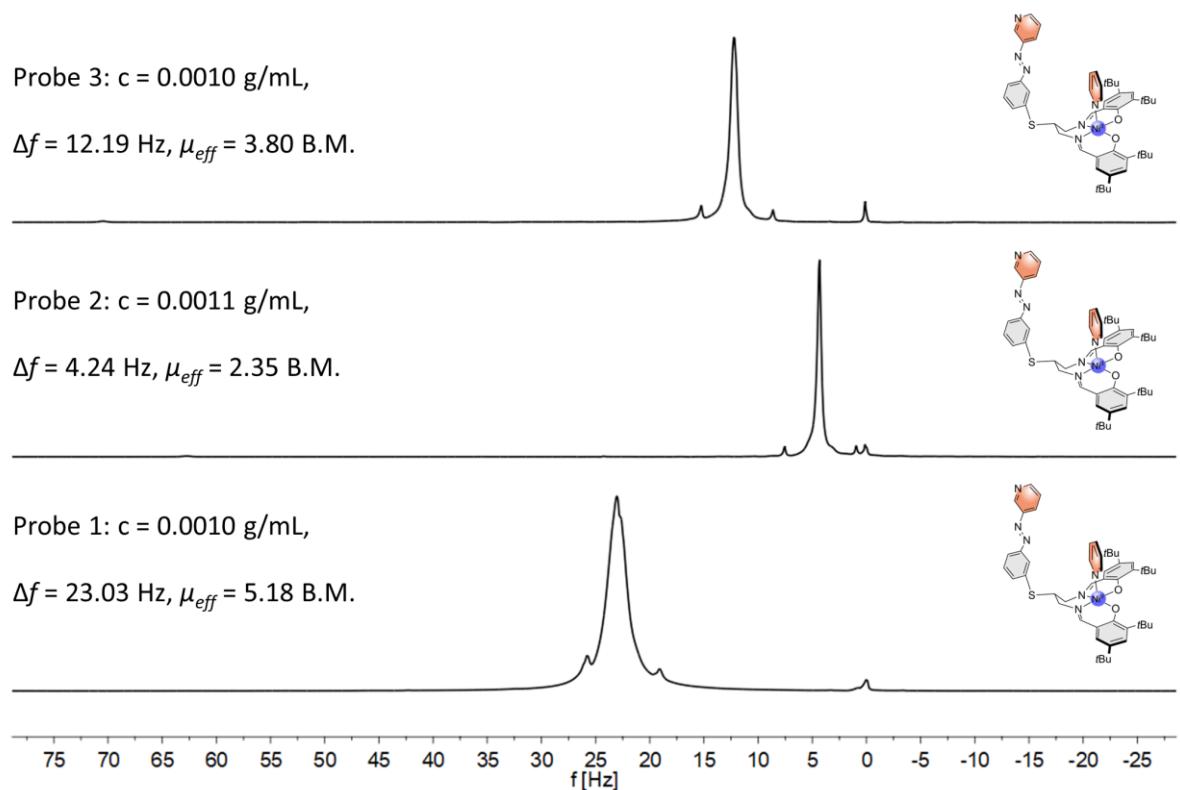


Abbildung D.17: Gezeigt sind drei aufgenommene EVANS-NMR-Spektren des Nickel-SalpnDitBu-Skorion-Komplexes **56** in Pyridin- d_5 .

D.2 UV/Vis-spektroskopische Daten der Nickel-Salpn-Skorpion-Systeme

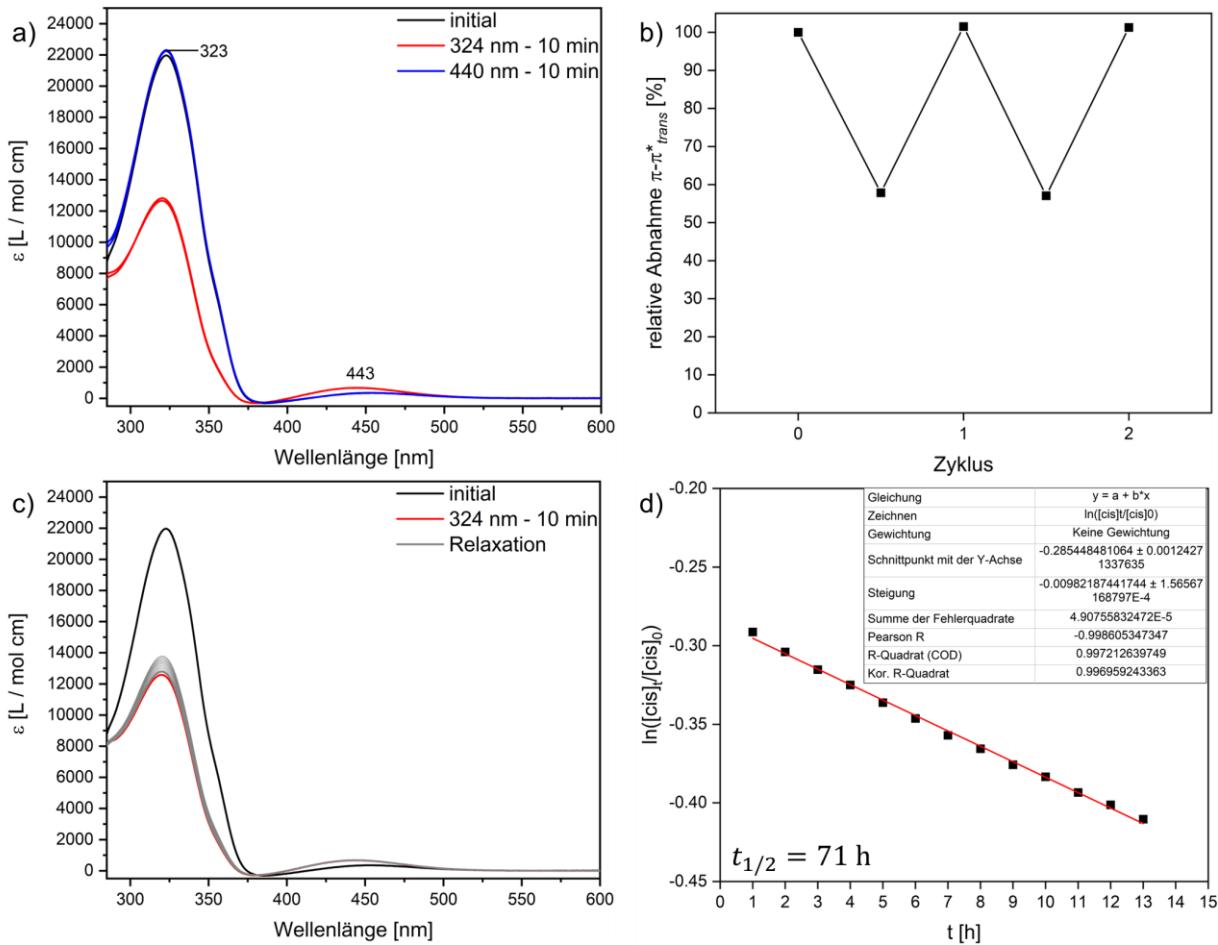


Abbildung D.18: UV/Vis-Untersuchung des Salpn-Liganden **5** in Toluol mit $c = 0.045 \text{ mM}$. a) zeigt das Belichtungsperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 13 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

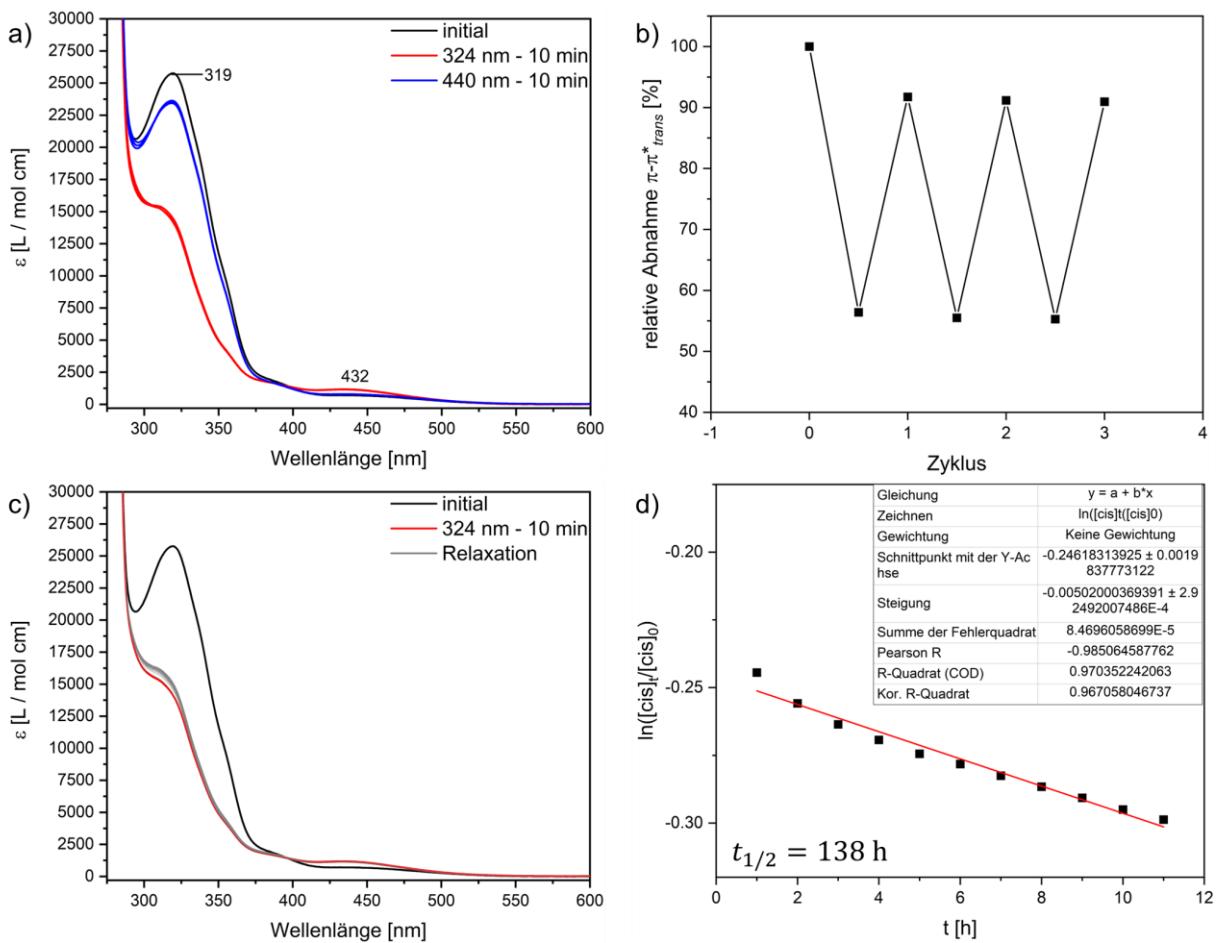


Abbildung D.19: UV/Vis-Untersuchung des SalpnCF₃-Liganden **70** in Toluol mit $c = 0.036$ mM. a) zeigt das Belichtungsexperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 11 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

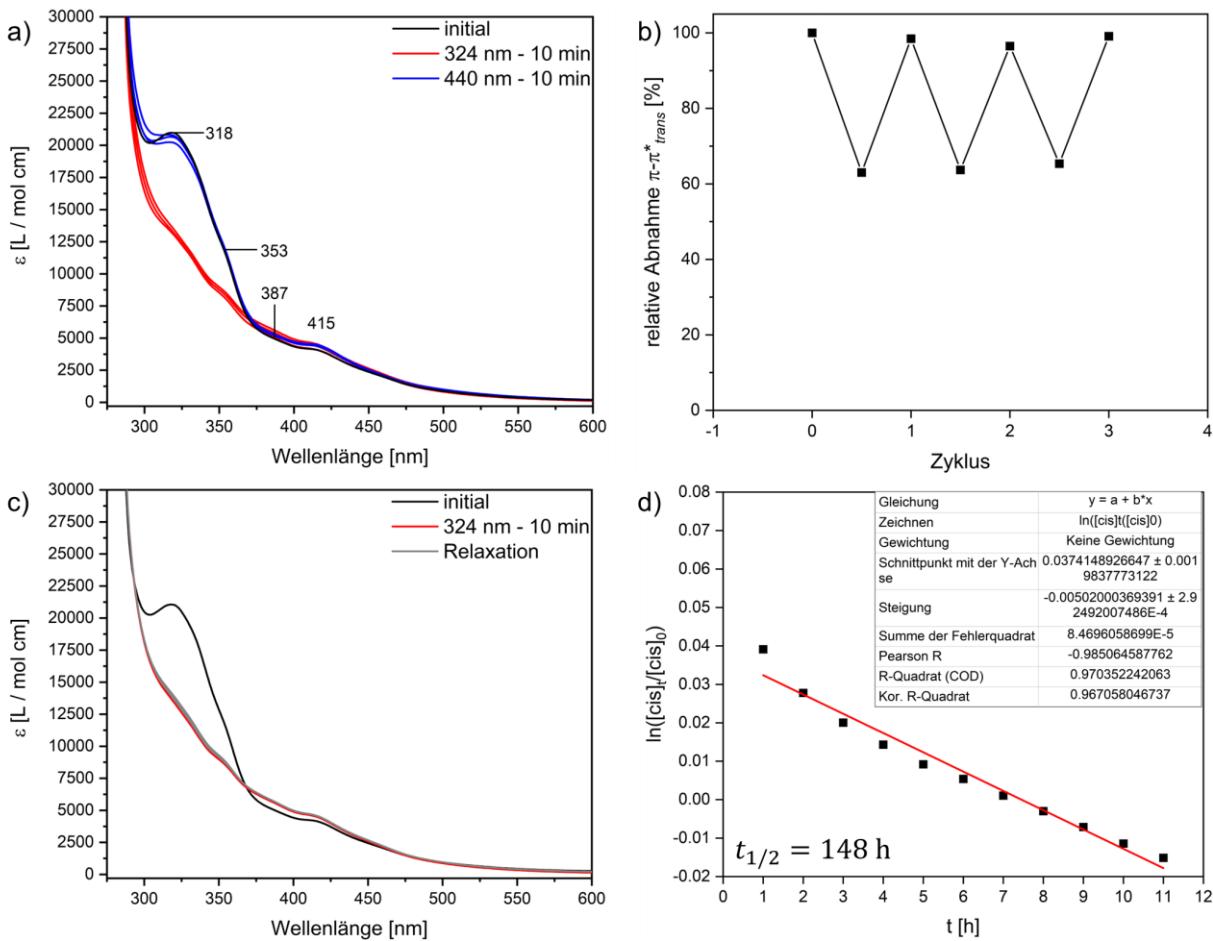


Abbildung D.20: UV/Vis-Untersuchung des SalpnCF₃-Komplexes **54** in Toluol mit c = 0.028 mM. a) zeigt das Belichtungsexperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* → *cis* → *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 11 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

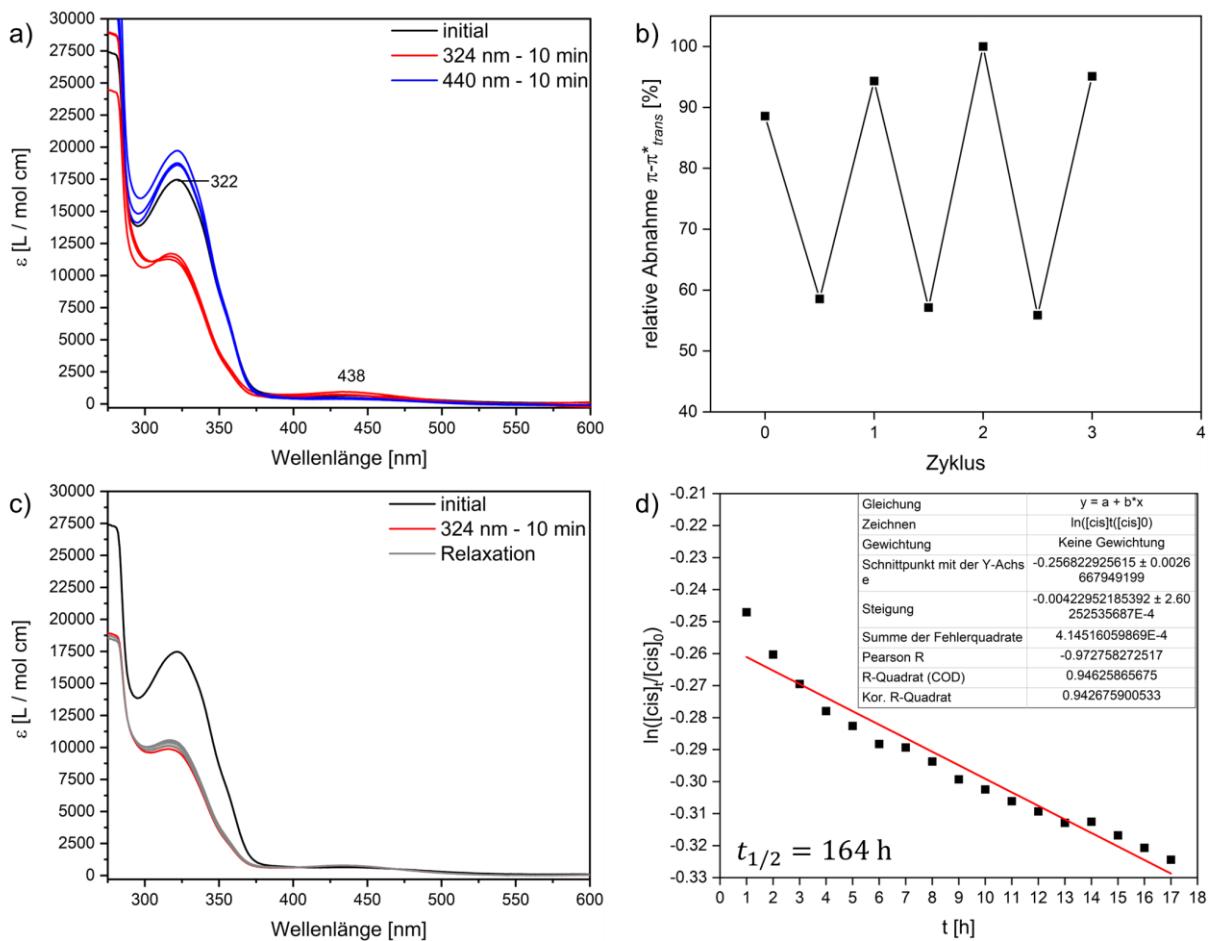


Abbildung D.21: UV/Vis-Untersuchung des SalpnBuCF₃-Liganden **72** in Toluol mit $c = 0.035 \text{ mM}$. a) zeigt das Belichtungsexperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 17 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

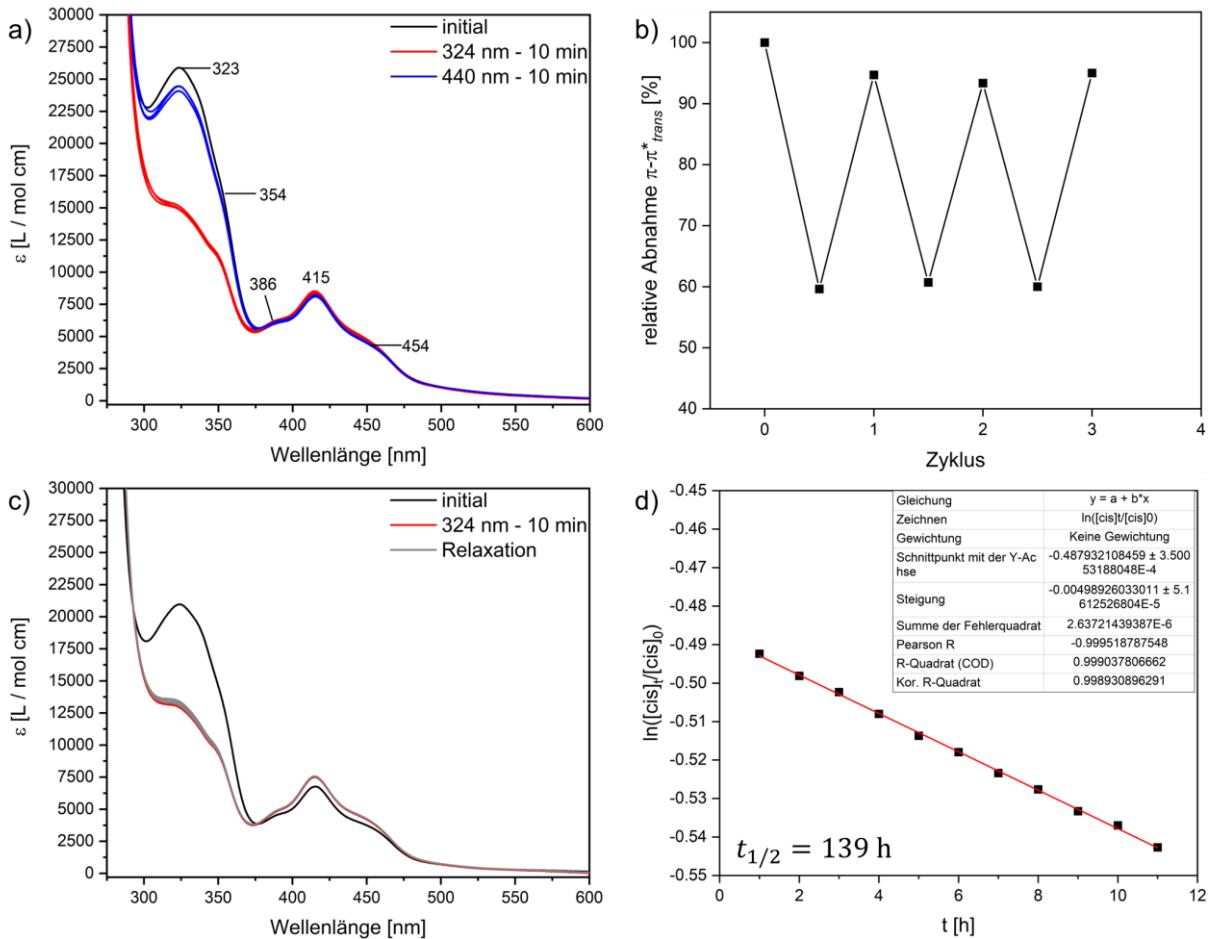


Abbildung D.22: UV/Vis-Untersuchung des SalpntBuCF₃-Komplexes **55** in Toluol mit c = 0.026 mM. a) zeigt das Belichtungsexperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* → *cis* → *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 11 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

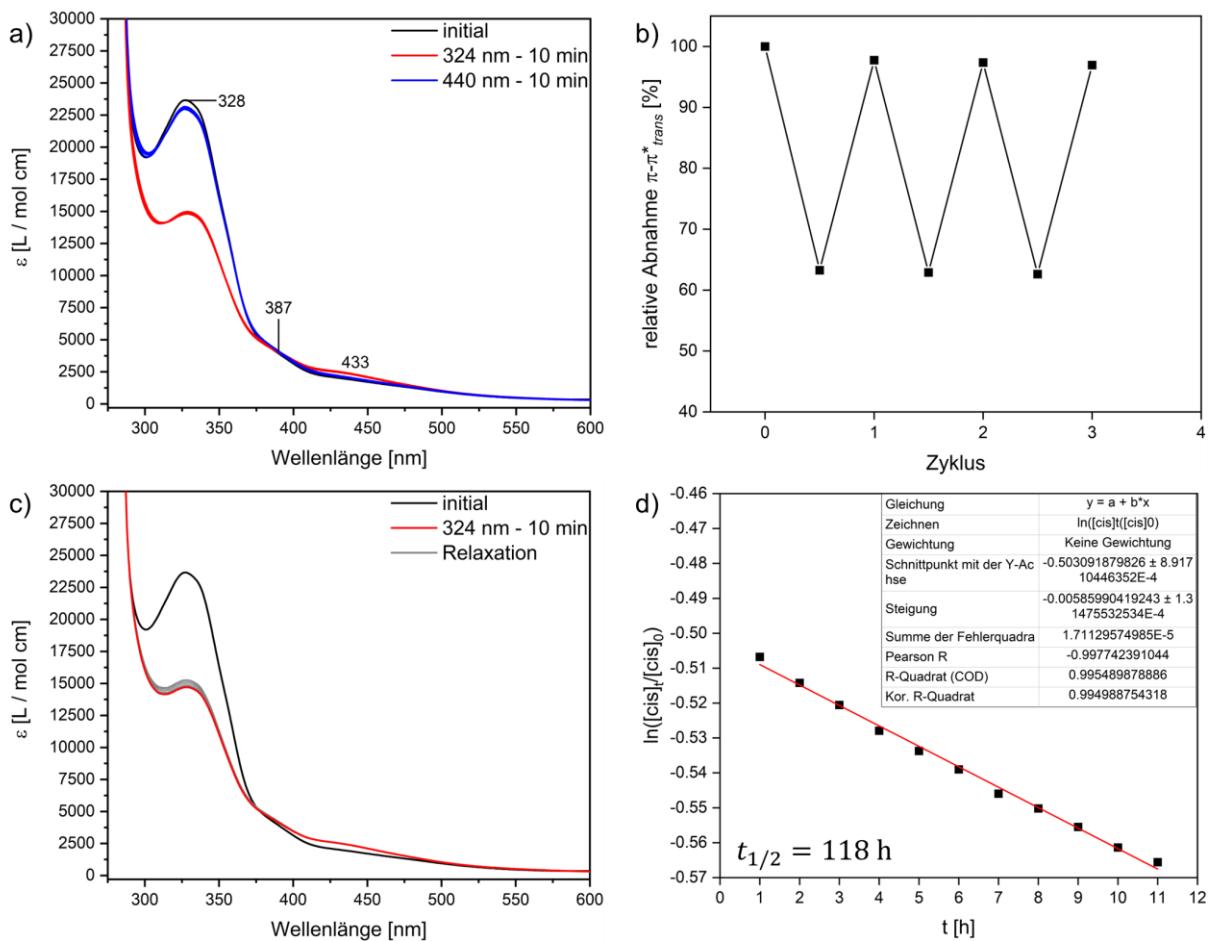


Abbildung D.23: UV/Vis-Untersuchung des SalpnDitBu-Liganden **75** in Toluol mit $c = 0.027$ mM. a) zeigt das Belichtungsexperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 11 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

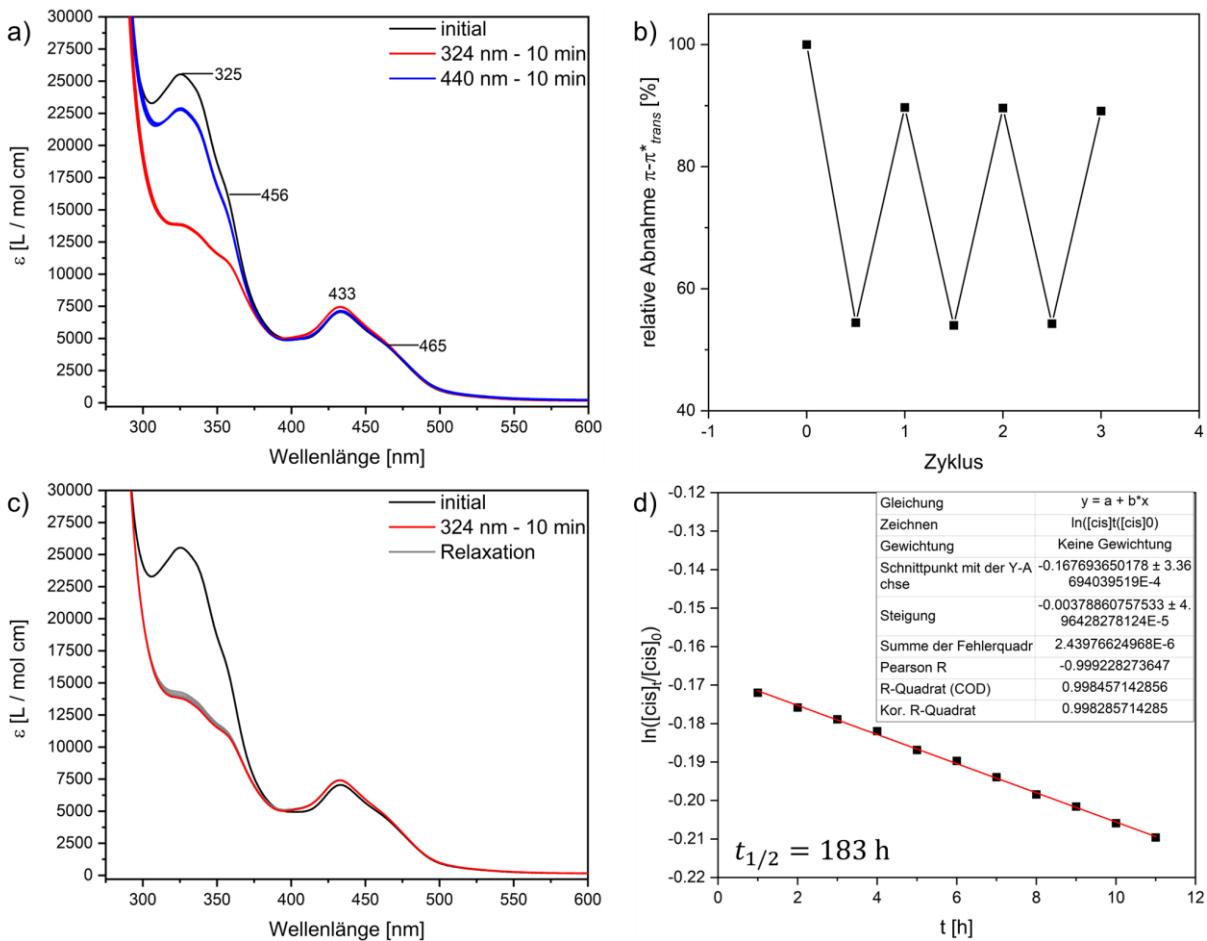


Abbildung D.24: UV/Vis-Untersuchung des SalpnDitBu-Komplexes **56** in Toluol mit $c = 0.026$ mM. a) zeigt das Belichtungsexperiment, wobei das Initialspektrum in schwarz und die Spektren nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und blau (440 nm, 10 min) gezeigt sind. b) zeigt die Veränderung des *trans*-Isomer-Anteils pro Belichtungszyklus (*trans* \rightarrow *cis* \rightarrow *trans*). c) zeigt die Relaxationsmessung, wobei das Initialspektrum in schwarz, das Spektrum nach Belichtung in rot (324 nm, 10 min) und die Relaxationsspektren in grau gezeigt sind. Letztere wurden durch Messung pro Stunde über einen Zeitraum von 11 Stunden erhalten. d) zeigt die Auftragung zur Bestimmung der Halbwertszeit.

E Kristallographische Daten

Kristallstruktur des Nickel-Salpn-Skorpion-Komplexes 2

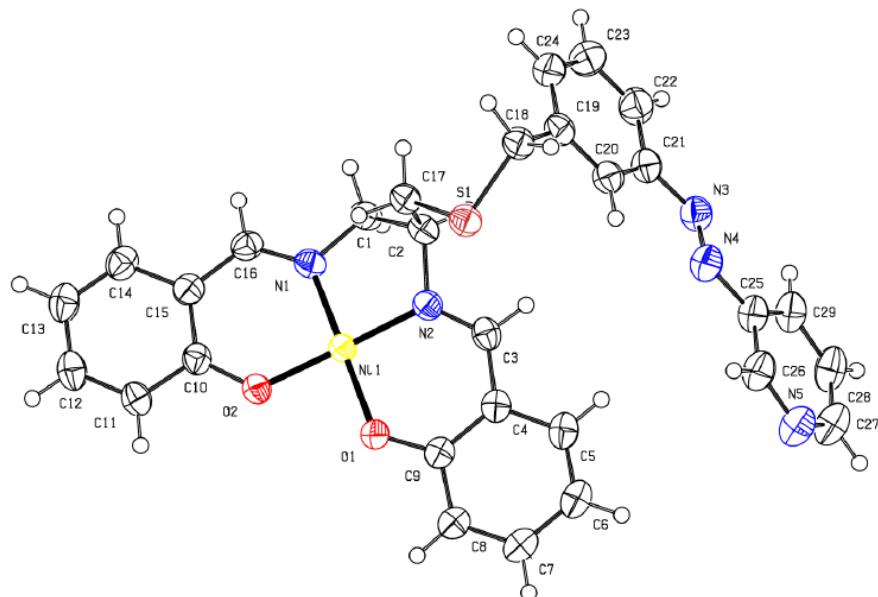


Abbildung E.1: ORTEP Plot der Kristallstruktur des Nickel-Salpn-Komplexes **2** mit Ellipsoiden bei 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. H-Atome sind in weiß, C-Atome in grau, N-Atome in blau, O-Atome in rot, das S-Atom in braun und das Nickel-Atom in gelb gezeigt.

Tabelle E.1: Kristallstrukturdaten und Strukturverfeinerung von $[\text{Ni}(\text{II})(\text{azpy-salpn})]$ (**2**).

Compound felix207			
Formula	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{NiO}_2\text{S}$	Z'	1
$D_{\text{calc.}}/\text{g cm}^{-3}$	1.362	Wavelength/ \AA	1.54184
m/mm^{-1}	2.002	Radiation type	Cu K_α
Formula Weight	566.31	$\Theta_{\min}/^\circ$	2.674
Colour	red	$\Theta_{\max}/^\circ$	79.827
Shape	block	Measured Refl.	51936
Size/ mm^3	$0.12 \times 0.10 \times 0.08$	Independent Refl.	5880
T/K	100.00(10)	Reflections with $I > 2(I)$	5467
Crystal System	cubic	R_{int}	0.0155
Space Group	$Ia-3d$	Parameters	343
$a/\text{\AA}$	40.47131(8)	Restraints	0
$b/\text{\AA}$	40.47131(8)	Largest Peak	0.509
$c/\text{\AA}$	40.47131(8)	Deepest Hole	-0.251
$a/^\circ$	90	GoOF	1.062
$b/^\circ$	90	wR_2 (all data)	0.1075
$g/^\circ$	90	wR_2	0.1055
$V/\text{\AA}^3$	66289.0(4)	R_1 (all data)	0.0380
Z	96	R_1	0.0361

Comments:

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.896/1.000). All non-hydrogen atoms were refined anisotropically. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model. Hydrogen atom positions were calculated geometrically and refined using the riding model.

Tabelle E.2: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **felix207**. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} .

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ni1	8288.1(2)	4443.9(2)	6611.5(2)	31.88(10)
N1	8292.9(3)	4868.5(3)	6444.6(3)	35.4(3)
C1	8597.2(4)	4942.7(4)	6259.6(4)	39.1(3)
C2	8873.2(4)	4765.4(4)	6444.3(4)	37.8(3)
N2	8735.6(3)	4435.2(3)	6517.5(3)	34.7(3)
C3	8931.5(4)	4184.7(4)	6531.3(4)	36.4(3)
C4	8835.3(4)	3859.7(4)	6632.6(4)	35.2(3)
C5	9075.0(4)	3605.7(4)	6631.1(4)	39.4(4)
C6	8999.0(5)	3291.5(4)	6729.0(4)	42.9(4)
C7	8676.1(5)	3220.7(4)	6831.1(4)	43.1(4)
C8	8435.4(4)	3462.1(4)	6834.4(4)	40.3(3)
C9	8507.5(4)	3789.4(4)	6736.6(4)	35.0(3)
O1	8270.0(3)	4010.1(3)	6749.9(3)	36.0(2)
O2	7853.8(3)	4463.4(3)	6746.1(3)	35.6(2)
C10	7659.5(4)	4722.8(4)	6746.7(4)	35.0(3)
C11	7342.6(4)	4691.0(5)	6891.8(4)	41.0(4)
C12	7123.2(4)	4951.8(5)	6892.0(5)	46.0(4)
C13	7205.2(5)	5253.0(5)	6747.7(5)	47.4(4)
C14	7512.2(4)	5290.6(4)	6606.9(4)	42.5(4)
C15	7745.0(4)	5032.0(4)	6608.4(4)	37.0(3)
C16	8059.2(4)	5083.6(4)	6455.4(4)	36.7(3)
C17	8957.1(4)	4945.4(4)	6768.5(4)	39.7(3)
S1	9247.9(2)	4730.3(2)	7033.2(2)	40.48(11)
C18	9631.6(4)	4939.1(4)	6928.6(5)	43.1(4)
C19	9742.4(4)	4893.9(4)	6575.4(5)	41.9(4)
C20	9811.4(4)	4580.2(4)	6456.3(5)	41.6(4)
C21	9912.6(4)	4533.8(5)	6131.4(5)	42.9(4)
C22	9943.4(5)	4802.5(5)	5920.4(5)	51.6(4)
C23	9876.3(5)	5116.3(5)	6039.1(6)	55.8(5)
C24	9775.2(5)	5163.3(5)	6364.8(5)	49.4(4)
N3	9981.5(4)	4215.4(4)	5994.7(4)	44.1(3)
N4	9972.6(4)	3990.1(4)	6205.6(4)	45.2(3)
C25	10024.9(4)	3667.7(4)	6081.6(4)	42.8(4)
C26	9983.8(5)	3420.2(5)	6312.8(4)	48.2(4)
N5	10005.0(5)	3099.1(4)	6247.8(4)	54.5(4)
C27	10072.4(6)	3019.9(5)	5934.1(5)	55.8(5)
C28	10122.1(5)	3249.5(5)	5684.8(5)	54.2(5)
C29	10101.2(5)	3580.9(5)	5757.2(5)	47.9(4)

Tabelle E.3: Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **felix207**. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} .

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ni1	28.00(14)	31.83(15)	35.82(16)	0.26(10)	-1.33(10)	-1.43(9)
N1	33.6(7)	36.1(7)	36.4(7)	0.2(5)	-2.4(5)	-4.8(5)
C1	36.2(8)	38.3(8)	42.9(8)	4.4(7)	0.9(7)	-6.1(6)
C2	32.6(8)	39.6(8)	41.0(8)	0.4(6)	1.0(6)	-4.7(6)
N2	32.5(6)	36.5(7)	35.2(6)	-0.8(5)	-1.7(5)	-2.2(5)
C3	30.7(7)	45.2(9)	33.3(8)	-3.9(6)	-1.4(6)	0.4(6)
C4	35.3(8)	39.8(8)	30.4(7)	-4.4(6)	-3.5(6)	2.6(6)
C5	38.9(8)	46.5(9)	32.7(8)	-8.4(7)	-4.4(6)	7.4(7)
C6	48.0(9)	42.7(9)	38.1(9)	-6.7(7)	-7.3(7)	12.7(7)
C7	54.8(10)	35.2(8)	39.5(9)	-1.3(6)	-5.3(7)	5.3(7)
C8	43.3(9)	37.0(8)	40.5(8)	-0.8(6)	-2.9(7)	2.2(7)
C9	36.2(8)	35.9(8)	32.8(7)	-2.9(6)	-4.5(6)	2.0(6)
O1	32.0(5)	33.2(5)	42.7(6)	0.9(4)	-0.5(4)	0.8(4)
O2	29.9(5)	36.3(6)	40.5(6)	1.2(4)	-1.3(4)	-0.7(4)
C10	30.6(7)	38.5(8)	35.9(8)	-2.9(6)	-5.5(6)	1.8(6)
C11	31.9(8)	48.5(9)	42.5(9)	0.4(7)	-2.5(6)	0.2(7)
C12	32.5(8)	59.8(11)	45.8(9)	-4.1(8)	-2.9(7)	6.6(7)
C13	40.5(9)	52.2(10)	49.6(10)	-6.8(8)	-7.1(7)	11.4(7)
C14	42.7(9)	40.1(9)	44.8(9)	-3.0(7)	-8.6(7)	4.3(7)
C15	36.3(8)	37.0(8)	37.8(8)	-3.0(6)	-6.7(6)	-0.5(6)
C16	38.6(8)	32.3(7)	39.3(8)	0.4(6)	-6.6(6)	-1.8(6)
C17	32.3(8)	38.8(8)	47.9(9)	-3.0(7)	-1.7(6)	-2.7(6)
S1	37.2(2)	41.6(2)	42.7(2)	-2.53(16)	-3.39(16)	-2.57(15)
C18	34.6(8)	41.9(9)	52.9(10)	-7.9(7)	-4.9(7)	-2.9(7)
C19	28.8(7)	43.6(9)	53.2(10)	-3.6(7)	-5.4(7)	-1.5(6)
C20	34.1(8)	42.1(9)	48.7(9)	1.4(7)	-3.7(7)	-0.4(6)
C21	34.8(8)	45.7(9)	48.1(9)	0.7(7)	-1.4(7)	2.8(7)
C22	48.6(10)	55.0(11)	51.0(10)	5.9(8)	3.7(8)	4.6(8)
C23	57.3(12)	46.5(10)	63.7(12)	11.3(9)	3.1(9)	3.6(8)
C24	41.6(9)	41.9(9)	64.6(12)	1.8(8)	-0.6(8)	1.3(7)
N3	40.0(7)	47.8(8)	44.5(8)	2.0(6)	0.7(6)	3.8(6)
N4	46.8(8)	47.0(8)	41.8(8)	-1.3(6)	-1.8(6)	7.4(6)
C25	41.9(9)	47.3(9)	39.2(8)	-0.8(7)	-1.0(7)	9.2(7)
C26	56.0(11)	51.0(10)	37.5(9)	-1.3(7)	0.2(8)	12.5(8)
N5	67.7(10)	48.8(9)	46.9(9)	0.2(7)	1.4(8)	13.5(8)
C27	68.1(13)	49.5(11)	49.9(11)	-7.2(8)	-5.7(9)	18.0(9)
C28	58.5(11)	63.5(12)	40.4(9)	-6.6(8)	-1.1(8)	23.0(9)
C29	47.1(10)	56.4(11)	40.2(9)	2.5(8)	2.4(7)	15.0(8)

Tabelle E.4: Bond Lengths in Å for **felix207**.

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ni1	N1	1.8462(14)	C12	C13	1.392(3)
Ni1	N2	1.8508(14)	C13	C14	1.375(3)
Ni1	O1	1.8444(11)	C14	C15	1.408(2)
Ni1	O2	1.8421(11)	C15	C16	1.430(2)
N1	C1	1.473(2)	C17	S1	1.8139(18)
N1	C16	1.286(2)	S1	C18	1.8178(18)
C1	C2	1.524(2)	C18	C19	1.509(3)
C2	N2	1.478(2)	C19	C20	1.386(2)
C2	C17	1.539(2)	C19	C24	1.390(3)
N2	C3	1.288(2)	C20	C21	1.390(3)
C3	C4	1.432(2)	C21	C22	1.388(3)
C4	C5	1.413(2)	C21	N3	1.430(2)
C4	C9	1.421(2)	C22	C23	1.384(3)
C5	C6	1.367(3)	C23	C24	1.394(3)
C6	C7	1.400(3)	N3	N4	1.250(2)
C7	C8	1.380(2)	N4	C25	1.414(2)
C8	C9	1.413(2)	C25	C26	1.381(3)
C9	O1	1.3130(19)	C25	C29	1.394(2)
O2	C10	1.3115(19)	C26	N5	1.329(2)
C10	C11	1.416(2)	N5	C27	1.337(3)
C10	C15	1.414(2)	C27	C28	1.387(3)
C11	C12	1.379(3)	C28	C29	1.375(3)

Tabelle E.5: Bond Angles in ° for **felix207**.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
N1	Ni1	N2	86.12(6)	C11	C12	C13	121.09(17)
O1	Ni1	N1	175.88(6)	C14	C13	C12	119.09(17)
O1	Ni1	N2	94.78(5)	C13	C14	C15	121.37(17)
O2	Ni1	N1	94.49(5)	C10	C15	C16	121.22(15)
O2	Ni1	N2	174.47(6)	C14	C15	C10	119.72(16)
O2	Ni1	O1	85.00(5)	C14	C15	C16	119.00(16)
C1	N1	Ni1	112.62(10)	N1	C16	C15	124.74(15)
C16	N1	Ni1	127.59(12)	C2	C17	S1	114.81(12)
C16	N1	C1	119.61(14)	C17	S1	C18	101.16(8)
N1	C1	C2	105.51(13)	C19	C18	S1	114.70(12)
C1	C2	C17	110.94(14)	C20	C19	C18	120.02(16)
N2	C2	C1	104.37(12)	C20	C19	C24	119.06(18)
N2	C2	C17	109.90(13)	C24	C19	C18	120.92(17)
C2	N2	Ni1	113.13(10)	C19	C20	C21	120.81(17)
C3	N2	Ni1	127.46(12)	C20	C21	N3	123.05(16)
C3	N2	C2	119.24(14)	C22	C21	C20	120.16(18)
N2	C3	C4	124.62(15)	C22	C21	N3	116.78(17)
C5	C4	C3	118.72(15)	C23	C22	C21	119.18(19)
C5	C4	C9	119.76(15)	C22	C23	C24	120.73(19)
C9	C4	C3	121.52(14)	C19	C24	C23	120.06(19)
C6	C5	C4	121.39(17)	N4	N3	C21	112.83(15)
C5	C6	C7	119.09(16)	N3	N4	C25	115.26(15)
C8	C7	C6	121.10(17)	C26	C25	N4	114.26(15)
C7	C8	C9	121.04(17)	C26	C25	C29	118.82(17)
C8	C9	C4	117.61(15)	C29	C25	N4	126.89(17)
O1	C9	C4	124.01(15)	N5	C26	C25	124.59(17)
O1	C9	C8	118.38(15)	C26	N5	C27	115.83(17)
C9	O1	Ni1	127.30(11)	N5	C27	C28	124.03(19)
C10	O2	Ni1	127.36(10)	C29	C28	C27	119.31(18)
O2	C10	C11	118.08(15)	C28	C29	C25	117.40(18)
O2	C10	C15	124.13(14)				
C15	C10	C11	117.78(15)				
C12	C11	C10	120.91(17)				

Tabelle E.6: Torsion Angles in ° for **felix207**.

Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Ni1	N1	C1	C2	-36.71(15)	C13	C14	C15	C10	2.2(2)
Ni1	N1	C16	C15	1.0(2)	C13	C14	C15	C16	179.35(16)
Ni1	N2	C3	C4	-1.5(2)	C14	C15	C16	N1	179.05(16)
Ni1	O2	C10	C11	-173.80(11)	C15	C10	C11	C12	1.2(2)
Ni1	O2	C10	C15	6.9(2)	C16	N1	C1	C2	147.82(15)
N1	Ni1	N2	C2	13.47(11)	C17	C2	N2	Ni1	83.24(13)
N1	Ni1	N2	C3	-171.40(14)	C17	C2	N2	C3	-92.33(17)
N1	Ni1	O2	C10	-7.56(13)	C17	S1	C18	C19	-64.11(14)
N1	C1	C2	N2	44.30(16)	S1	C18	C19	C20	-60.98(19)
N1	C1	C2	C17	-74.00(16)	S1	C18	C19	C24	118.69(16)
C1	N1	C16	C15	175.77(15)	C18	C19	C20	C21	179.76(15)
C1	C2	N2	Ni1	-35.77(15)	C18	C19	C24	C23	-179.69(17)
C1	C2	N2	C3	148.66(15)	C19	C20	C21	C22	-0.5(3)
C1	C2	C17	S1	173.02(11)	C19	C20	C21	N3	-178.92(16)
C2	N2	C3	C4	173.33(14)	C20	C19	C24	C23	0.0(3)
C2	C17	S1	C18	98.33(13)	C20	C21	C22	C23	0.8(3)
N2	Ni1	N1	C1	14.14(11)	C20	C21	N3	N4	-6.6(2)
N2	Ni1	N1	C16	-170.83(15)	C21	C22	C23	C24	-0.7(3)
N2	Ni1	O1	C9	-6.32(13)	C21	N3	N4	C25	177.39(15)
N2	C2	C17	S1	58.12(16)	C22	C21	N3	N4	174.94(16)
N2	C3	C4	C5	178.97(15)	C22	C23	C24	C19	0.4(3)
N2	C3	C4	C9	-1.7(2)	C24	C19	C20	C21	0.1(3)
C3	C4	C5	C6	179.17(15)	N3	C21	C22	C23	179.34(18)
C3	C4	C9	C8	-179.58(14)	N3	N4	C25	C26	-174.32(17)
C3	C4	C9	O1	-0.2(2)	N3	N4	C25	C29	3.6(3)
C4	C5	C6	C7	0.3(2)	N4	C25	C26	N5	176.63(19)
C4	C9	O1	Ni1	5.1(2)	N4	C25	C29	C28	-176.09(18)
C5	C4	C9	C8	-0.2(2)	C25	C26	N5	C27	0.3(3)
C5	C4	C9	O1	179.17(14)	C26	C25	C29	C28	1.8(3)
C5	C6	C7	C8	0.0(3)	C26	N5	C27	C28	0.6(3)
C6	C7	C8	C9	-0.4(3)	N5	C27	C28	C29	-0.2(3)
C7	C8	C9	C4	0.5(2)	C27	C28	C29	C25	-1.0(3)
C7	C8	C9	O1	-178.90(15)	C29	C25	C26	N5	-1.5(3)
C8	C9	O1	Ni1	-175.50(11)					
C9	C4	C5	C6	-0.2(2)					
O1	Ni1	N2	C2	-170.56(11)					
O1	Ni1	N2	C3	4.57(14)					
O1	Ni1	O2	C10	176.54(13)					
O2	Ni1	N1	C1	-171.37(11)					
O2	Ni1	N1	C16	3.66(15)					
O2	Ni1	O1	C9	179.23(13)					
O2	C10	C11	C12	-178.15(15)					
O2	C10	C15	C14	176.80(15)					
O2	C10	C15	C16	-0.3(2)					
C10	C11	C12	C13	0.5(3)					
C10	C15	C16	N1	-3.8(2)					
C11	C10	C15	C14	-2.5(2)					
C11	C10	C15	C16	-179.58(15)					
C11	C12	C13	C14	-0.9(3)					
C12	C13	C14	C15	-0.5(3)					

Tabelle E.7: Hydrogen Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for **felix207**. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} .

Atom	x	y	z	U_{eq}
H1A	8638.18	5183.79	6254.09	47
H1B	8580.62	4860.47	6029.76	47
H2	9074.02	4745.74	6301.72	45
H3	9155.65	4218.02	6470.04	44
H5	9293.49	3654.29	6560.48	47
H6	9162.93	3123.58	6727.78	51
H7	8621.86	3002.72	6899.36	52
H8	8217.83	3407.38	6903.37	48
H11	7280.34	4487.2	6990.27	49
H12	6912.66	4925.38	6992.35	55
H13	7051.24	5430.17	6746.41	57
H14	7568.39	5495.29	6506.69	51
H16	8098.2	5291.88	6354.39	44
H17A	8749.98	4981.4	6893.53	48
H17B	9049.47	5165.23	6713.91	48
H18A	9604.44	5178.32	6971.82	52
H18B	9808	4856.89	7076.84	52
H20	9789.37	4394.78	6598.48	50
H22	10009.76	4771.52	5697.39	62
H23	9899.38	5301.58	5896.81	67
H24	9728.63	5379.63	6443.13	59
H26	9937.18	3483.97	6533.81	58
H27	10087.13	2792.22	5878.75	67
H28	10170.17	3178.68	5466.18	65
H29	10137.44	3744.19	5592.52	57

F Publikationen

1. H. Brandenburg, J. Krahmer, K. Fischer, B. Schwager, B. Flöser, C. Näther, F. Tuczek, „Coordination-Induced Spin-State Switching with Nickel(II) salpn Complexes: Electronic versus Steric Effects and Influence of Intermolecular Interactions“ *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 576-585.

Eigenanteil: Untersuchung des N(II)salpn-Stammsystems mittels EVANS-NMR-Spektroskopie.

2. K. Fischer, J. Krahmer, F. Tuczek, „Chemically and Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switching (CISSS) of a Nonheme-Iron Complex“ *Z. Naturforsch. B* **2022**, 77, 299-311.

Eigenanteil: Maßgeblich beteiligt an der Entwicklung des Konzepts; Synthese und Charakterisierung aller Verbindungen; Durchführung aller Untersuchungen; Auswertung und Interpretation der gewonnenen Daten; Verantwortlich für die Erstellung des Manuskripts.

G Tagungsbeiträge

1. SFB 677 Wintermeeting, Poster

„Functionalization of Trident Ligands with Azopyridine Units for Switchable Transition Metal Complexes“

Kiel, März 2016

2. SFB 677 Summerschool, Vortrag

„Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching of Iron(II) Complexes with Tridentate Ligands“

Ahrensburg, August 2016

3. SFB 677 Wintermeeting, Poster

„Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching of Iron(II) Complexes with Tridentate Ligands“

Kiel, März 2017

4. Gordon Research Conference „Artificial Molecular Switches & Motors“, Poster

„Design and Synthesis of non-porphyrin based LD-CISSL Complexes“

Holderness, NH, USA, Juni 2017

5. SFB 677 Tagung „Molecular Switches: Elementary Processes and Applications“, Poster

„Design and Synthesis of non-porphyrin based LD-CISSL Complexes for Switchable MRI Contrast Agents“

Plön, August 2017

6. SFB 677 Tagung „Molecular Switches: Elementary Processes and Applications“, Vortrag

„Design and Synthesis of non-porphyrin based LD-CISSL Complexes for Switchable MRI Contrast Agents“

Plön, August 2017

7. 20. Norddeutsches Doktorandenkolloquium (NDDK), Poster
„Design and Synthesis of non-porphyrin based LD-CISSL Complexes for Switchable MRI Contrast Agents“
Kiel, September 2017
8. SFB 677 Summerschool, Poster
„Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching of Iron(II) Complexes with Tridentate Ligands“
Hohwacht, September 2017
9. SFB 677 Wintermeeting, Poster
„Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching of Iron(II) Complexes with Tridentate Ligands“
Kiel, März 2018
10. SFB Summerschool, Poster
„Design and Synthesis of non-porphyrin based LD-CISSL Complexes for Switchable MRI Contrast Agents“
Alt Duvenstedt, September 2018
11. SFB 677 Herbstmeeting, Vortrag
„Spin State Switching of Transition Metal Complexes in Homogeneous Solution and Adsorbed on Surfaces“
Hüttener Berge, September 2018
12. SFB 677 Tagung „Molecular Switches: Elementary Processes and Applications“, Poster
„Design and Synthesis of non-porphyrin based LD-CISSL Complexes for Switchable MRI Contrast Agents“
Plön, August 2019

13. AC-Kolloquium des Instituts für Anorganische Chemie der CAU Kiel, Vortrag

„Design und Synthese von nicht-porphyrinbasierten LD-CISSL-Komplexen für die Spinschaltung in Lösung“

Kiel, Januar 2020

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Kim Daniela Fischer, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Design, Synthese und Charakterisierung von nicht-porphyrinbasierten LD-CISSL-Komplexen für die Spinschaltung in Lösung“ selbstständig unter der wissenschaftlichen Leitung von Prof. Dr. Felix Tuczek ohne unzulässige Hilfe Dritter und unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft erstellt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten, Konzepte und Aussagen sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet. Ich habe keine vorherigen Promotionsversuche unternommen und diese Arbeit hat an keiner anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Mir wurde kein akademischer Grad entzogen. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Tagungsbeiträgen vorgestellt bzw. veröffentlicht.

Ort, Datum

M.Sc. Kim Daniele Fischer