

**Neue Spincrossover-Komplexe zur
Photoschaltung des magnetischen Momentes
im Festkörper, in Lösung und
auf Oberflächen: Synthetische,
sowie spektroskopische Untersuchungen**

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

vorgelegt von

Sven Olaf Schmidt

Kiel, 2015

Referent: Prof. Dr. Felix Tucek

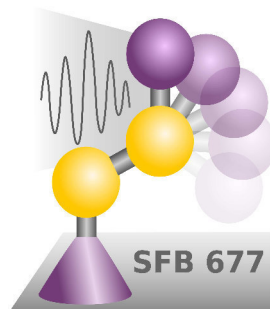
Koreferent: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Tag der mündlichen Prüfung: 16.12.2015

Zum Druck genehmigt: 16.12.2015

gez. Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Prof. Dr. Felix Tuczek
in der Zeit von
Mai 2011 bis November 2015
am Institut für Anorganische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677
„Funktion durch Schalten“
angefertigt.



„Our greatest weakness lies in giving up.

The most certain way to succeed is

always to try just one more time.“

- Thomas Alva Edison -

(1847 - 1931)

Kurzdarstellung

Das reversible Schalten des Magnetismus eines einzelnen Moleküls bei Raumtemperatur mittels elektromagnetischer Strahlung war das Ziel der vorliegenden Dissertation. Dazu wurden neue Eisen(II)-Spincrossover-Komplexe mit photoschaltbaren Phenylazo-Bipyridin-Liganden entworfen, synthetisiert und charakterisiert.

Zunächst erfolgte die Untersuchung der photoinduzierten Isomerisierung der neuen bidentaten Liganden mithilfe der UV/Vis- und der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. In diesen Experimenten konnten, abhängig von der Position der Phenylazo-Einheit am 2,2'-Bipyridin-Grundgerüst, Unterschiede im Schaltverhalten festgestellt werden.

Die synthetisierten Liganden wurden an ein Eisen(II)-Metallzentrum koordiniert, um Phenylazo-funktionalisierte Analoga zu bekannten Spincrossover-Komplexen zu erhalten. Dies diente dem Zweck, den Einfluss der Phenylazo-Einheit auf den Spinübergang und die kooperativen Wechselwirkungen im Festkörper zu analysieren. Der Spinzustandswechsel der neuen Verbindungen wurde durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen, Mößbauer-, UV/Vis- und schwingungsspektroskopische Methoden untersucht. Bevor der Nachweis des möglichen LD-LISC-Verhaltens der Komplexe erfolgen konnte, wurde durch unterschiedliche Funktionalisierung der Liganden bzw. durch die Synthese unterschiedlicher Komplexe die Löslichkeit dieser Verbindungen in einem photochemisch inerten, unpolaren und nicht-koordinierenden Lösungsmittel erreicht. Im Anschluss wurden diese Komplexe in Lösung und in einer PMMA-Matrix mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie und der NMR-Methode nach EVANS auf die reversible photoinduzierte Änderung des magnetischen Momentes hin untersucht.

Durch die Synthese von [Eisen(II)(Pyridinophan)]-low-spin-Komplexen gelang es, den Prozess der Photoisomerisierung der koordinierten Phenylazobipyridin-Liganden mithilfe der UV/Vis- und der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zu analysieren.

Darüber hinaus konnte ein weiterer neuer photoschaltbarer Ligand auf Basis des 2,2'-Bipyridins synthetisiert werden, welcher durch die Photoisomerisierung zwischen einer κ^2 - und einer κ^3 -Koordination reversibel geschaltet werden sollte. Diese Änderung der Koordinationszahl sollte einen Spinübergang induzieren.

Im abschließenden Teil der erzielten Ergebnisse wurden neue Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Komplexe für die mögliche Oberflächenfixierung von Spincrossover-Molekülen synthetisiert.

Abstract

The realization of switching the magnetism of a single molecule with electromagnetic radiation at room temperature was the aim of this dissertation. Therefore new spin crossover complexes based on iron(II) with photoswitchable phenylazobipyridine ligands were synthesized and characterized.

First the photoswitchable properties of the phenylazobipyridine ligands were analyzed by UV/Vis and ^1H NMR spectroscopy. Depending on the position of functionalization different switching properties were observed.

Afterwards the photoswitchable bidentate ligands were coordinated to an iron(II)-metal center yielding phenylazo-functionalized analogues of common spin crossover complexes. So the influence of the phenylazo-unit on the spin transition behaviour rather than the intermolecular cooperativity was studied by magnetic susceptibility measurements, Moessbauer, UV/Vis and vibrational spectroscopy.

Before an analysis of the possible LD-LISC-behaviour could be performed, the solubility of the complexes in a photochemically inert, unpolar and non-coordinating solvent was achieved by functionalization of the ligand and by the synthesis of different complexes. The switching properties of the improved complexes were analyzed by UV/Vis and NMR spectroscopy by EVANS in solution and in a polymer matrix.

By the synthesis of new iron(II)(pyridinophane) low spin complexes with one phenylazobipyridine ligand the photoisomerization process of the new ligands was determined by UV/Vis and ^1H NMR spectroscopy.

Furthermore a new photoswitchable ligand based on 2,2'-bipyridine was synthesized for realization of the LD-CISSS-effect on an iron(II)-complex. This ligand was supposed to switch from a κ^2 - to κ^3 -coordination mode to induce a spin crossover.

Finally new iron(II)- and iron(III)-complexes were synthesized for a possible fixation of spin crossover molecules on a gold surface via a thiol unit.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Wissenschaftlicher Hintergrund	3
2.1	Spincrossover in der Natur	4
2.2	Der thermische Spincrossover (SCO).	5
2.2.1	Ligandenfeldtheoretische Betrachtungen des Spincrossover-Phänomens . .	6
2.2.2	Spinübergangsverhalten im Festkörper	9
2.2.3	Untersuchungsmethoden des Spincrossover	11
2.2.3.1	⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	12
2.2.3.2	NMR-Spektroskopie nach Evans	14
2.3	Photochrome Verbindungen	16
2.3.1	Photochromie in der Natur	16
2.3.2	Azoverbindungen.	16
2.3.3	Weitere organische photochrome Verbindungen	18
2.4	Mechanismen zur Spinschaltung	21
2.4.1	Light-Induced Excited-Spin-State-Trapping (LIESST)	22
2.4.2	Ligand-Driven Light-Induced Spin-Change (LD-LISC).	23
2.4.3	Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (LD-CISSS) . .	27
2.4.4	Electron-Induced Excited-Spin-State-Trapping (ELIESST).	29
2.5	Mögliche Anwendungsgebiete von Spincrossover-Verbindungen.	30
3	Aufgabenstellung	33
4	Durchführung und Diskussion	35
4.1	Ligandensysteme auf Basis des 2,2'-Bipyridins.	38
4.1.1	Untersuchung des Schaltverhaltens mittels der UV/Vis-Spektroskopie. . .	41
4.1.2	Untersuchung des Schaltverhaltens mittels der ¹ H-NMR-Spektroskopie. .	45
4.1.3	Vergleich der Schalteigenschaften: 4-Phenylazo- versus 5-Phenylazo- . . .	54
4.2	Komplexsynthese.	56
4.2.1	Synthese der [Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ (phenylazobipy)]-Komplexe	57

4.2.2 Synthese der [Fe(NCX) ₂ (phenylazobipy) ₂]-Komplexe	58
4.3 Einfluss der Phenylazo-Einheit auf das Spincrossover-Verhalten im Festkörper.	63
4.3.1 [Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ (Phenylazobipy)]-Komplexe.	64
4.3.1.1 Suszeptibilitätsmessungen.	64
4.3.1.2 ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	66
4.3.1.3 UV/Vis-Spektroskopie	70
4.3.2 [Fe(NCS) ₂ (Phenylazobipy) ₂]-Komplexe	73
4.3.2.1 Suszeptibilitätsmessungen.	73
4.3.2.2 ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	74
4.3.2.3 UV/Vis-Spektroskopie	76
4.3.2.4 Resonanz-Raman-Spektroskopie	78
4.3.3 Diskussion der Spinübergangseigenschaften der synthetisierten Spincrossover-Komplexe	81
4.4 Versuche zur Spinschaltung in Lösung.	86
4.5 Versuche zur Spinschaltung in einer Polymethylmethacrylat-Matrix	97
4.6 Eisen(II)-low-spin-Verbindungen mit Phenylazo-Bipyridin-Liganden	100
4.6.1 Ligandensynthese	101
4.6.2 Der Komplex Fe(L-N ₄ Me ₂)(4-Phenylazobipy)	102
4.6.2.1 Kristallstruktur	102
4.6.2.2 ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	107
4.6.3 Der Komplex Fe(L-N ₄ Me ₂)(4'- ^t Bu-4-Phenylazobipy)	108
4.6.3.1 ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	109
4.6.3.2 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels UV/Vis-Spektroskopie. .	109
4.6.3.3 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels NMR-Spektroskopie . .	110
4.6.4 Der Komplex Fe(L-N ₄ Me ₂)(4'- ^t Bu-5-Phenylazobipy)	112
4.6.4.1 Kristallstruktur	113
4.6.4.2 ⁵⁷ Fe-Mößbauer-Spektroskopie	117
4.6.4.3 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels UV/Vis- und NMR- Spektroskopie	117
4.6.4.4 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels NMR-Spektroskopie . .	118
4.6.5 Zusammenfassung und Diskussion der Experimente an den Pyridinophan-Komplexen	120

4.7	Realisierung des LD-CISSS-Effektes an Eisen(II)-Systemen	122
4.7.1	Synthese des azoterpy-Liganden	124
4.7.1.1	Schaltverhalten des <i>tert</i> -Butyl-azoterpy-Liganden	127
4.7.2	Komplexsynthesen	128
4.8	Fixierung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen an einer Goldoberfläche .	132
4.8.1	Eisen(II)-Komplexe für die Oberflächenfixierung	133
4.8.2	Eisen(III)-Komplexe für die Oberflächenfixierung	136
5	Zusammenfassung und Ausblick	139
5.1	Zusammenfassung	139
5.1.1	Phenylazobipyridin-Liganden	139
5.1.2	Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ (Phenylazobipy)–Komplexe	140
5.1.3	Fe(NCS) ₂ (Phenylazobipy) ₂ –Komplexe	141
5.1.4	Spinschaltung in Lösung und in PMMA-Matrices	141
5.1.5	Eisen(II)-low-spin-Verbindungen mit Phenylazo-Bipyridin-Liganden . . .	143
5.1.6	Der „azoterpy“-Ligand	144
5.1.7	SCO-Komplexe zur Oberflächenfixierung	144
5.2	Ausblick	145
5.2.1	Spinschaltung in Lösung	145
5.2.2	SCO-Komplexe zur Oberflächenfixierung	146
6	Experimenteller Teil	149
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	149
6.2	Chromatographieadsorbentien	149
6.3	Lichtquellen	149
6.4	Geräte	150
6.4.1	Schwingungsspektroskopie	150
6.4.2	Elementaranalysen	150
6.4.3	NMR-Spektroskopie	150
6.4.4	UV-Vis-Spektroskopie	151
6.4.5	⁵⁷ Fe-Mößbauerspektroskopie	151
6.4.6	Magnetische Suszeptibilitätsmessungen	151
6.4.7	Computerchemische Berechnungen	152
6.5	Ligandensynthesen zur Darstellung der Phenylazo-2,2'-bipyridine	153
6.5.1	Synthese von 2-(Trimethylstannyl)pyridin	153
6.5.2	Synthese von 2-Brom-5-(Phenylazo)pyridin	154
6.5.3	Synthese von 5-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin	155

6.5.4	Synthese von 2-Brom-4-(Phenylazo)pyridin	156
6.5.5	Synthese von 4-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin.	157
6.5.6	Synthese von 2-(Tributylstannyl)pyridin	158
6.5.7	Synthese von 4'- ^t Bu-5-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin.	159
6.5.8	Synthese von 4'- ^t Bu-4-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin.	161
6.6	Synthese von Natrium(Triphenylcyano)borat.	162
6.7	Ligandensynthesen zur Darstellung des azoterpy-Liganden.	163
6.7.1	Synthese von 5-Brom-2,2'-Bipyridin	163
6.7.2	Versuch der Darstellung von 1-(2,2'-Bipyridin)-5-yl-1- <i>tert</i> - Butoxycarbonylhydrazid ausgehend von 5-Brom-2,2'-Bipyridin	164
6.7.3	Synthese von 5-Iod-2,2'-Bipyridin	164
6.7.4	Synthese von 5-Iod-2,2'-Bipyridin ausgehend von 2,5-Diiodopyridin	165
6.7.5	Synthese von 1-(2,2'-Bipyridin)-5-yl-1- <i>tert</i> -Butoxycarbonylhydrazid	166
6.7.6	Versuch der Darstellung von 2-(Pyridin-3-yl)-1-(2,2'-Bipyridin)-5-yl-1- <i>tert</i> -Butoxycarbonylhydrazid	167
6.7.7	Synthese von 2-Brom-5-(Pyridin-3-yl-diazenyl)pyridin	168
6.7.8	Synthese von 4'-(^t Butyl)-5-(Pyridin-3-yl-diazenyl)-2,2'-Bipyridin	169
6.8	Ligandensynthesen zur Darstellung des <i>N, N'</i> -Dimethyl-Pyridinophanliganden	171
6.8.1	Synthese von <i>N, N'</i> -Ditosyl-2,11-diaza(3.3)(2,6)pyridinophan	171
6.8.2	Synthese von 2,11-Diaza(3.3)(2,6)pyridinophan	172
6.8.3	Synthese von <i>N, N'</i> -Dimethyl-2,11-diaza(3.3)(2,6)pyridinophan	173
6.9	Synthesen neuer [Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ (L)]-Spincrossover-Komplexe	174
6.9.1	Synthese des Komplexes Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ ((4-Phenylazo)-2,2'-Bipyridin).	174
6.9.2	Synthese des Komplexes Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ ((4'- ^t Butyl-4-Phenylazo)-2,2'- Bipyridin)	175
6.9.3	Synthese des Komplexes Fe(H ₂ B(pz) ₂) ₂ ((4'- ^t Butyl-5-Phenylazo)-2,2'- Bipyridin)	176
6.10	Synthesen der [Fe(NCX) ₂ (Phenylazobipy) ₂]-Komplexe	177
6.10.1	Synthese von Fe(NCS) ₂ (5-Phenylazobipyridin) ₂	177
6.10.2	Synthese von Fe(NCBH ₃) ₂ (5-Phenylazobipyridin) ₂	178
6.10.3	Synthese von Fe(NCS) ₂ (4-Phenylazobipyridin) ₂	179
6.10.4	Synthese von Fe(NCBH ₃) ₂ (4-Phenylazobipyridin) ₂	180
6.10.5	Synthese von Fe(NCBPh ₃) ₂ (4-Phenylazobipyridin) ₂	181
6.10.6	Synthese von Fe(4 NCBPh ₃) ₂ (4'- ^t Bu-5-Phenylazobipyridin) ₂	182
6.10.7	Synthese von Fe(NCBPh ₃) ₂ (4'- ^t Bu-4-Phenylazobipyridin) ₂	183

6.11 Synthesen neuer Eisen(II)-Pyridinophan-Komplexe	184
6.11.1 Synthese von $\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4\text{-Phenylazobipyridin})$	184
6.11.2 Synthese von $\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'\text{-}^t\text{Bu-5-Phenylazobipyridin})$	185
6.11.3 Synthese von $\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'\text{-}^t\text{Bu-4-Phenylazobipyridin})$	186
6.12 Versuche zur Darstellung heteroleptischer $[\text{Eisen(II)}(\text{tpy})]$ -Komplexe.	187
6.12.1 Synthese von $\text{FeCl}_3(\text{tpy})$	187
6.12.2 Versuch der Darstellung von $\text{FeCl}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{Cl}$ mit NEt_3	187
6.12.3 Versuch der Darstellung von $[\text{Fe}(\text{tpy})(\text{bpy})](\text{BPh}_4)_2$	188
6.12.4 Versuch der Darstellung von $[\text{Fe}(^t\text{Bu-azotpy})_2](\text{BPh}_4)_2$	189
Literaturverzeichnis	191
A Experimentelle Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten der <i>cis</i>-Phenylazobipyridine	207
B Kristallographischer Anhang	211
B.1 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$	211
B.2 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'\text{-}^t\text{Bu-5-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$	223
C Publikationen, Tagungsbeiträge und Lebenslauf	231
C.1 Publikationen.	231
C.2 Tagungsbeiträge	232
C.3 Lebenslauf	233

1 Einleitung

Im digitalen Zeitalter wird die Güte elektronischer Geräte im Wesentlichen durch ihre Größe und ihre Funktionsvielfalt bestimmt. Bei der Entwicklung der einzelnen Bauteile gilt es stets, diese Vielfalt auf der kleinstmöglichen Fläche zu maximieren. Mittlerweile wurde das Präfix „mikro“ (griech. mikros = klein) in vielen Bereichen bereits durch die Vorsilbe „nano“ (griech. nanos = Zwerg) verdrängt.

Der elementare Prozess für die Entstehung eines elektronischen Bauteils ist das Speichern einer Information an einem bestimmten Ort und die Möglichkeit, diese Information zu jedem Zeitpunkt ohne Einschränkungen wieder abzurufen. Für diesen Vorgang muss das Material während des Betriebs in zwei Zuständen stabil vorliegen bzw. diese beiden Zustände gezielt angesteuert werden können.^[1] Das Erreichen dieser als Bistabilität bezeichneten Eigenschaft in unterschiedlichen Materialien ist Forschungsziel diverser Wissenschaftler.

Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker streben dem Ziel entgegen, das kleinstmögliche Speichermedium, ein einzelnes Molekül, als Informationsträger zu etablieren. Für diesen Ansatz sind Spincrossover-Moleküle prädestiniert, da diese Moleküle in zwei elektronischen Zuständen stabil sind. Der Spinübergang geht mit einer Änderung der optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften einher. Darüber hinaus ist es möglich, den Spinzustandswechsel durch externe Einflüsse wie z. B. Temperatur, Druck oder Licht herbeizuführen.^[2]

Dem lichtinduzierten Spinübergang wird aufgrund der hohen Selektivität eine besondere Bedeutung beigemessen. Da es sich um einen elektronischen Prozess handelt, ist dieser gezielt ansteuerbare Schaltvorgang zudem äußerst schnell.^[3] Durch die Einbettung solcher Spincrossover-Moleküle in unterschiedliche Materialien könnten neue Meilensteine in der Entwicklung von z. B. Datenspeichern, sowie in der Display- und Sensortechnik erzielt werden.

2 Wissenschaftlicher Hintergrund

Für viele Forschungsfelder liefert die Natur den Ursprung der Motivation. Der Mensch möchte die Funktionsweise komplexer Vorgänge in der Natur verstehen und versucht daher, entweder die natürlichen Systeme nachzubilden oder neue Modellsysteme zu synthetisieren, die dieselben Aufgaben bewältigen können.

Die Spincrossover-Forschung ist zwar nicht durch ein Molekül aus der Natur entstanden, jedoch gibt es auch in der Natur ein prominentes Beispiel für das Phänomen des Spinzustandwechsels. Daher wird zunächst dieses Exempel herangezogen, um einen ersten Einblick in dieses Forschungsfeld zu erlangen. Im weiteren Verlauf dieses Kapitels werden anfangs der thermische Spinübergang vorgestellt und ligandenfeldtheoretische Betrachtungen angestellt, um ein besseres Verständnis über den Spinübergang zu erlangen.

Wie auch in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, verläuft der Spinübergang im Festkörper aufgrund intermolekularer kooperativer Wechselwirkungen auf unterschiedliche Art und Weise. Daher werden zudem diese Verläufe und einige der Untersuchungsmethoden des Spincrossover in diesem Kapitel aufgezeigt.

Neben dem Spincrossover sind bei der Erstellung dieser Arbeit Azoverbindungen von essentieller Bedeutung gewesen, sodass diese und auch andere photochrome Moleküle in einem weiteren Unterkapitel behandelt werden.

An diesen Abschnitt anschließend werden die lichtinduzierten Spincrossover-Phänomene vorgestellt, bei denen in manchen Fällen der Spinübergang mithilfe photochromer Verbindungen ausgelöst wird.

Den Abschluss des Kapitels bilden diverse Anwendungsmöglichkeiten von Spincrossover-Molekülen.

2.1 Spincrossover in der Natur

Der Sauerstofftransport im Blut, eine der wichtigsten Aufgaben im menschlichen Organismus, wird von einer Spincrossover-Verbindung übernommen. Das aktive Zentrum des Proteins Hämoglobin besteht aus einem Eisen(II)-Ion, das in der äquatorialen Ebene von einem Porphyrinring umgeben ist. Über eine der beiden axialen Koordinationsstellen ist das Metallzentrum über einen Imidazolrest mit dem restlichen Proteinkomplex verbunden, sodass die sechste Koordinationsposition für ein Disauerstoffmolekül frei ist (Abb. 2.1.1).^[4,5]

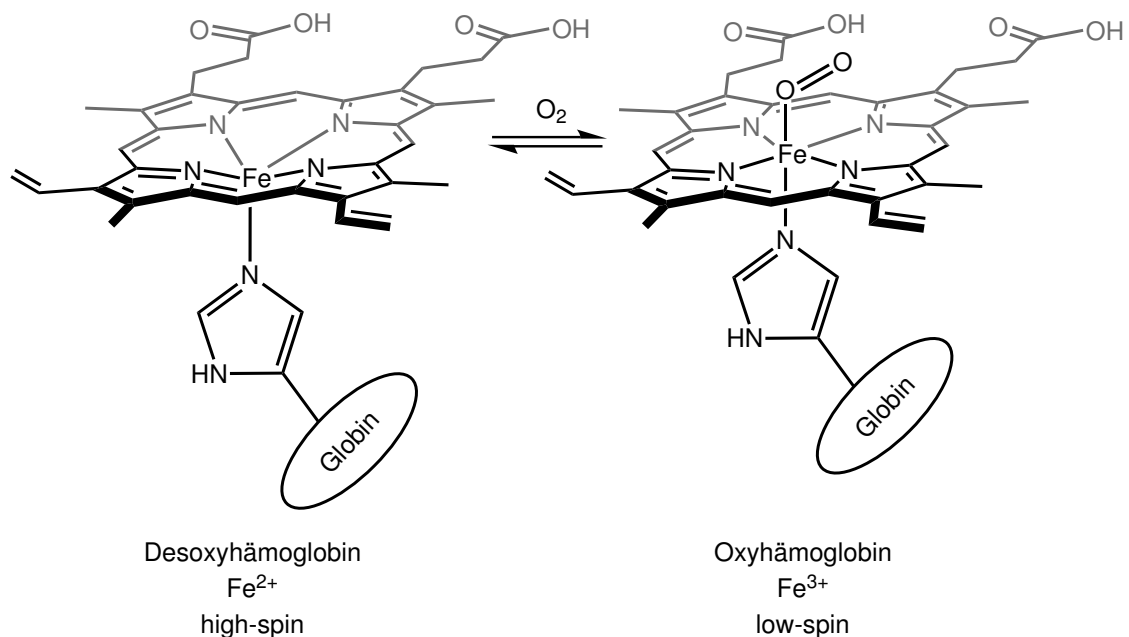


Abbildung 2.1.1: Sauerstoffaufnahme im Blut durch das Hämoglobin.

In der Desoxyform des Hämoglobins ist das Eisen(II)-Ion quadratisch-pyramidal von fünf Stickstoffdonoren umgeben. Die Koordination des Imidazolrestes sorgt dafür, dass das Metallzentrum aus der Porphyrinebene herausgezogen wird. Ein Fe-N_{im} -Abstand von 2.68 Å ist charakteristisch für ein Eisen(II)-Ion im high-spin-Zustand.

Durch das Koordinieren eines Disauerstoffmoleküls in der Oxyform des Hämoglobins wird das Metallzentrum in die Porphyrinebene gezogen und die Bindungsabstände, insbesondere die zu den axialen Liganden, verringern sich auf 2.07 Å. Das Metallzentrum ist nun oktaedrisch umgeben, wurde oxidiert und liegt im low-spin-Zustand vor.

Eine Kohlenmonoxid-Vergiftung resultiert daraus, dass die Bindung eines CO-Moleküls im Vergleich zur Bindung eines Disauerstoffmoleküls nicht reversibel ist, sodass der Hämoglobin-CO-Komplex nicht mehr für den Sauerstofftransport zur Verfügung steht.^[4,5]

2.2 Der thermische Spincrossover (SCO)

Unter dem thermischen Spincrossover (SCO) wird die temperaturabhängige Besetzung der d-Orbitale von Übergangsmetallionen der Elektronenkonfiguration $3d^4-3d^7$ verstanden.

Die ersten Verbindungen, an denen das faszierende Phänomen festgestellt wurde, waren Eisen(III)-Tris(dithiocarbamat)-Komplexe in den Dreißigerjahren des vergangenen Jahrhunderts.^[6] Zu der Zeit erweckte das magnetisch ungewöhnliche Verhalten dieser Übergangsmetallkomplexe jedoch kein großes Interesse in der Koordinationschemieforschung. Doch als in den Sechzigerjahren BAKER und BOBONICH bzw. KÖNIG und MADEJA die heute bekanntesten Spincrossoververbindungen, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ ^[7-9] vorstellten, begann die intensive Untersuchung des Spinübergangs-Phänomens und damit auch die Suche nach neuen Verbindungen, die dieses spannende magnetische Verhalten aufweisen. Vermutlich führte auch die Entdeckung des Mößbauer-Effektes durch Rudolf L. MÖSSBAUER im Jahre 1958^[10,11] und dessen Eignung den Spinübergang an einem Eisen-Zentralion zu verfolgen zu einem Aufschwung der Spincrossover-Forschung.

Mittlerweile sind zahlreiche neue Spincrossover-Verbindungen entdeckt worden, von denen die meisten ein Eisen(II)-Ion als Metallzentrum enthalten. Neben den Eisen(II)-Spincrossoverkomplexen sind auch Übergangsmetallkomplexe mit den Zentralionen Eisen(III), Cobalt(II), Nickel(II), Cobalt(III), Mangan(III) und Chrom(II) bekannt.^[2]

In dieser Arbeit wurden hauptsächlich neue Eisen(II)-Spincrossover-Komplexe synthetisiert, sodass sich die anschließenden ligandenfeldtheoretischen Betrachtungen ausschließlich auf das Eisen(II)-Ion beziehen.

2.2.1 Ligandenfeldtheoretische Betrachtungen des Spincrossover-Phänomens

Im isolierten Ion liegen die fünf d-Orbitale des Metallzentrums entartet vor. Nähern sich nun Liganden kugelsymmetrisch an das Metallzentrum an, werden die d-Orbitale aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Elektronen der Liganden energetisch angehoben. Aus einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie resultiert eine Aufspaltung der d-Orbitale in zwei Sets: Die drei Orbitale, die zwischen den Achsen des kartesischen Koordinatensystems liegen (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}), werden energetisch abgesenkt, wohingegen die Orbitale, die auf den Koordinatenachsen liegen ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}), zu höheren Energien verschoben werden (Abb. 2.2.1). Da ein ideal oktaedrisches Ligandenfeld ein Inversionszentrum besitzt und es sich beim energetisch abgesenkten Set um drei entartete Orbitale handelt, werden diese als t_{2g} -Set bezeichnet. Die beiden energetisch angehobenen Orbitale, $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} , werden als e_g -Set zusammengefasst.

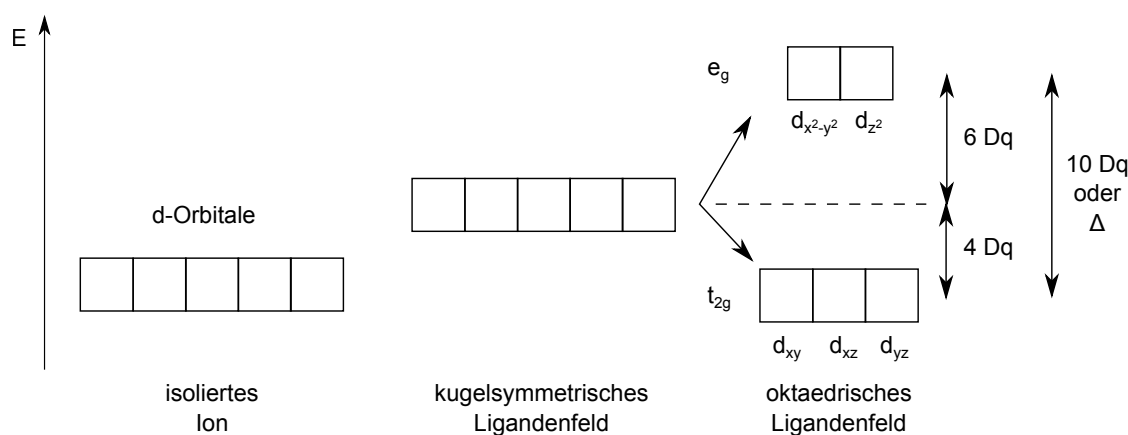
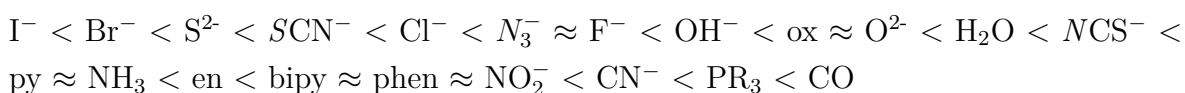


Abbildung 2.2.1: Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld.

Das Eisen(II)-Ion besitzt sechs d-Elektronen, die in Abhängigkeit des erzeugten Ligandenfelds auf zwei unterschiedlichen Wegen auf die fünf d-Orbitale verteilt werden können. Das durch die sechs Liganden entstehende Ligandenfeld kann durch die spektrochemische Reihe abgeschätzt werden, in der die Liganden nach ihrer Ligandenfeldstärke Δ angeordnet werden:^[12]

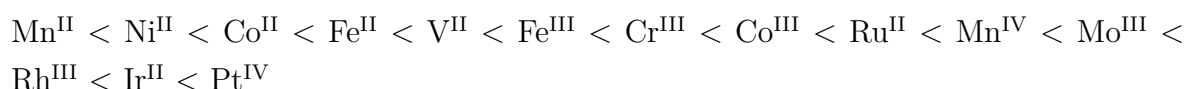


Die größte Ligandenfeldstärke besitzen die auf der rechten Seite stehenden starken π -Akzeptoren wie CO und CN^- . π -Akzeptor-Liganden sind in der Lage, die auf das Metallzentrum übertragene Elektronendichte aus den d-Orbitalen in Symmetrie geeignete π^* -Orbitale aufzunehmen, woraus durch den Rückfluss an Elektronendichte eine stär-

2.2 Der thermische Spincrossover (SCO)

kere Bindung resultiert (π -Rückbindung). Auf der linken Seite der spektrochemischen Reihe stehen die π -Donoren und die schwachen σ -Donoren, die nur Elektronendichte auf das Metallzentrum übertragen, aber keine leeren π^* -Orbitale besitzen, um eine π -Rückbindung auszubilden.

Neben den Liganden können auch die Metallzentren in einer spektrochemischen Reihe angeordnet werden:



Der elektronische Grundzustand des freien Eisen(II)-Ions ist der ^5D -Term. In Abhängigkeit der Ligandenfeldstärke Δ liegen zwei unterschiedliche Grundterme vor. Im Tanabe-Sugano-Diagramm (Abb. 2.2.2) ist die Energie der angeregten Ligandenfeldzustände in Einheiten von B (Racah-Parameter) gegen die Ligandenfeldstärke Δ in Abhängigkeit von B für ein d^6 -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld aufgetragen.

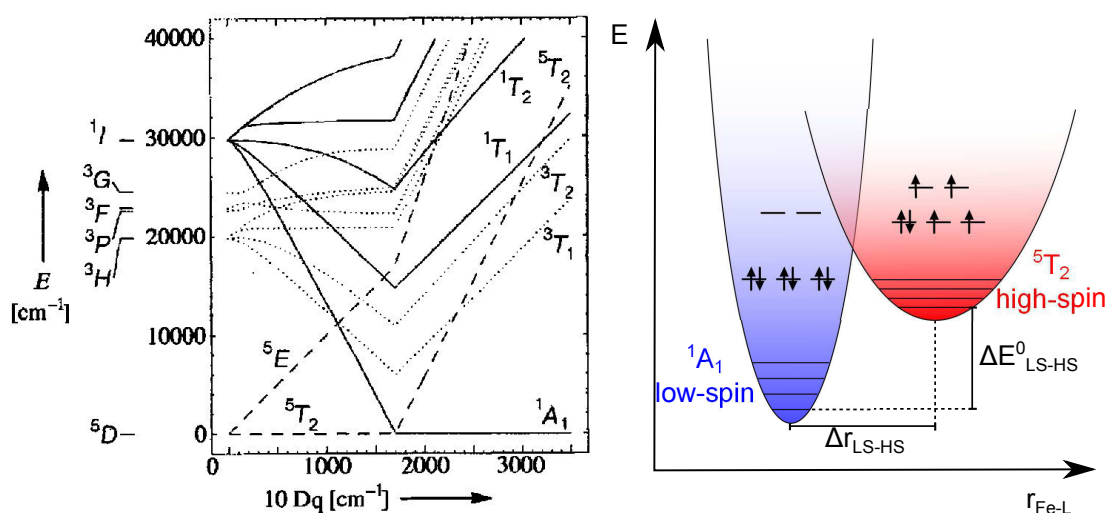


Abbildung 2.2.2: links: Tanabe-Sugano Diagramm für ein d^6 -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld^[2,13], rechts: Schematische Darstellung des Potentialdiagramms für das Eisen(II)-Ion im oktaedrischen Ligandenfeld.

Aus diesem Tanabe-Sugano-Diagramm geht hervor, dass bei einer geringen Ligandenfeldstärke der $^5\text{T}_2$ -Zustand der elektronische Grundzustand ist. In diesem Fall befinden sich vier Elektronen im t_{2g} -Set und die beiden Orbitale des e_g -Sets sind jeweils einfach besetzt. Durch Erhöhung der Ligandenfeldstärke wird der $^1\text{A}_1$ -Zustand der Grundzustand, bei dem sich alle sechs d-Elektronen gepaart in den drei t_{2g} -Orbitalen befinden. Der paramagnetische $^5\text{T}_2$ -Grundterm wird als high-spin- und der diamagnetische $^1\text{A}_1$ -Grundterm als low-spin-Zustand bezeichnet.

Um das Phänomen des thermischen Spincrossovers zu verstehen, genügt es nicht, nur die elektronischen Zustände des Eisen(II)-Zentralatoms zu betrachten. Bei einer Auftragung der elektronischen Energie als Funktion des Metall-Ligand-Abstandes fällt auf, dass sich die Lage der beiden Potentialtöpfe in zwei Punkten unterscheidet: dem Metall-Ligand-Abstand und der Nullpunktsenergie ΔE^0 (Abb. 2.2.2).

Der Unterschied in der Bindungslänge resultiert aus der Tatsache, dass sich im high-spin-Zustand zwei Elektronen in den antibindenden e_g -Orbitalen befinden. Im low-spin-Zustand befinden sich alle Elektronen in den nichtbindenden t_{2g} -Orbitalen. In der Regel unterscheiden sich die Bindungslängen zwischen den beiden Zuständen um $\sim 0.2 \text{ \AA}$.^[2]

Die Nullpunktsenergie ΔE^0 ist stark von den koordinierten Liganden abhängig. Für eine Vorhersage, ob es sich bei der vorliegenden Verbindung um eine Spincrossover-Verbindung handelt, wird die Differenz $\Delta E^0_{\text{HS-LS}}$ der Nullpunktsenergien der beiden Zustände betrachtet. Kann diese Differenz durch Energiebeiträge im Bereich thermischer Energien überwunden werden, so liegt eine Spincrossover-Verbindung vor. Ist die Energiedifferenz größer als ein Betrag der thermischen Energie, handelt es sich um einen low-spin-Komplex und bei sehr viel geringeren Energiedifferenzen um einen high-spin-Komplex.

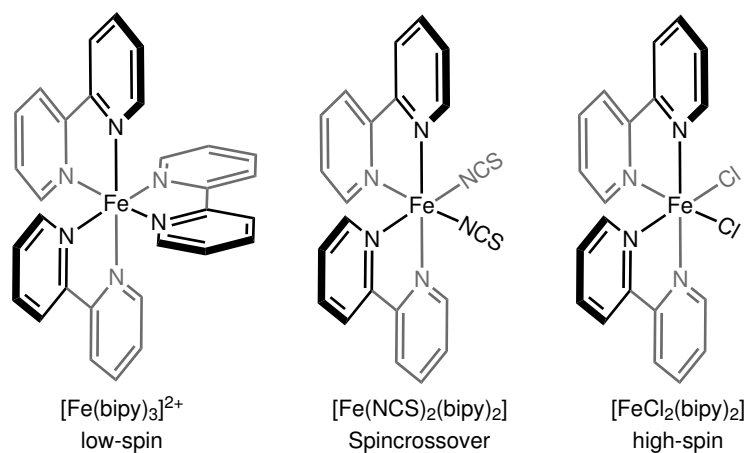


Abbildung 2.2.3: Auswirkung auf $\Delta E^0_{\text{HS-LS}}$ durch Ligandensubstitution an Eisen(II)-(2,2'-Bipyridin)-Komplexen.

Schon eine geringe Änderung in der Koordinationssphäre des Eisen(II)-Zentrums wirkt sich direkt auf $\Delta E^0_{\text{HS-LS}}$ aus. In dieser Arbeit wurden zum Großteil funktionalisierte 2,2'-Bipyridinliganden synthetisiert und diese an ein Eisen(II)-Zentrum koordiniert, so dass die angemerkte Empfindlichkeit anhand von drei Komplexen gezeigt wird (Abb. 2.2.3). Drei Bipyridin-Liganden erzeugen ein starkes Ligandenfeld, so dass der homoleptische Komplex im diamagnetischen low-spin-Zustand vorliegt.^[14,15]

Wird ein Bipyridin-Ligand durch zwei schwächere Isothiocyanat-Liganden ersetzt, liegt die Spincrossover-Verbindung $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ vor.^[9,16] Durch die Substitution der Isothiocyanat-Liganden gegen zwei Chlorido-Liganden wird ein high-spin-Komplex erhalten.^[17]

2.2.2 Spinübergangsverhalten im Festkörper

Wie im vorherigen Kapitel beschrieben wurde, erfolgt beim Spinübergang vom low-spin- in den high-spin-Zustand eine Verlängerung der Metall-Ligand-Bindungslänge von $\sim 0.2 \text{ \AA}$.^[2] Diese Verlängerung geht mit einer Volumenvergrößerung jedes einzelnen Komplexmoleküls einher. Im Festkörperverbund hat diese Volumenzunahme direkte Auswirkungen auf die benachbarten Moleküle. Je nachdem wie stark die intermolekulare Kooperativität im Festkörper ausgeprägt ist, können unterschiedliche Typen von Spinübergängen beobachtet werden (Abb. 2.2.4).

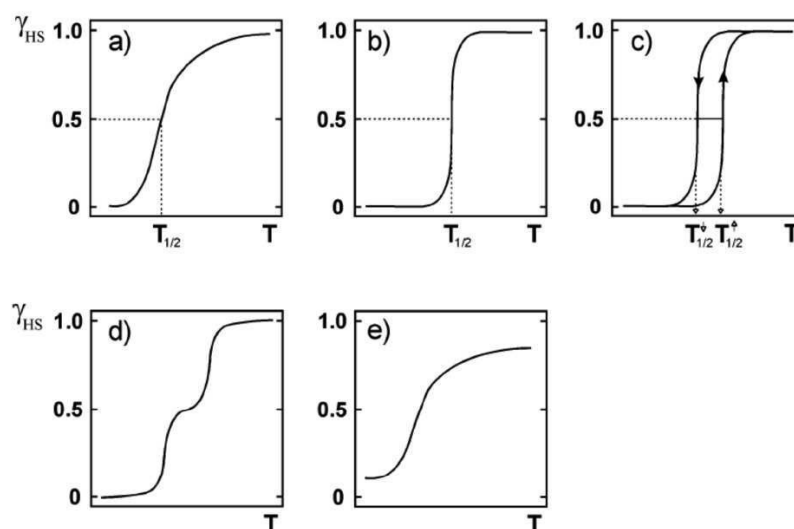


Abbildung 2.2.4: Unterschiedliche Spinübergangstypen: a) graduell, b) abrupt, c) Hysterese, d) stufenweise, e) unvollständig^[2].

Bleiben intermolekulare Wechselwirkungen, wie z. B. π - π -stacking oder Wasserstoffbrückenbindungen, aus oder sind nur schwach ausgeprägt, wird von einem graduellen Spinübergang (Abb. 2.2.4, Typ a) gesprochen. Sowohl in Lösung als auch stark verdünnt in Mischkristallen oder eingebettet in Polymermatrices werden jegliche kooperativen Effekte unterbunden, so dass für diese Medien der Spinzustandswechsel graduell verläuft^[2]. Der genau entgegengesetzte Fall liegt in Abb. 2.2.4 Typ b vor: Hier sind die intermolekularen Wechselwirkungen so stark ausgeprägt, dass der Spincrossover abrupt, d.h. nur über einen sehr kleinen Temperaturbereich, erfolgt. Der

dritte Typ (Abb. 2.2.4, Typ c) unterscheidet sich von den anderen aufgeführten Verläufen darin, dass dieser zwei Spinübergangstemperaturen besitzt: eine für die Abkühlkurve $T_{1/2}^{\downarrow}$ und eine für die Aufwärmkurve $T_{1/2}^{\uparrow}$. Je breiter die Hysterese bzw. der Bereich der Bistabilität ist, desto interessanter ist diejenige Verbindung für eine potentielle Anwendung in Displaybauteilen oder Datenspeichermedien.^[1,18] Grund für eine Hysterese können entweder eine Phasenänderung im Kristallgitter oder äußerst starke kooperative Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen sein. Beispielsweise kann in Eisen(II)-tris(Triazol)-1D-Koordinationspolymeren aus starken $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen eine Hysterese resultieren.^[19] WEBER *et al.* gelang es unter Ausnutzung von Wasserstoffbrückenbindungen, eine um 275 K zentrierte 70 K-breite Hysterese in einem mononuklearen Eisen(II)-Komplex nachzuweisen.^[20]

Ein zweistufiger Spinübergang (Abb. 2.2.4, Typ d) wurde erstmals von GÜTLICH *et al.* an Eisen(II)-tris(picolylamin)-Komplexen gezeigt.^[21] Es konnte sowohl an Eisen(II)^[22]-^[22] als auch an Eisen(III)-Komplexen^[23,24] nachgewiesen werden, dass der stufenweise Spinübergang durch eine Änderung der Raumgruppe erzeugt wird. Während der schrittweisen Umwandlung der low-spin- in die high-spin-Spezies tritt eine antiferromagnetische Kopplung zwischen dem low-spin- und dem sich bildenden high-spin-Gitter auf, sodass ein Plateau in der Spinübergangskurve entsteht.^[25] Der letzte in Abb. 2.2.4 vorgestellte Verlauf ist die unvollständige Umwandlung in den low-spin-Zustand bei niedrigen Temperaturen oder das Vorliegen eines Restanteils des low-spin-Zustands bei hohen Temperaturen. Ersteres kann zum Beispiel in manchen Fällen durch abruptes Kühlen hervorgerufen werden.^[26-29] Die vollständige Umwandlung wird durch intermolekulare kooperative Effekte im Festkörper verhindert. Durch Metallverdünnung oder durch Abscheiden von dünnen Filmen können die kooperativen Effekte aufgehoben werden.^[30,31] Letzteres konnte an $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen}^*)]$ -Komplexen mit unterschiedlichen Phenanthrolin-Derivaten gezeigt werden.

2.2.3 Untersuchungsmethoden des Spincrossover

Die gängigste Methode, den Verlauf des Spinübergangs einer Spincrossover-Verbindung zu ermitteln, ist die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität. Die Weiterentwicklung der klassischen Magnetwaagen nach GOUY oder FARADAY stellen *Superconducting Quantum Interference Device*-Magnetometer (SQUID) oder *Physical Properties Measurement System* (PPMS) dar. Prinzipiell wird bei diesen Methoden die Probe einem externen Magnetfeld ausgesetzt und das Verhalten der Probe in Abhängigkeit der Temperatur verfolgt.

Der Spinübergang geht mit einer deutlichen Änderung im optischen Absorptionsspektrum einher, sodass die UV/Vis-Spektroskopie eine weitere ideale Methode darstellt, einen Spincrossover zu verfolgen.^[25] Im Absorptionsspektrum eines Spincrossover-Komplexes ergeben Charge-Transfer-Übergänge die intensivsten Banden, da diese gegen keine Auswahlregel für elektronische Übergänge verstoßen. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ für Charge-Transfer-Übergänge ist in der Regel um drei bis sechs Zehnerpotenzen größer als z.B. für die Laporte-verbotenen d-d-Übergänge.^[12]

Für eine Eisen(II)-Spincrossover-Verbindung ist die MLCT-Bande des Übergangs eines Elektrons aus dem Metallzentrum in die π^* -Orbitale des koordinierten Heterozyklus, wie Tetrazol^[32], Phenanthrolin^[33], Bipyridin^[9] oder Pyrazol^[34], im low-spin-Zustand intensiver als im high-spin Zustand, da aus der Verlängerung der Metall-Ligand-Bindung eine geringere Überlappung der an der Bindung beteiligten Orbitale resultiert. Bei temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen kann mit steigender Temperatur die Abnahme dieser MLCT-Bande verfolgt werden, sodass durch eine Auftragung der Intensität des Übergangs gegen die Temperatur eine Spinübergangskurve erhalten wird.^[34]

Wie in Kapitel 2.2.1 bereits beschrieben, erfolgt bei dem Übergang von dem low-spin in den high-spin-Zustand die Besetzung der antibindenden e_g -Orbitale und somit eine Verlängerung der Metall-Ligand-Bindungen. Daraus wird ersichtlich, dass die Schwingungsspektroskopie ebenfalls eine geeignete Methode darstellt, um den Spinübergang zu verfolgen. Die Schwingungen der Metall-Ligand-Einheit befinden sich in der Regel im FIR-Bereich.^[35-37]

Für diejenigen Spincrossover-Verbindungen, die z. B. ein Isothiocyanat oder Isoselenocyanat als Coliganden besitzen, gibt die Lage der CN-Streckschwingung Aufschluss über den Spinzustand des Metallzentrums. Die CN-Streckschwingung liegt im high-spin-Zustand im Bereich von 2070-2060 cm^{-1} und für den low-spin-Zustand im Bereich von 2120-2100 cm^{-1} .^[9,33,38-41] Im low-spin-Zustand überwiegt die π -Akzeptorfähigkeit der Arylliganden gegenüber der anionischen Coliganden. Daher findet π -Rückbindung

hauptsächlich in die π^* -Orbitale der Arylliganden statt, sodass sich die Elektronendichte in den π^* -Orbitalen der Coliganden im low-spin-Zustand verringert. Daher verschiebt sich die Lage der CN-Streckschwingung des Coliganden im low-spin-Zustand zu höheren Wellenzahlen.^[2,25] Für diese Übergangsmetallkomplexe bietet die Resonanz-RAMAN-Spektroskopie noch zusätzlich die Möglichkeit, mit der geeigneten Anregungswellenlänge bei kryogenen Temperaturen den LIESST-Effekt (Vgl. Kapitel 2.4.1) nachzuweisen.

2.2.3.1 ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

Neben den aufgeführten spektroskopischen Untersuchungsmethoden gibt es noch eine weitere Spektroskopiemethode, die es ermöglicht, den thermischen Spincrossover im Festkörper zu untersuchen, die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie. Während seiner Promotion entdeckte Rudolf L. MÖSSBAUER im Jahre 1958 den Effekt der *rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von γ -Strahlen* an ^{191}Ir dium.^[10,11,42] Von den 44 Elementen des Periodensystems, an denen der Mößbauer-Effekt möglich ist, besitzt Eisen aufgrund der langen Lebensdauer des angeregten Zustands und einer Energie von 14.4 keV des emittierten γ -Quants ideale Eigenschaften, um u.a. den Oxidationszustand, die Bindungseigenschaften und die Molekülsymmetrie mittels der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie zu untersuchen.^[43]

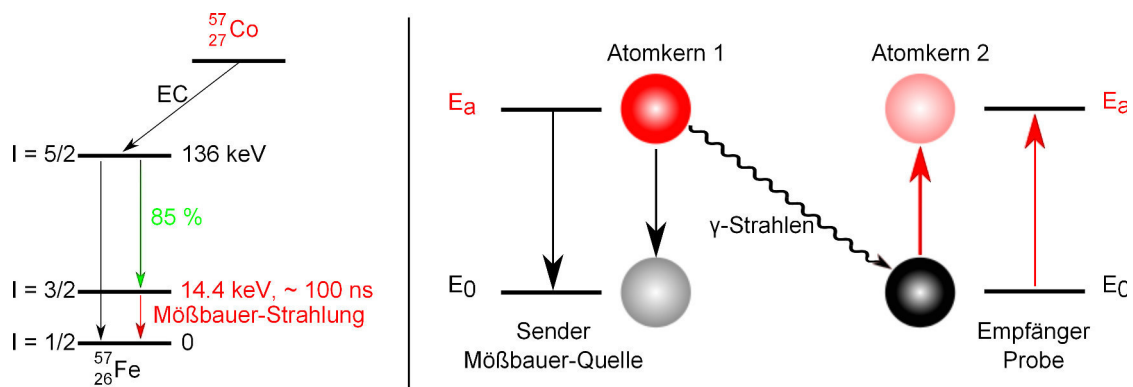


Abbildung 2.2.5: Schematische Darstellung des Zerfalls des ^{57}Co (links), Schematische Darstellung des Mößbauer-Effektes (rechts)^[42,43].

Bei der Mößbauer-Spektroskopie an Eisenverbindungen wird $^{57}\text{Cobalt}$ als radioaktives Nuklid verwendet. Dieses zerfällt nach einem Elektroneneinfang (EC) aus der K-Schale in ein sich im angeregten (5/2)-Zustand befindlichen ^{57}Fe -Kern. Die Besonderheit an diesem Zerfall ist, dass von dem (5/2)-Zustand zu 85 % das (3/2)-Niveau populierte wird, und dieser angeregte Zustand eine relativ lange Halbwertszeit von 100 ns besitzt. Die Energiedifferenz zwischen dem (3/2)-Niveau und dem (1/2)-Grundzustand des Eisennuklids beträgt 14.4 keV (Abb. 2.2.5).

Der Mößbauer-Effekt beschreibt, wie bei der Relaxation des Nuklids (Sender) vom (3/2)- in den (1/2)-Zustand Energie in Form von γ -Strahlen auf einen identischen Kern (Empfänger) rückstoßfrei übertragen wird, sodass der Empfängerkern in den angeregten Zustand versetzt wird. Würde der Energieübertrag nicht rückstoßfrei erfolgen, wäre es nicht möglich, den Empfängerkern in den angeregten Zustand zu versetzen, da die aufgenommene Energie nicht mehr ausreicht. Die Mößbauer-Spektroskopie ist daher nur im Festkörper oder in gefrorenen Lösungen möglich, da der Energieübertrag nur im Kristall rückstoßfrei erfolgen kann.^[42] Ein Mößbauer-Spektrum ist durch drei Parameter gekennzeichnet: die Isomerieverschiebung δ_{IS} , die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und die magnetische Aufspaltung ΔE_M . Besitzt die zu untersuchende Verbindung kein internes Magnetfeld, muss ein externes Magnetfeld angelegt werden, um die magnetische Aufspaltung ΔE_M zu detektieren. Für die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen werden alle benötigten Informationen aus der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung erhalten. Durch einen Vergleich der elektronischen Umgebung des Senders, dem ^{57}Fe -Nuklid, und dem Empfänger, einer Spincrossover-Verbindung, wird deutlich, dass sich der Übergangsmetallkomplex durch die Koordination der Liganden in der Elektronendichte am Kernort bzw. in der Valenzschale unterscheidet. Dieser Unterschied wird durch die Isomerieverschiebung δ_{IS} aufgezeigt, die im Wesentlichen von der Elektronendichte im 4s-Orbital bestimmt wird, da diese eine bestimmte Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Kern besitzen. Neben der Elektronendichte in diesem Orbital (direkter Einfluss) kann auch die Elektronendichte in den p-, d- und f-Orbitalen die Isomerieverschiebung δ_{IS} beeinflussen. Je stärker die Elektronendichte in diesen Orbitalen z. B. durch π -Rückbindung (s. Kapitel 2.2.1) erniedrigt wird, desto schwächer ist die Abschirmung zum Kern und die s-Elektronen werden stärker vom Kern angezogen (indirekter Einfluss). Somit gibt die Isomerieverschiebung Informationen über den Oxidationszustand, die Bindungsverhältnisse und die Elektronegativität der Liganden.^[42,44] Besitzt die zu untersuchende Probe durch die Koordination unterschiedlich starker Liganden ein inhomogenes elektrisches Feld, wird der angeregte (3/2)-Zustand in die Subniveaus ($\pm\frac{3}{2}$) und ($\pm\frac{1}{2}$) aufgespalten. Diese Aufspaltung wird durch das Quadrupolmoment Q, den Kernspin I, die magnetische Spinquantenzahl m_I und den elektrischen Feldgradienten (EFG) bestimmt. Aus diesen Faktoren resultiert die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q und gibt somit Aufschluss über die Molekülsymmetrie, den Oxidationszustand und die Bindungseigenschaften.^[42,44]

Neben der Untersuchung des Spincrossover-Phänomens gelang es mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie, Fragestellungen in der Bioanorganischen Chemie^[45,46], in der Archäologie^[47] und in der Weltraumforschung^[48,49] zu lösen.

2.2.3.2 NMR-Spektroskopie nach Evans

Die bislang vorgestellten Methoden ermöglichen es, das Spinübergangsverhalten eines Spincrossover-Komplexes im festen Aggregatzustand exakt zu analysieren. Jedoch sind diese für die exakte Quantifizierung des magnetischen Momentes einer flüssigen Probe nicht geeignet. Daher entwickelte D. F. EVANS 1959 eine Methode, mit der es möglich ist, in einem ^1H -NMR-Experiment das magnetische Moment einer Probe in Lösung zu bestimmen.^[50]

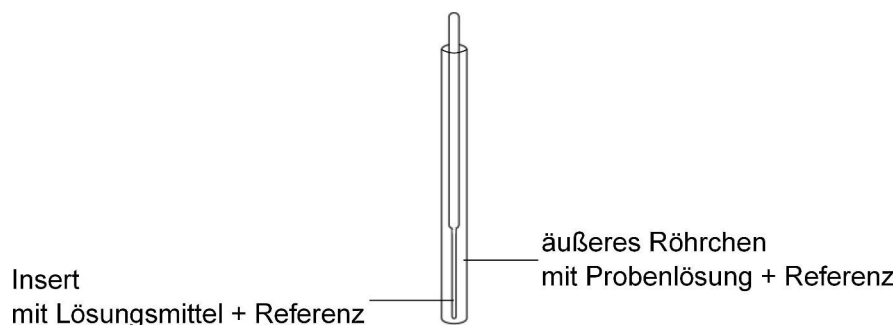


Abbildung 2.2.6: Schematische Darstellung eines EVANS-Röhrchens.

Für die Messung wird ein NMR-Röhrchen benötigt, in das ein dünneres Insert-Röhrchen eingeführt werden kann. Im inneren Röhrchen befindet sich eine Lösung aus einer Referenzsubstanz, wie z. B. Tetramethylsilan (TMS), und deuteriertem Lösungsmittel. Das äußere Röhrchen enthält die in dieser Lösung gelöste Probe. Besitzt die Probenlösung ein magnetisches Moment, wird das Proben-Referenzsignal im Vergleich zum Insert-Referenzsignal ins Tieffeld verschoben. Aus dem entstehenden Shift kann nach Formel 2.1 die paramagnetische molare Suszeptibilität berechnet werden.^[50,51] Zusätzlich erfolgt eine diamagnetische Korrektur mithilfe von Pascals Konstanten des Komplexes der molaren Suszeptibilität $\chi_{mol, dia, K}$ ^[52]:

$$\chi_{mol, para} = \frac{3 \cdot \Delta f}{4\pi \cdot f \cdot c} + \chi_{mol, LM} - \chi_{mol, dia, Komplex} \quad (2.1)$$

$\chi_{mol, para}$: paramagnetische, molare Suszeptibilität

Δf : paramagnetischer Shift

f: Frequenz des Spektrometers

c: Massenkonzentration

$\chi_{mol, LM}$: molare Suszeptibilität des Lösungsmittels

$\chi_{mol, dia, K}$: diamagnetische Korrektur des Komplexes

Aus der paramagnetischen Suszeptibilität des Komplexes kann das magnetische Moment μ_{eff} , wie folgt, berechnet werden:

2.2 Der thermische Spincrossover (SCO)

$$\mu_{eff} = 2.828 \cdot \sqrt{\chi_{mol,para} \cdot T} \quad (2.2)$$

T: Temperatur

Der berechnete Wert für μ_{eff} kann mit den theoretischen Werten für den spin-only Magnetismus $\mu_{spin-only}$ nach Gleichung 2.3 verglichen werden.^[12]

$$\mu_{spin-only} = \sqrt{n \cdot (n + 2)} \quad (2.3)$$

n = Anzahl der ungepaarten Elektronen

Mit Formel 2.3 ergeben sich folgende theoretische Werte für den spin-only-Magnetismus der Übergangsmetalle:

n	1	2	3	4	5
μ [B.M.]	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

n = Anzahl der ungepaarten Elektronen

μ = spin-only-Magnetismus

Das Eisen(II)-Ion besitzt im low-spin-Zustand kein magnetisches Moment und im paramagnetischen high-spin-Zustand vier ungepaarte Elektronen. Somit wird ein magnetisches Moment von ungefähr 4.90 B.M. erwartet. Die experimentell bestimmten μ_{eff} -Werte für ein Eisen(II)-Ion im high-spin Zustand liegen aufgrund von Bahnmoment-Beiträgen geringfügig über den spin-only-Werten.^[4,12]

2.3 Photochrome Verbindungen

Als photochrome Verbindungen werden Moleküle bezeichnet, die mittels Licht reversibel zwischen zwei Zuständen hin- und hergeschaltet werden können. Die Moleküle in den beiden Zuständen weisen ein unterschiedliches Absorptionsspektrum auf.^[53]

Wie im vorangegangenen Kapitel wird zunächst ein Beispiel von Photochromie aus der Natur herangezogen. In den folgenden Abschnitten werden Azoverbindungen vorgestellt, da Moleküle aus dieser Verbindungsklasse im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisiert und eingehend untersucht wurden. Den Abschluss dieses Kapitels bilden Alternativen zu den Azoverbindungen als photoisomerisierbare Moleküle.

2.3.1 Photochromie in der Natur

Wie im Fall des Spincrossover-Phänomens gibt es auch für die Photochromie in der Natur ein Beispielmolekül, das an einem Elementarprozess im menschlichen Organismus beteiligt ist. Sowohl die Wahrnehmung von Licht als auch das Erkennen von Farben wird durch eine photochrome Reaktion eingeleitet. Das Protein Rhodopsin ist in der Lage, durch seine prosthetische Gruppe, dem 11-*cis*-Retinal, ein Photon aufzunehmen. Das 11-*cis*-Retinal enthält insgesamt sechs konjugierte Doppelbindungen und ist über einen Lysin-Rest an das Protein Opsin gebunden (Abb. 2.3.1).^[5]

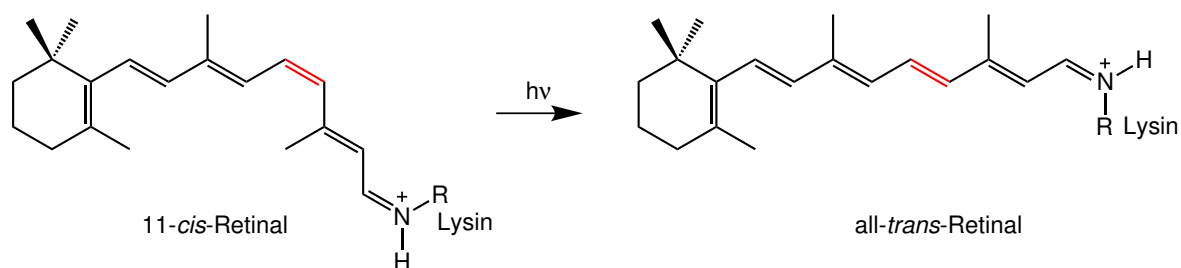


Abbildung 2.3.1: Isomerisierung des 11-*cis*-Retinals nach Aufnahme eines Photons.

Bei der Aufnahme eines Photons isomerisiert das 11-*cis*-Retinal in die all-*trans*-Konfiguration. Damit ändert sich die Position des Lysinrestes im Protein Opsin. Diese Änderung ist der Startpunkt einer Reihe von hintereinander ablaufenden enzymatischen Reaktionen, die mit einem Nervenimpuls enden. Die Umwandlung des Retinalmoleküls verläuft über einen weiteren enzymatischen Mechanismus.

2.3.2 Azoverbindungen

Als photoschaltbare Liganden für die Spinschaltung in Lösung wurden phenylazo-funktionalisierte 2,2'-Bipyridinliganden synthetisiert und diese an Eisen(II)-Ionen ko-

ordiniert. Azoverbindungen können durch unterschiedliche Reaktionen synthetisiert werden.^[54] Die häufigste Methode, eine Azoverbindung zu synthetisieren, ist die Azokupplung: die Reaktion eines Diazoniumsalzes mit einem elektronenreichen aromatischen Nucleophil.^[54]

Für die Synthese von Phenylazobipyridinen eignet sich jedoch die basenkatalysierte Mills-Reaktion besser (Abb. 2.3.2). Bei dieser greift eine Aminkomponente nukleophil an einer Nitroverbindung an. Nach einem intramolekularen Ladungsausgleich wird in alkalischer Lösung ein Wassermolekül eliminiert und die Azoverbindung erhalten.^[54,55]

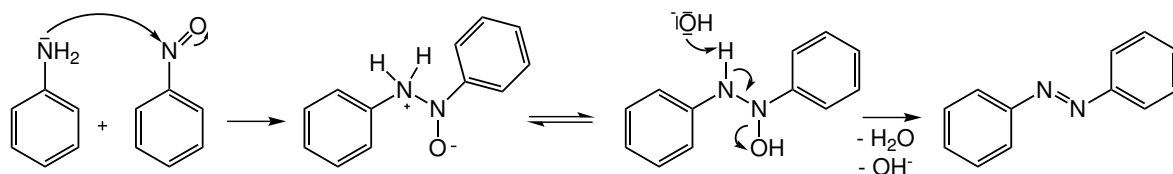


Abbildung 2.3.2: Mechanismus der basenkatalysierten Mills-Reaktion.

Das *cis*-Isomer des Azobenzols wurde erstmals 1937 nachgewiesen.^[56] Azoverbindungen können reversibel zwischen der *trans*- und der *cis*-Konfiguration hin- und hergeschaltet werden.^[57] Das Absorptionsspektrum der Azoverbindungen enthält im Wesentlichen zwei Absorptionsbanden: zum einen die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande und zum anderen die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande. Da der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang symmetrieverboten ist, ist die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande um ein Vielfaches intensiver.^[58,59]

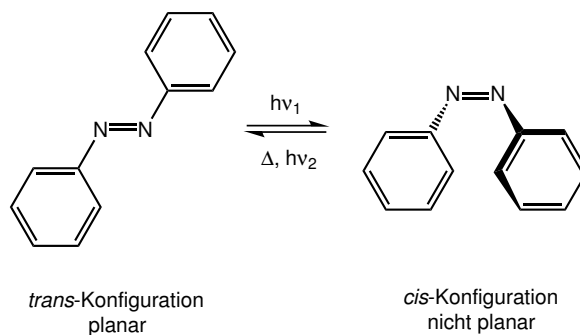


Abbildung 2.3.3: Photoinduzierte Isomerisierung des Azobenzols.

Durch Einstrahlung in die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des *trans*-Isomers kann das Molekül von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration überführt werden. Das Absorptionsspektrum des *cis*-Isomers unterscheidet sich darin, dass die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande zu höheren Energien verschoben ist und die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande an Intensität zunimmt, da das Symmetrieverbot aufgrund der aufgehobenen Planarität „gelockert“ wird. Durch Einstrahlung in die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande des *cis*-Isomers gelangt das Molekül wieder in die *trans*-Konfiguration.

Die Schalteigenschaften von Azoverbindungen sind von vielen Parametern, wie z. B. Temperatur, Lösungsmittel (Polarität, Viskosität), Substitutionsmuster, abhängig und schwer vorauszusagen.^[57]

Für die photoinduzierte Isomerisierung des Azobenzols sind verschiedene Reaktionspfade denkbar, die u.a. mithilfe der Computerchemie überprüft worden sind. Die möglichen Reaktionspfade sind die Rotation, die Inversion, die konzertierte Inversion und die Inversionsassistierte Rotation (Abb. 2.3.4). Am Ende des vergangenen Jahrzehnts wurde sowohl die Inversionsassistierte Rotation^[60,61] als auch die konzertierte Inversion^[62] als Mechanismus der *trans*→*cis*-Isomerisierung des Azobenzols vorgeschlagen.^[57]

- Rotation:^[63]
 - Bei dem Mechanismus der Rotation wird zunächst die NN- π -Bindung aufgebrochen und es erfolgt eine Drehung um die N-N-Einfachbindung.
- Inversion:^[64]
 - Bei dem Inversionsmechanismus bleibt die NN-Doppelbindung intakt und es erfolgt ein „Herunterklappen“ des einen Phenylrings.
- Konzertierte Inversion:
 - Im Falle des Mechanismus der konzertierten Inversion erfolgt ein gleichzeitiges Aufeinanderzubewegen der beiden Phenylringe über einen linearen Übergangszustand.
- Inversionsassistierte Rotation:
 - Der erste Schritt der inversionsassistierten Rotation ist erneut der Bruch der NN- π -Bindung. Im Anschluss erfolgt ein gleichzeitiges „Herunterklappen“ des einen Phenylrings und eine Rotation um die N-N-Einfachbindung.

Aufgrund ihrer exzellenten Schalteigenschaften können Azoverbindungen eine Anwendung als molekulare Maschinen^[65,66], in Flüssigkristallen als Speichermedien^[67] oder Plastikmotoren^[68], in der lichtgetriebenen Aktivierung bzw. Deaktivierung von biologischen Prozessen^[69,70] oder als mögliches MRT-Kontrastmittel^[71,72] finden.

2.3.3 Weitere organische photochrome Verbindungen

Neben den Azoverbindungen existieren noch weitere photoisomerisierbare Moleküle, wie z. B. die Styrylverbindungen. Diese sind analog zu den Azoverbindungen aufgebaut und enthalten statt einer N=N-Doppelbindung eine C=C-Doppelbindung. Die Isomerisierung von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration erfolgt über den

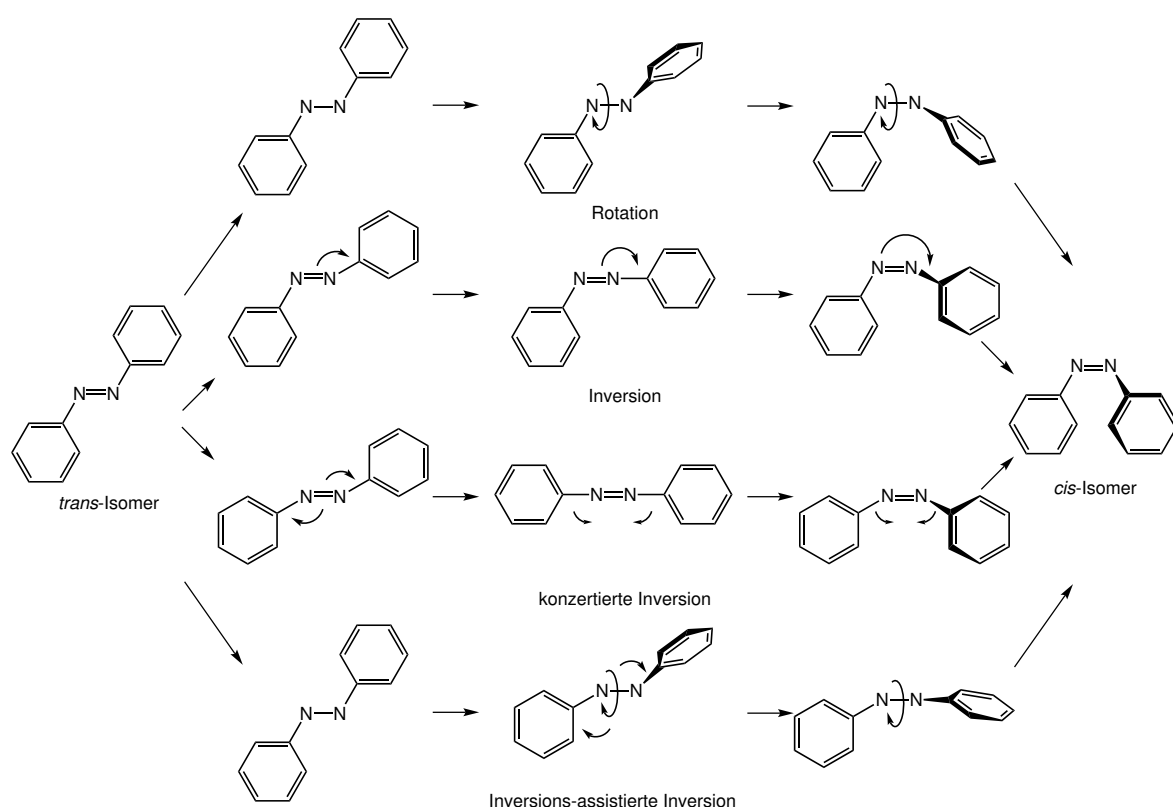


Abbildung 2.3.4: Vorgeschlagene Isomerisierungsmechanismen des Azobenzols^[57].

Rotationsmechanismus.^[73] Im Gegensatz zum *cis*-Isomer des Azobenzols kann das *cis*-Isomer des Stilbens photochemische Nebenreaktionen, wie z. B. eine Ringschlussreaktion zum 4,5-Dihydrophenanthren eingehen,^[74] weshalb Azoderivate aufgrund des Ausbleibens solcher Nebenreaktion als Photoschalter besser geeignet sind.

Im Fall der Spiropyran- (Abb.2.3.5) bzw. der Spirooxazinverbindungen erfolgt eine lichtinduzierte Ringschlussreaktion. Die Verbindungen isomerisieren zwischen einer geschlossenen Spiro-Form und einer offenen Merocyaninform.^[75] Durch die photoschaltbare Isomerisierung zwischen einer zwitterionischen und einer ungeladenen Form kann durch das Einbetten von Spirooxazinen in organic field-effect transistors (OFETs) die dielektrische Permittivität dieser Funktionsmaterialien gezielt beeinflusst werden.^[76] Für die Spinrossover-Forschung könnten Spirooxazine als Funktionalisierung an einem Phenanthrolinliganden eine wichtige Rolle spielen, da die photochemische Reaktion einen direkten Einfluss auf die Ligandenfeldstärke besitzt.^[77,78]

Eine weitere Klasse der photochromen Verbindungen stellen die Diarylethene dar (Abb. 2.3.6).^[79] Mittels Licht können die Diarylethene zwischen einer offenen und einer geschlossenen Form isomerisieren. Während der photoinduzierten Isomerisierung

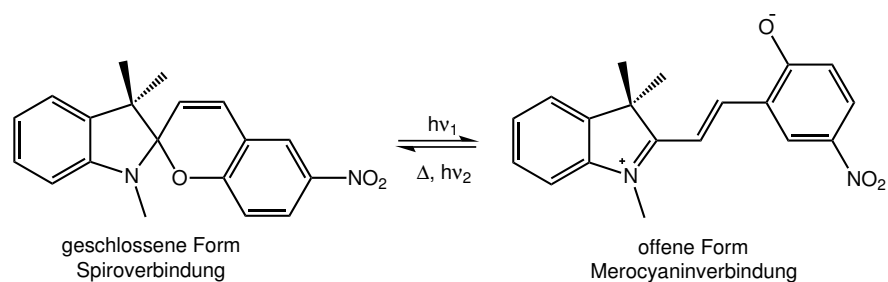


Abbildung 2.3.5: Photoinduzierte Isomerisierung des Spiropyrans.

weisen die Diarylethene über mehrere Zyklen keine Ermüdungserscheinungen auf und beide Zustände zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. In optoelektronischen Schaltern oder Speichermedien können durch das Einbetten von Diarylethenen Eigenschaften, wie die Fluoreszenz, intramolekularer Energietransfer sowie intramolekularer Elektronentransfer, durch Lichteinstrahlung gezielt beeinflusst werden.^[80–85]

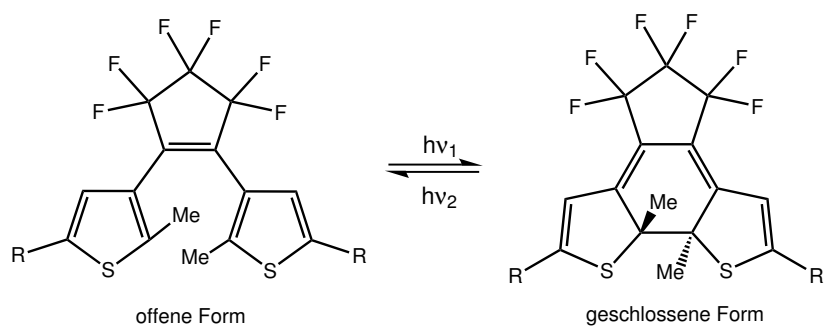


Abbildung 2.3.6: Photoinduzierte Isomerisierung des Diarylethens.

Wie in Kapitel 2.4.2 noch genauer erklärt wird, gelang es mit einem Diarylethen-funktionalisierten Phenanthrolinliganden, das magnetische Moment eines Eisen(II)-Komplexes reversibel zu schalten.^[86]

2.4 Mechanismen zur Spinschaltung

Durch die Entdeckung der ersten Eisen(II)-Spinrossover-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ in den Sechzigerjahren des vergangenen Jahrhunderts^[8,9,33] begann die intensive Untersuchung des Spinrossover-Phänomens.

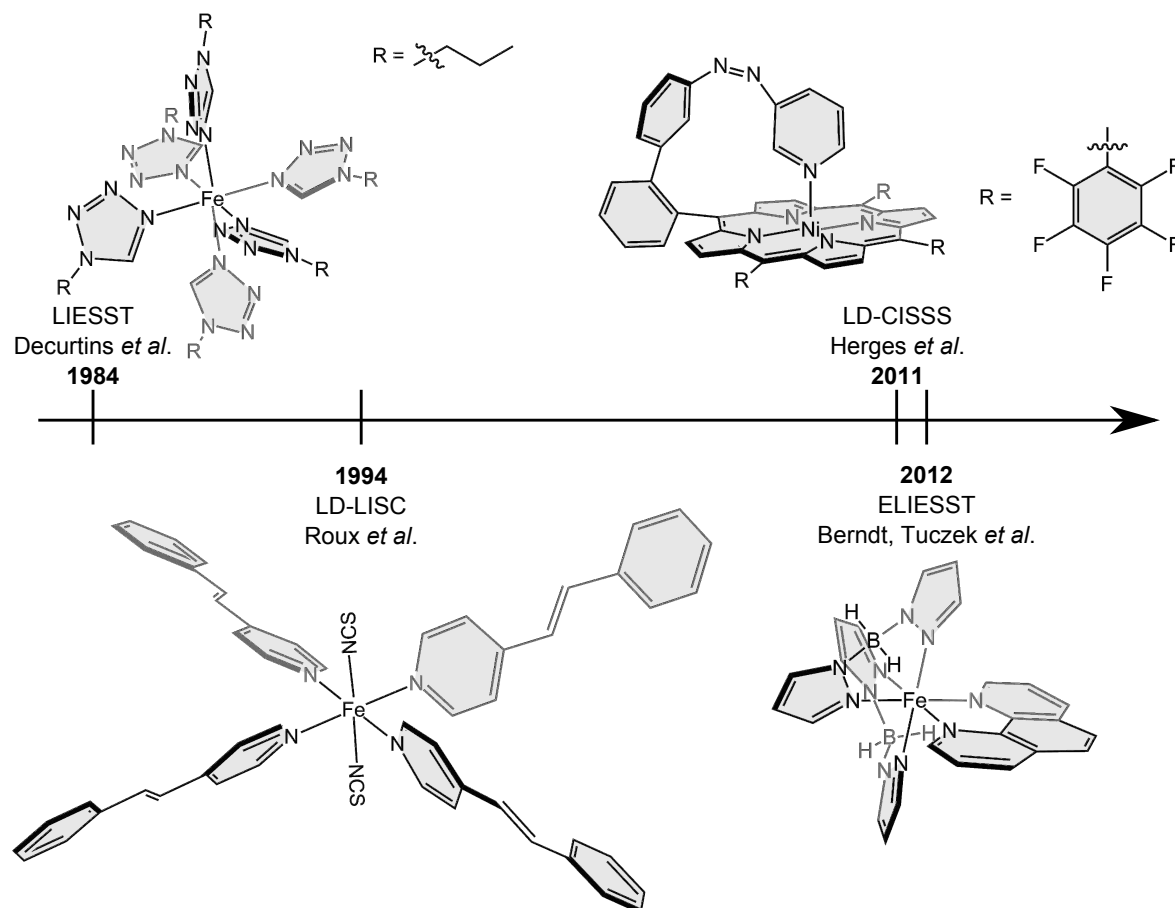


Abbildung 2.4.1: Zeitliche Abfolge der Entdeckung ausgewählter Mechanismen zur Spinschaltung.

Als DECURTINS *et al.* 1984 erstmals den Spinübergang mittels Licht induzierten,^[87] wuchs das Interesse an Spinrossover Systemen für verschiedene Anwendungen in z. B. Datenspeichermedien.^[2] Dieser Effekt war aufgrund der kryogenen Temperaturen, bei denen das Phänomen auftrat, nicht für die Anwendung geeignet, sodass andere lichtinduzierte Spinrossover-Mechanismen entwickelt werden mussten. Insbesondere BOILLLOT *et al.* schlugen den LD-LISC-Effekt^[88] als mögliche Alternative vor, den lichtinduzierten Spinwechsel bei Raumtemperatur durchzuführen. Bei diesem führt die Isomerisierung der koordinierten photoschaltbaren Liganden zu einer Schwächung des Ligandenfelds, welche in einem Spinübergang resultiert.

Das erste bei Raumtemperatur magnetisch bistabile System in homogener Lösung konnte durch Ausnutzung des LD-CISS-Effektes synthetisiert werden und eröffnete die mögliche Anwendung solcher Systeme als MRT-Kontrastmittel.^[71] Für die Datenspeicherung war die Entdeckung des ELIESST-Effektes von großer Bedeutung, da dieser das reversible Schalten auf Einzelmolekülniveau aufzeigte.^[89]

Im Folgenden soll nun zunächst die Entwicklung bzw. die Mechanismen ausgewählter Mechanismen zur Spinschaltung vorgestellt werden.

2.4.1 Light-Induced Excited-Spin-State-Trapping (LIESST)

Der thermische Spincrossover in Eisen(II)-Systemen war schon knapp 20 Jahre bekannt^[8,9], ehe an dem Komplex $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ (ptz=1-Propyltetrazol) (Abb. 2.4.1) der erste lichtinduzierte Spincrossover-Effekt nachgewiesen wurde: der Light-Induced Excited-Spin-State-Trapping-Effekt (LIESST).^[87] DECURTINS *et al.* zeigten, dass diese Verbindung bei kryogenen Temperaturen mittels Licht der Wellenlänge 514 nm in den high-spin-Zustand überführt werden kann und dieser Zustand bis 50 K stabil ist. Die Verbindung ist also im angeregten Zustand „eingefangen“.

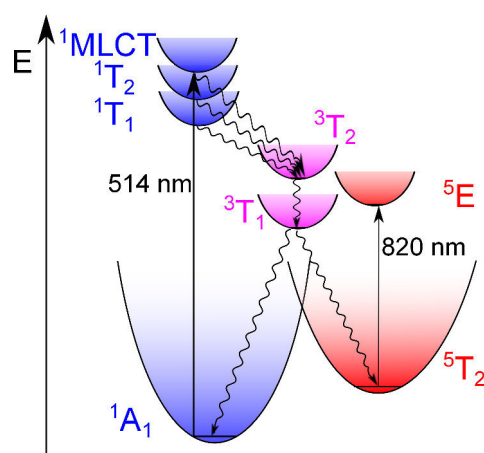


Abbildung 2.4.2: Jablonski-Diagramm des LIESST-Effektes.

Die Abb. 2.4.2 zeigt das Jablonski-Diagramm eines Eisen(II)-Ions im oktaedrischen Ligandenfeld. Aus dem 1A_1 -Grundterm des low-spin Zustandes werden mittels Licht der Wellenlänge 514 nm die d-Elektronen des Eisen-Zentrums in den energetisch günstigsten $^1\text{MLCT}$ -Zustand angeregt. Durch zwei sehr schnelle Intersystem-Crossing-Schritte relaxiert das System über die Tripletzzustände 3T_1 bzw. 3T_2 in den Grundterm des high-spin-Zustandes 5T_2 . Die Quantenausbeute der Elektronenanregung vom Grundterm in den angeregten Zustand 5T_2 ist nahezu 1.^[2,32]

Durch Licht der Wellenlänge von 820 nm werden die d-Elektronen aus dem 5T_2 -Zustand in den 5E -Term angeregt und über zwei sehr schnelle Intersystem-Crossing-Schritte in den 1A_1 -Term überführt. Dieser Effekt wird als reverse-LIESST-Effekt bezeichnet. Allerdings ist die Überführungsrate des reverse-LIESST-Effektes im Vergleich zum LIESST-Effekt geringer.^[2]

Bei dem Stammsystem $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ findet ab einer Temperatur von 50 K die thermische Relaxation vom 5T_2 -Zustand in den 1A_1 -Zustand schneller statt als die Photoanregung, sodass das System nicht mehr im metastabilen high-spin-Zustand vorliegen kann.

Aufgrund der Ausnutzung kooperativer Effekte im Kristallgitter einer Spincrossover-Verbindung war es möglich, die LIESST-Temperatur bis zu 132 K zu erhöhen.^[90] Dennoch sind diese Temperaturen zu gering, um LIESST-Systeme für die Anwendung praktikabel zu machen.

2.4.2 Ligand-Driven Light-Induced Spin-Change (LD-LISC)

Da das große Potential von Spincrossover-Komplexen für die Anwendung, z. B. als Datenspeichermedien durch den LIESST-Effekt nicht ausgeschöpft werden konnte, mussten andere lichtinduzierte Spincrossover-Mechanismen entwickelt werden.

Mitte der Neunzigerjahre des vergangenen Jahrhunderts wurde der Ligand-Driven Light-Induced Spin Change (LD-LISC) an dem Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{stypy})_4]$ (stypy=4-Styrylpyridin) (Abb.2.4.1) gezeigt.^[91] Im Gegensatz zum LIESST-Effekt werden beim LD-LISC-Effekt nicht die d-Elektronen des Metallzentrums angeregt, sondern die Belichtung der Verbindung führt zu einer Isomerisierung der koordinierten Liganden von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration. Das *cis*-Isomer des Styrylpyridin-Liganden ist aufgrund der aufgehobenen Planarität ein schwächerer π -Akzeptor und somit der schwächere Ligand. Im Fall dieses Komplexes wurden das *trans*- und das *cis*-Isomer des Liganden jeweils synthetisiert und im Anschluss komplexiert. Der Komplex, der das *trans*-Isomer enthält, ist eine Spincrossover-Verbindung mit einer Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ von 108 K. Der *cis*-Komplex stellt eine reine high-spin-Verbindung dar.

Um LD-LISC-Verhalten bei höheren Temperaturen nachweisen zu können, wurde das System unterschiedlich funktionalisiert.^[92] Das beste Ergebnis wurde durch die Substitution der NCS-Coliganden durch Triphenylcyanoborat-Liganden (NCBPh_3) erreicht. Die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ des *trans*-Isomers des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(\text{stypy})_4]$ wurde um 82 K auf 190 K gesteigert. Der Komplex, der das *cis*-Isomer enthält, liegt über den gesamten Temperaturbereich im high-spin-Zustand vor. Die Komplexe des *trans*- und des *cis*-Isomers wurden in Celluloseacetat-Filme einge-

bettet, sodass die photoinduzierte Isomerisierung vom *trans*- in das *cis*-Isomer und vom *cis*- in das *trans*-Isomer bei 140 K mittels UV/Vis-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. Mit der Isomerisierung des Liganden ging ein Spinwechsel einher, allerdings wurde ein reversibles Schalten an diesem System nicht gezeigt.

Des Weiteren gelang es, die Isomere der Komplexe $[\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{stypy})_4]$ in PMMA-Matrices (PMMA=Polymethylmethacrylat) einzubetten und die photoinduzierte Isomerisierung des Liganden und den einhergehenden Spinwechsel nachzuweisen.^[93]

Da aber das von den vier Styrylpyridinen erzeugte Ligandenfeld zu schwach war, um LD-LISC-Verhalten bei Raumtemperatur nachweisen zu können, wurden diese durch zwei (*trans*-4'-Methyl-4-Styryl)-2,2'-bipyridine (*t*-msbpy) ersetzt.^[94] Der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{t-msbpy})_2]$ konnte zum einen als violettes und zum anderen als schwarzes Pulver erhalten werden. Im Festkörper findet bei dem violetten Pulver ein gradueller Spinübergang mit einer Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ von 264 K statt. Bei der schwarzen Verbindung liegt diese bei 380 K. Jedoch wurde das violette Pulver aufgrund der besseren Löslichkeitseigenschaften auf LD-LISC-Verhalten hin untersucht.

Der Komplex wurde in Acetonitril gelöst und mittels UV/Vis-Spektroskopie die photoinduzierte Isomerisierung der Styrylbipyridin-Liganden verfolgt. Eine Belichtung der Probenlösung mit einer Wellenlänge von 334 nm führte zu einer Abnahme der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 331 nm, einer Abnahme der Fe \rightarrow bipy-MLCT-Bande bei 550 nm und zu der Ausbildung einer neuen, sehr schwachen Absorptionsbande bei 840 nm. Diese neue Bande konnte einem d \rightarrow d-Übergang eines Eisen(II)-Ions im high-spin-Zustand zugeordnet werden und war daher der direkte Nachweis für LD-LISC-Verhalten. Dieses von der Arbeitsgruppe BOILLOT entwickelte System war das erste System, das LD-LISC-Verhalten bei Raumtemperatur aufwies. Ein reversibles Schaltverhalten konnte an dieser Verbindung nicht nachgewiesen werden.

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, kann es bei Styrylverbindungen während Belichtungsexperimenten zu photochemischen Nebenreaktionen kommen. Daher stellen Azoverbindungen eine geeignete Alternative als photoschaltbare Liganden dar.

Mitarbeiter der Arbeitsgruppe um H. NISHIHARA synthetisierten einen homoleptischen Eisen(II)-Komplex mit drei photoschaltbaren Pyridyl-(Phenylazo)-benzimidazol-Liganden.^[95] Auch im Fall der Azoverbindungen stellt das *trans*-Isomer aufgrund der besseren π -Akzeptoreigenschaften den stärkeren Liganden im Vergleich zum *cis*-Isomer dar.

UV/Vis- und NMR-Spektroskopie an diesem System in Aceton zeigten, dass nur einer der drei Liganden durch Belichtung mit 365 nm in die *cis*-Konfiguration überführt werden konnte.

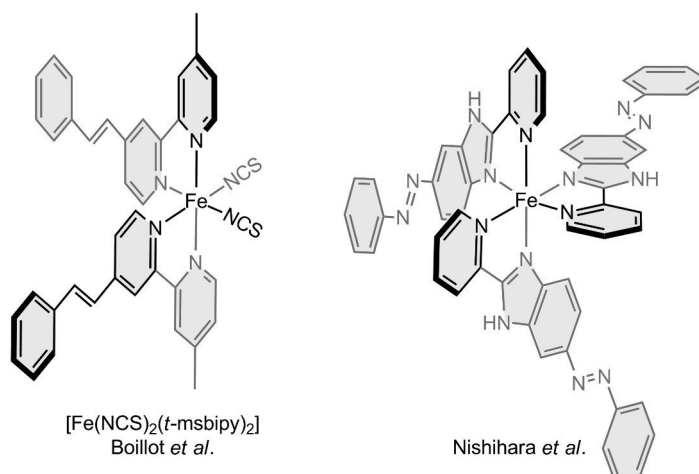


Abbildung 2.4.3: Literaturbekannte LD-LISC-Systeme.

Es wurden Evans-Messungen mit einem Überschuss an freiem Azoliganden durchgeführt, um eine Ligandendekoordination während der Belichtung zu verhindern. Diese ergaben, dass eine Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm nur eine geringe Zunahme des $\chi_M T$ -Wertes von $0.11 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ zur Folge hat. Diese Änderung ist zwar reversibel, jedoch nimmt die Schalteffektivität mit jedem Zyklus stetig weiter ab.

In den vorgestellten Arbeiten führten weder die Styryl- noch die Azoverbindungen zum gewünschten Erfolg, sodass KHUSNIYAROV *et al.* als photoschaltbare Einheit einen Diarylethen-funktionalisierten Phenanthrolin-Liganden einsetzten. Um die oktaedrische Koordinationsumgebung zu komplettieren und die Ladung des Eisen(II)-Zentrums auszugleichen, wurden zwei Dihydro-bis(pyrazolyl)borat-Liganden als Coliganden eingesetzt (Abb. 2.4.4).^[86]

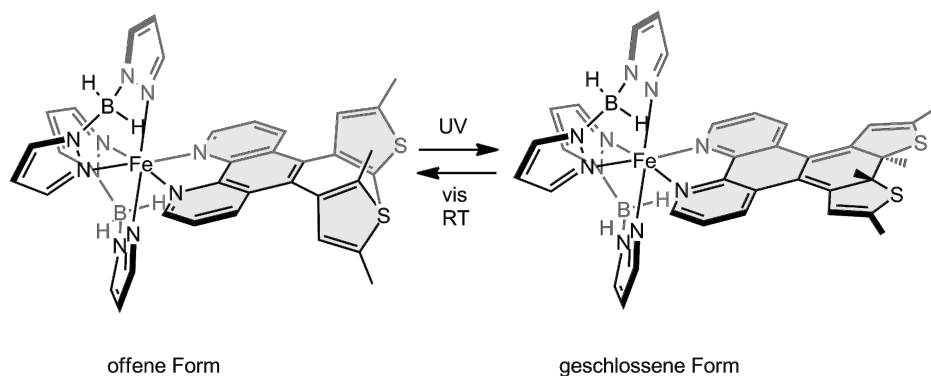


Abbildung 2.4.4: Photoisomerisierung des diarylethenfunktionalisierten phen-Liganden im Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen}^*)]$.

Die reversible Photoreaktion der Diarylethen-Liganden ist, wie zuvor in Kapitel 2.3 beschrieben, eine Ringschlussreaktion. Somit gibt es eine offene und eine geschlossene Form. Ähnlich wie bei den vorangegangenen Systemen spielt die π -Akzeptoreigenschaft und somit die Planarität des Liganden eine entscheidende Rolle.

Durch die photoinduzierte Ringschluss-Reaktion wird der funktionalisierte Phenanthrolin-Ligand planar. Dies führt zu einer deutlichen Vergrößerung des π -Elektronen-Systems, über das die erhaltene Elektronendichte des Metalls verteilt werden kann. Die daraus resultierende Verstärkung der π -Rückbindung führt zu einer größeren Aufspaltung der d-Orbitale und somit zu einer Verringerung des magnetischen Momentes des Eisen(II)-Ions. In EVANS-Experimenten in Acetonitril konnte gezeigt werden, dass das magnetische Moment der Probe von 5.45 zu 4.68 μ_B abnimmt. Die anschließende photoinduzierte Ringöffnung führt zu einer Zunahme um 0.25 μ_B . Der Nachteil an diesem System ist, dass die Belichtungsdauer mit 20 h für die erste Ringschluss-Reaktion, sowie die weiteren Belichtungen sehr lang sind und somit noch weiterer Optimierungsbedarf vorhanden ist.

In einer zeitgleich erschienenen Publikation konnten Mitarbeiter der Gruppe von H. OSHIO bei dieser Verbindung eine photoinduzierte Spinschaltung lediglich bei 173 K in Butyronitril feststellen.^[96] Jedoch zeigten KHUSNIYAROV *et al.*, dass es möglich ist, den Spinzustand dieser Verbindung bei Raumtemperatur in Acetonitril zu schalten. Darüber hinaus gelang es KHUSNIYAROV und FINK *et al.*, die reversible lichtinduzierte Spinschaltung des Komplexes im Festkörper mithilfe von Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS) und Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) nachzuweisen.^[3]

2.4.3 Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching (LD-CISSS)

Der jüngste der hier vorgestellten Effekt der lichtinduzierten Spincrossover-Phänomene in Lösung ist der Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching-Effekt (LD-CISSS). Anders als bei den vorangegangenen Effekten wurde dieser an Ni(II)-Porphyrin-Komplexen gezeigt.

Eine Isomerisierung einer photoschaltbaren (Phenylazo)-pyridin-Einheit führt zu einer zusätzlichen Koordination des Pyridindonoratoms und somit zu einer Änderung der Koordinationzahl des Nickel(II)-Ions von vier nach fünf. Der quadratisch-planare Komplex ist diamagnetisch. Nach der Isomerisierung des Liganden in die *cis*-Konfiguration ist das Metallzentrum quadratisch-pyramidal umgeben und der Komplex ist paramagnetisch.

Im Folgenden soll nun zunächst beschrieben werden, wie ein solches System entworfen wird. In ersten Experimenten wurden durch Titrationsexperimente die Assoziationskonstanten des $[\text{Ni}(\text{TPPF}_{20})]$ (TPPF_{20} = Tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin) für verschiedene Pyridinderivate bestimmt. Die Koordination der axialen Liganden wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie im Bereich der Soret-Banden des Porphyrins und mittels NMR-Spektroskopie durch den Shift der Pyrrolprotonen verfolgt. Je elektronenreicher der axiale Ligand ist, desto größere Assoziationskonstanten wurden bestimmt.^[97] Durch die Koordination des axialen Liganden erfolgte ein Spinwechsel von $S=0$ zu $S=1$.

Um die Photoschaltbarkeit des koordinationsinduzierten Spinwechsels zu realisieren, wurden die sogenannten photodissoziierbaren Liganden (pdLs) auf Basis von Azopyridinen synthetisiert.^[98] Diese sogenannten pdLs binden in der *trans*-Konfiguration und dekoordinieren aufgrund sterischer Abstoßung zum Porphyrinring in der *cis*-Konfiguration. Nachfolgende Studien zeigten, dass pdLs auf Basis von (Phenylazo)-pyridinen auch für die lichtgetriebene koordinations-induzierte Spinschaltung geeignet sind.^[99]

Anschließend musste die schaltbare Einheit kovalent an das Porphyringerüst gebunden werden, um das erste magnetisch bistabile System in homogener Lösung bei Raumtemperatur zu erhalten. Mittels DFT-Rechnungen wurde das zu synthetisierende Molekül ausgewählt. Bei diesen computergestützten Berechnungen wird im Wesentlichen auf zwei Parameter geachtet: Zum einen sollte der Nickel-Pyridin Abstand ungefähr 2.2 Å betragen und zum anderen muss das Pyridin senkrecht auf der äquatorialen Ebene stehen.^[100]

In dem erhaltenen Zielmolekül ist das Azopyridin, das die photoschaltbare Einheit

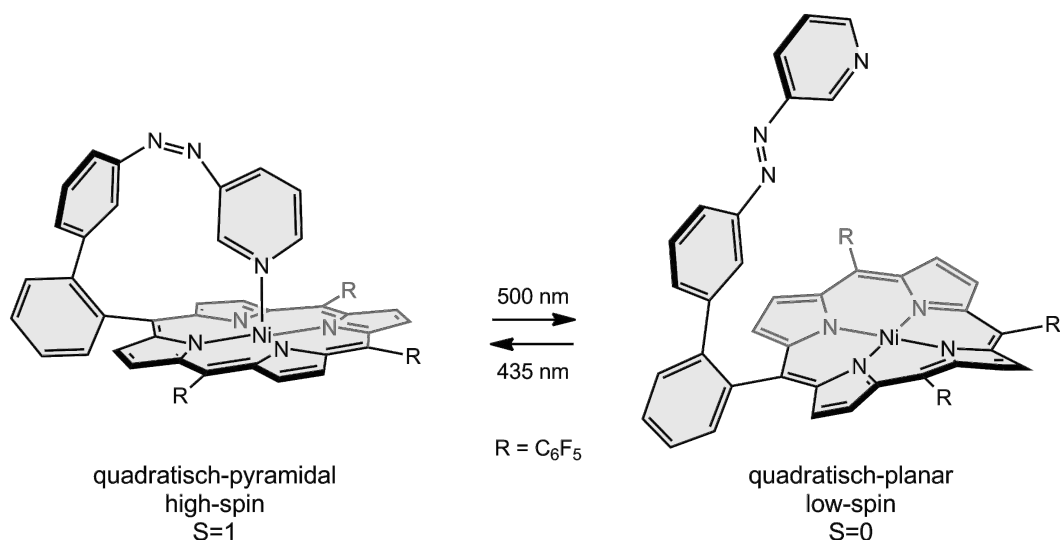


Abbildung 2.4.5: Photoisomerisierung des Record-Player-Moleküls.

darstellt, über einen Biphenyllinker in meso-Position an das Porphyrin-F₁₅ gebunden. In der *trans*-Konfiguration ist das Nickel(II)-Ion quadratisch-planar umgeben, sodass der Komplex diamagnetisch ist. Durch Belichtung der Verbindung mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 500 nm wird der Komplex in den Triplett-Zustand überführt, in dem das Pyridindonoratom zusätzlich an das Nickel(II)-Ion koordiniert. Das quadratisch-pyramidal umgebene Metallzentrum liegt nun im paramagnetischen high-spin-Zustand vor. Die Rückisomerisierung in den Ausgangszustand wird durch Belichtung mit 435 nm erreicht.

Wird die Nickel-Porphyrin-Ebene als Schallplatte bezeichnet, senkt sich das Azopyridin genau senkrecht auf das Zentrum der Schallplatte. Dieses als „Record-Player“ bezeichnete System ist das erste magnetisch bistabile System in homogener Lösung bei Raumtemperatur.^[71] Wie die Titrationsexperimente zeigten, besitzt ein elektronenreicherer axialer Ligand höhere Assoziationskonstanten. Durch die Verwendung einer 4-Methoxy-Pyridin-Schalteinheit konnten die Schalteigenschaften der Verbindung verbessert werden.^[72] Die exzellenten Schalteigenschaften und die nachgewiesene Bistabilität bei Raumtemperatur ermöglichen die Anwendung dieser Verbindung als MRT-Kontrastmittel. Dafür musste die Wasserlöslichkeit ungeladener Nickel(II)-Porphyrin-Komplexe durch die Einführung von dendritischen Glycerolresten in den meso-Positionen des Porphyrins hergestellt werden. Das Problem bestand darin, dass die elektronische Struktur des Porphyrins so gestaltet werden musste, dass Wasser nicht an das Metallzentrum koordiniert und somit den Spinwechsel induziert. Das glycerolfunktionalisierte Porphyrin ist in Wasser diamagnetisch und kann durch die Zugabe von Piperidin vollständig in die paramagnetische Spezies überführt werden.^[101]

Diese Arbeiten zeigen, dass der Einsatz der Record-Player-Moleküle als MRT-Kontrastmittel prinzipiell möglich ist, allerdings müssen die für die Isomerisierung benötigten Wellenlängen ins biooptische Fenster verschoben werden.

Des Weiteren ist es von großem Interesse, den genauen Mechanismus des Spinwechsels nach der Belichtung mit 500 nm zu verstehen.

2.4.4 Electron-Induced Excited-Spin-State-Trapping (ELIESST)

Die klassischen Spincrossover-Phänomene im Festkörper beruhen auf kooperativen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Molekülen. Der Grad der intermolekularen Kooperativität kann sehr gut über den Verlauf des Spinübergangs abgeschätzt werden: Je geringer die Kooperativität desto gradueller ist der Spinübergang.^[2]

Für eine möglichst hohe Datendichte auf geringem Platz ist das Spinschalten auf Einzelmolekülniveau von großem Interesse. Dieses Verhalten konnte mittels Rastertunnelmikroskopie an der Spincrossover-Verbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ (Abb. 2.4.1) erstmals gezeigt werden.^[89]

Es ist möglich, diese Eisen-Komplexe unter Erhalt der SCO-/ LIESST-Eigenschaften zu sublimieren.^[34] Wird die Verbindung auf einem Au(111)-Substrat sublimiert, ist es möglich, bei 5 K mit der STM-Spitze einen Strompuls von 3 V zu injizieren. In der unmittelbaren Umgebung des Injektionsortes erscheint ein Molekül, das um 2 bis 4 Å an Höhe zugenommen hat, welches dem high-spin-Zustand des Komplexes zugeordnet werden kann. Nun kann die STM-Spitze direkt über dem angeregten Molekül positioniert werden. Das Anlegen einer Spannung von 1.6 V auf das angeregte Metallzentrum führt zu einer Umwandlung in den Ausgangszustand.

Im Falle des „Electron-Induced Excited-Spin-State-Trapping“ Effektes (ELIESST) wird der Spinübergang durch eine Strominjektion induziert. Dieses war das erste Beispiel für das reversible Schalten des magnetischen Momentes einzelner Moleküle in einer Doppellage auf einer Goldoberfläche. Während dieser Experimente im Rastertunnelmikroskop wurde in der ersten Molekülschicht, die im direkten Kontakt mit der Goldoberfläche steht, kein Spincrossover beobachtet. Daher wurde angenommen, dass es zu einer Art Wechselwirkung zwischen dem Komplex und der Goldoberfläche kommt. Die erste Schicht von Molekülen dient als Isolator, sodass der strominduzierte Spinübergang in der zweiten Schicht beobachtet wird. Um eine Wechselwirkung jeglicher Art zwischen Komplexmolekül und Oberfläche zu unterdrücken, wurde in weiterführenden Arbeiten „highly-oriented pyrolytic graphite“ (HOPG) als Substrat verwendet. Durch

die Abscheidung des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phen})]$ -Komplexes auf HOPG gelang es sowohl den thermischen als auch den lichtinduzierten Spinzustandswechsel in Submonolagen nachzuweisen.^[102]

Neben den, in diesem Kapitel vorgestellten, Mechanismen zur Spinschaltung wurden noch eine Reihe von anderen Effekten entdeckt, die für die Erstellung dieser Arbeit jedoch nicht relevant waren. Bei diesen handelt es sich um die folgenden Effekte: HAXIESST (Hard-X-Ray-Induced)^[103], SOXIESST (Soft-X-Ray-Induced)^[104], NIESST (Nuclear-Decay-Induced)^[105], VUVIESST (Vacuum-UV-Light-Induced)^[106] und LD-LIVT (Ligand-Driven Light-Induced Valence Tautomerism)^[107].

2.5 Mögliche Anwendungsgebiete von Spincrossover-Verbindungen

Die Ansprüche an neue Materialien für Anwendungen jeglicher Art werden immer größer. Da die Bauteile immer kleiner werden, muss das System im Nanomaßstab funktionieren. Der Effekt muss deutlich erkennbar und schnell sein. Zusätzlich darf das System bei der Betriebstemperatur, in der Regel Raumtemperatur, keine Ermüdungserscheinungen aufweisen. Neue Funktionsmaterialien bestehen meistens aus mehreren Schichten, von denen eine die Funktionsschicht darstellt. Das heißt, dass es möglich sein muss, die neuen Materialien unter Erhalt der Eigenschaften auf unterschiedlichen Oberflächen zu deponieren.

Spincrossover-Verbindungen können durch unterschiedliche Techniken wie Langmuir-Blodgett-Filme^[108,109], in Polymermatrices^[93,110] eingebettet, Sublimation^[34,89,106,111] oder durch unterschiedliche Lithographiemethoden^[112,113] auf verschiedene Oberflächen gebracht werden. Da es sich beim Spinübergang um einen elektronischen Prozess handelt, verläuft dieser sehr schnell. Ein weiterer Vorteil von Spincrossover-Verbindungen ist, dass die Eigenschaften durch unterschiedliche Koordinationsumgebung bzw. unterschiedlichen Kooperativitätsgrad vielseitig verändert werden können. Daher können für diese Spincrossover-Moleküle unterschiedliche Anwendungen in Betracht gezogen werden:^[1,18,114–117]

- Molekulare Schalter
- Datenspeicher
- Displays
- Sensortechnik

Ein Schalter zeichnet sich im Wesentlichen dadurch aus, dass er in zwei Zuständen (An und Aus) stabil ist. Im Fall von Spincrossover-Verbindungen kann diese Bistabilität auf zwei unterschiedlichen Wegen für die Anwendung interessant sein. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, erfolgt der Spinübergang mit einer Farbänderung. Im low-spin-Zustand ist die Absorption im sichtbaren Bereich viel größer als im high-spin-Zustand. Zusätzlich zu diesem optischen Signal erfolgt beim Spinübergang eines Eisen(II)-Ions im oktaedrischen Ligandenfeld eine Änderung des Magnetismus von einem diamagnetischen in einen paramagnetischen Zustand.

Für die Anwendung als Datenspeichermedien oder in Displays muss unter den Spincrossover-Molekülen eine so hohe Kooperativität herrschen, dass es zur Ausbildung einer Hysterese kommt, da solche Systeme bei gewissen Temperaturen magnetisch bistabil sind (Vgl. Kapitel 2.2.2). Des Weiteren sollte der Hysteresebereich möglichst breit und um Raumtemperatur zentriert sein. Es gibt zwar auch mononukleare Übergangsmetallkomplexe, die den benötigten Kooperativitätsgrad besitzen^[20], jedoch sind in diesem Zusammenhang Koordinationspolymere mit mehreren SCO-Zentren häufiger Gegenstand der aktuellen Forschung.^[1,18,114–116]

Die intermolekulare Kooperativität wird stark durch eingeschlossene Solvensmoleküle beeinflusst.^[2] Daher könnten 3D-Koordinationspolymere, die in der Lage sind, unterschiedliche Gastmoleküle in ihrer Porenstruktur aufzunehmen und gezielt wieder abzugeben, für die Sensortechnik interessant sein.^[118–120]

Für die Anwendung geeignete Spincrossover-Verbindungen zu finden, stellt nicht nur für Chemiker, sondern auch für Physiker, Materialwissenschaftler und viele weitere Forscher eine große Herausforderung dar.^[18,116] Es wurde z. B. beobachtet, dass im Fall eines 1D-Koordinationspolymers bei der Verkleinerung der Nanopartikel von 10 nm auf 3-4 nm die Hysterese-Eigenschaft verloren geht.^[114] Probleme solcher Art tauchen in vielen Bereichen auf und machen die Spincrossover-Forschung für viele Arbeitsgruppen so interessant.

Das ultimative Ziel, das auch in dieser Arbeit verfolgt wurde, ist, das Schalten des Spinzustands auf Einzelmolekülniveau zu erreichen.

3 Aufgabenstellung

Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt gibt es kein Eisen(II)-haltiges Spinrossover-System, das bei Raumtemperatur in Lösung mittels Licht zwischen dem diamagnetischen low-spin-Zustand und dem paramagnetischen high-spin-Zustand vollständig reversibel hin- und hergeschaltet werden kann.

Daher war es Ziel der vorliegenden Arbeit, mithilfe neuer photoschaltbarer Azoliganden auf Basis des 2,2'-Bipyridins ein solches System zu synthetisieren. Für das Verfolgen dieses Ziels eignet sich neben dem LD-LISC-Effekt auch der LD-CISSL-Effekt. Im Gegensatz zum LD-CISSL-Effekt erfolgt während des durch den LD-LISC-Effekt induzierten Spinübergangs kein Bindungsbruch, sodass sich in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich auf die Realisierung des LD-LISC-Effektes an neuen Eisen(II)-Spinrossover-Komplexen fokussiert wurde.

Dazu sollten zunächst die photoinduzierten Isomerisierungseigenschaften der neuen Phenylazobipyridin-Liganden untersucht und im Anschluss deren Eignung als photoschaltbare Liganden in einem LD-LISC-Komplex analysiert werden. Als Stammsystem für das LD-LISC-Design diente die bekannte Spinrossover-Verbindung $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$. (Abb. 3.0.1, links).^[9]

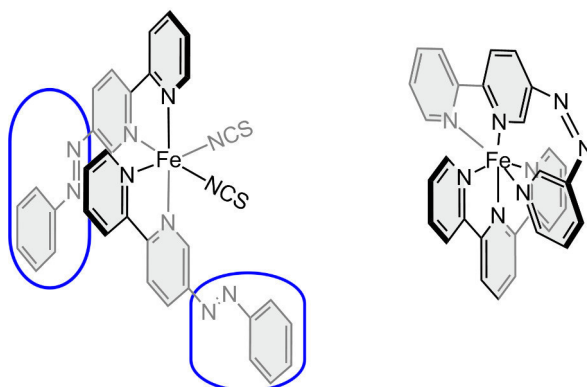


Abbildung 3.0.1: Zielverbindung zur Realisierung des LD-LISC-Effektes (links), Zielverbindung zur Realisierung des LD-CISSL-Effektes (rechts).

Neben einer neuen LD-LISC-Verbindung wurde ebenfalls der LD-CISSL-Ansatz mit

Eisen(II)-Komplexen verfolgt. Da der LD-CISSS-Effekt bislang ausschließlich an Nickel(II)-Porphyrin-Komplexen gezeigt werden konnte, sollte mit einem heteroleptischen Komplexdesign der LD-CISSS-Effekt an Eisen(II)-Verbindungen realisiert werden. Zunächst sollte eine vorgeschlagene Syntheseroute^[121] des Liganden nachvollzogen bzw. weiterentwickelt und im Anschluss das Koordinationsverhalten dieses Liganden analysiert werden. Der photoschaltbare Ligand „azoterpy“ (azoterpy=5'-(Pyridin-3-yl)diazenyl)-2,2'-Bipyridin) sollte zwischen einer κ^2 - und einer κ^3 -Koordination hin- und hergeschaltet werden und somit einen Spinübergang induzieren (Abb. 3.0.1, rechts).

Neben der Spinschaltung in Lösung sollte darüber hinaus der Einfluss der Phenylazo-Einheit auf die Spincrossover-Eigenschaften im Festkörper untersucht werden. Dazu sollten $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe mit den neuen Phenylazobipyridin-Liganden synthetisiert und deren magnetisches Verhalten im Festkörper, KBr-Pressling und im sublimierten Film analysiert werden. Des Weiteren sollte der Einfluss der Phenylazo-Einheit auf die kooperativen intermolekularen Wechselwirkungen untersucht werden (Abb. 3.0.2, rechts).

Diese $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe können unter Erhalt ihrer Spincrossover-Eigenschaften auf unterschiedlichen Oberflächen deponiert werden. Neben einer Deposition über die Gasphase auf unterschiedlichen Oberflächen kann die Fixierung solcher Verbindungen auch nasschemisch über die Bildung von Self-Assembled-Monolayers (SAMs) erfolgen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit bzw. als Projekt in betreuten Bachelorarbeiten sollten neue Spincrossover-Komplexe für die Oberflächenfixierung synthetisiert werden (Abb. 3.0.2, rechts).

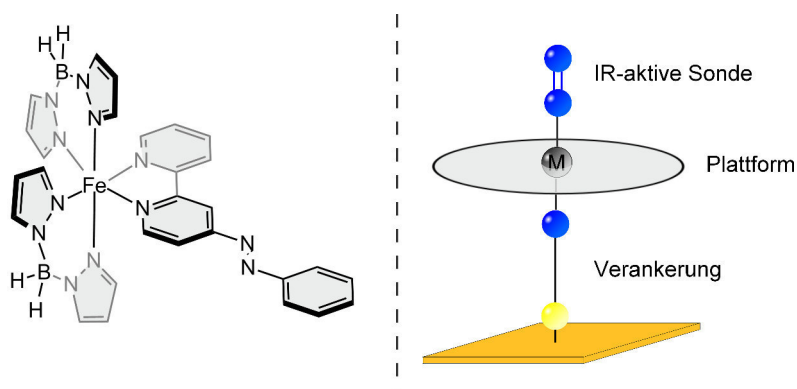


Abbildung 3.0.2: Zielverbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (links), Zieldesign für die Fixierung eines Spincrossover-Komplexes auf einer Goldoberfläche (rechts).

4 Durchführung und Diskussion

Die Realisierung der Spinschaltung auf Einzelmolekülniveau mit Spincrossover-Komplexen kann nur erreicht werden, indem die einzelnen Moleküle aus dem Molekülverbund herausgelöst werden, um jegliche intermolekulare Kooperativität zu verhindern.

Wie in Kapitel 2.4 gezeigt, sind für das reversible Schalten des magnetischen Momentes eines Übergangsmetallkomplexes bei Raumtemperatur in Lösung zwei Mechanismen geeignet, zum einen der Ligand-Driven Light-Induced Spin Change-Effekt (LD-LISC) und zum anderen der Light-Driven Coordination-Induced Spin State Switching-Effekt (LD-CISSS). Je größer der Unterschied zwischen den beiden stabilen Zuständen des Systems, desto besser ist das System für eine mögliche Anwendung geeignet. Der LD-CISSS-Effekt konnte bislang nur an Nickel(II)-Systemen gezeigt werden^[71,72,101], wohingegen LD-LISC-Systeme ein Eisen(II/III)-Zentrum enthalten.^[86,88,95] Die größere Änderung des magnetischen Momentes besitzen also die LD-LISC-Systeme, da die Differenz des Gesamtspinmomentes ΔS 2 beträgt. Des Weiteren kommt es im Laufe des LD-LISC-Effektes nicht, wie im Falle des LD-CISSS-Effektes, zu einem Bindungsbruch während der Photoisomerisierung des schaltbaren Liganden.

Daher war es Ziel dieser Arbeit, ein neues LD-LISC-Design mit einem Eisen(II)-Metallzentrum in oktaedrischer Koordinationsumgebung zu entwickeln.

Für die Konstruktion eines LD-LISC-Systems muss das durch die sechs Liganden erzeugte Ligandenfeld exakt so eingestellt werden, dass die Spinübergangstemperatur $T_{1/2} (trans)$ des Komplexes mit dem koordinierten *trans*-Liganden nahe Raumtemperatur bzw. um 5-10 K darüber liegt. Eine photoinduzierte Isomerisierung des Azoliganden würde das Ligandenfeld schwächen und aus dieser Schwächung resultiert ein Spinübergang. In Abb. 4.0.1 zeigt die dunkelgraue Fläche den Spinübergangstemperaturbereich an, in dem eine Isomerisierung des *trans*-Liganden in die *cis*-Konfiguration zu einem Spincrossover führen würde.

Das durch die Liganden erzeugte Ligandenfeld darf weder zu schwach noch zu stark sein, da für derartige Systeme eine photoinduzierte Isomerisierung des Azoliganden keinen Einfluss auf das magnetische Moment des Eisen(II)-Zentrums besitzen würde. Aus

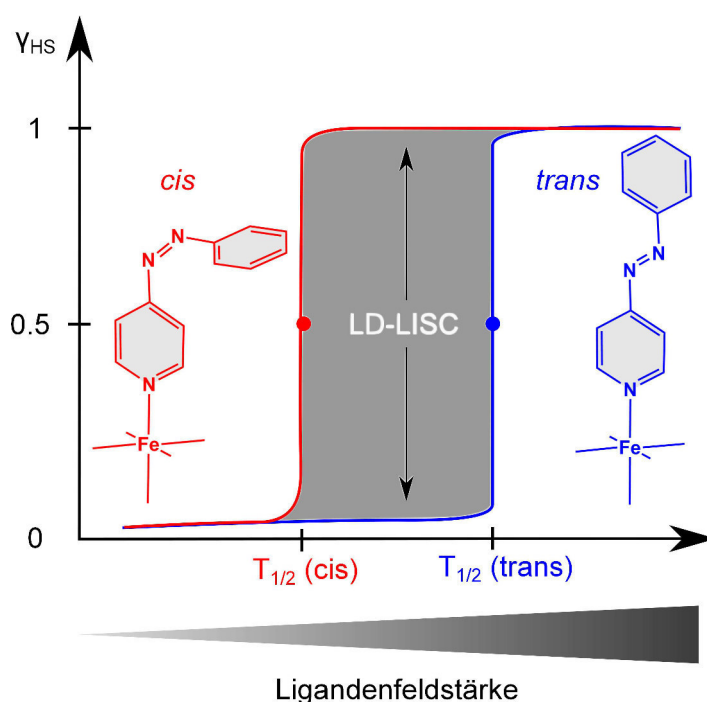


Abbildung 4.0.1: Schematische Darstellung für die Synthese einer LD-LISC-Verbindung.

diesem Grund wurde für die Synthese eines neuen LD-LISC-Komplexes eine bekannte Spincrossover-Verbindung als Stammsystem gesucht, deren Spinübergangstemperatur im Bereich von 200-300 K liegt.

Die bekanntesten und am besten untersuchten Spincrossover-Komplexe sind der $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{phen})_2]$ - und der $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ -Komplex.^[2] Der Phenanthrolin-Komplex besitzt eine Spinübergangstemperatur im Bereich von 176 K und der Spinübergang des Bipyridin-Komplexes ist um 212 K zentriert.^[7,9,16] Infolgedessen ist der Bipyridin-Komplex besser als Stammverbindung geeignet als der Phenanthrolin-Komplex. Zusätzlich kann das 2,2'-Bipyridin leichter als der Phenanthrolin-Ligand mit einer Azo-Einheit funktionalisiert werden. BOILLOT *et al.* konnten zeigen, dass durch die Einführung eines Methylrestes in 4-Position und eines Styrylrestes in 4'-Position in das 2,2'-Bipyridin die Spinübergangstemperatur des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{trans-msbpy})_2]$ -Komplexes ($t\text{-msbpy}$ = 4-Methyl-4'-(Styryl)-2,2'-Bipyridin) auf 264 K bzw. 380 K für zwei unterschiedliche Polymorphe erhöht wird.^[94]

Im *Sonderforschungsbereich 677* - „Funktion durch Schalten“ werden zum Großteil Azoverbindungen als photoschaltbare Moleküle eingesetzt, da diese im Vergleich zu den Styrylverbindungen keine photochemischen Nebenreaktionen während der Photoisomerisierung eingehen können.^[57,73,74]

Zunächst sollten neue Spincrossover-Komplexe mit den photoschaltbaren Phenylazo-funktionalisierten 2,2'-Bipyridinliganden synthetisiert und diese auf LD-LISC-Verhalten in Lösung bei Raumtemperatur untersucht werden. Die erste Zielverbindung war das 5-Phenylazo-2,2'-Bipyridin (**1**). Dieser photoschaltbare Ligand wurde von A. BANNWARTH erstmals im Rahmen seiner Promotion über eine neunstufige Synthese ausgehend von 2-Acetylpyridin synthetisiert.^[122–124]

Da die neunstufige Syntheseroute sehr zeitaufwendig war und für die anstehenden Untersuchungen mehrere unterschiedliche Komplexe synthetisiert werden sollten, musste eine neue Syntheseroute entwickelt werden, die im folgenden Kapitel vorgestellt wird. Nach der Analyse des photoschaltbaren Verhaltens der Azobipyridin-Liganden werden die Komplexsynthesen vorgestellt. Die eingeführte Phenylazo-Einheit sollte das Spincrossover-Verhalten im Festkörper stark verändern, sodass dieser Einfluss mittels unterschiedlicher Spektroskopiemethoden analysiert wurde, bevor die Komplexe auf ihre LD-LISC-Eigenschaften in Lösung und in PMMA-Matrices hin untersucht wurden.

4.1 Ligandensysteme auf Basis des 2,2'-Bipyridins

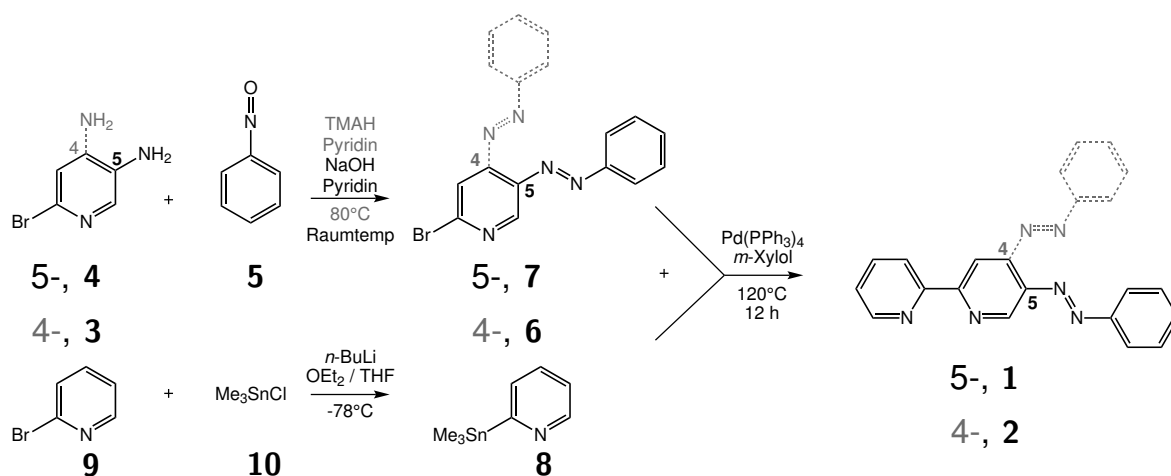


Abbildung 4.1.1: Syntheseübersicht der Phenylazo-Bipyridin-Liganden.

Die neu entwickelte Syntheseroute besteht aus einer dreistufigen konvergenten Synthese, durch die es möglich war, sowohl den Liganden 5-Phenylazo-2,2'-Bipyridin (**1**) als auch das 4-Phenylazo-2,2'-Bipyridin (**2**) zu synthetisieren (Abb. 4.1.1). In 4-Position des 2,2'-Bipyridingerüsts sollte die Phenylazo-Einheit einen noch größeren Effekt auf die Ligandenfeldstärke besitzen, da diese in Konjugation mit dem aromatischen System des Bipyridin-Liganden steht. Somit kann die vom Metallzentrum abgegebene Elektronendichte zusätzlich über die Phenylazo-Einheit und folglich über einen größeren Bereich verteilt werden.

Unter Berücksichtigung dieser Strategie wurde im ersten Syntheseschritt das 2-Bromo-4/5-Amino-pyridin (**3,4**) in einer MILLS-Reaktion^[54,125] mit Nitrosobenzol (**5**) zu 2-Brom-4/5-(Phenylazo)pyridin (**6,7**) umgesetzt.^[125] Die Reaktionsbedingungen für die Synthese der beiden verschiedenen Bipyridinvorstufen, 2-Brom-4/5-(Phenylazo)pyridin, unterschieden sich in der Wahl der Base und der Reaktionstemperatur. Bei der Synthese des 2-Brom-4-(Phenylazo)pyridins (**6**) wurde eine 25-% wässrige Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung (TMAH) als Base eingesetzt. Das in Pyridin gelöste Nitrosobenzol (**5**) wurde bei 80°C zu einer Lösung aus Amino-komponente und Base in Pyridin langsam hinzugegeben und sechs Stunden bei 80°C gerührt. Für die Synthese des 2-Brom-5-(Phenylazo)pyridins (**7**) wurden die Edukte zusammen in einem Rundkolben eingewogen und in Pyridin gelöst. Nach der Zugabe von einem Äquivalent Natriumhydroxid, gelöst in wenig Wasser, wurde der Ansatz über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden beide 2-Brom-(Phenylazo-)pyridine (**6,7**) säulenchromatographisch gereinigt.

Das andere Kupplungsreagenz für die bevorstehende STILLE-Kupplung^[126,127] stellt das 2-(Trimethylstannyl)pyridin (**8**) dar, welches aus einer Stannylierungsreaktion zwischen 2-Brompyridin (**9**) und Trimethylzinnchlorid (**10**) erhalten wird.^[128] Bei -78°C wird das in Tetrahydrofuran gelöste Trimethylzinnchlorid (**10**) zu einer Lösung des 2-Brompyridins (**9**) in Diethylether hinzugegeben. Nach beendeter Zugabe wird das Kältebad entfernt und gewartet, bis die Lösung sich auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem die Lösung eine gelbe Farbe angenommen hat, wird die Reaktion mit einer wässr. Ammoniumchlorid-Lösung gequenchet. Das Produkt wird durch Destillation unter Niedrigdruck aufgereinigt.

Im Laufe der dritten Synthesestufe reagieren die beiden Kupplungskomponenten 2-Brom-4/5-(Phenylazo)pyridin (**6,7**) und 2-(Trimethylstannyl)pyridin (**8**) unter Anwesenheit eines Palladium-Katalysators in einer STILLE-Kupplung^[126,128] zum 4/5-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**1,2**) (s. Abb. 4.1.1). Dafür wird die Bromkomponente zunächst in *m*-Xylol gelöst und für eine Stunde Stickstoff durch die Lösung geleitet, um Sauerstoff aus der Reaktionslösung zu entfernen. Nach der Zugabe des Palladium-Katalysators im N₂-Gegenstrom wird die Lösung für 30 Minuten unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Danach wird der Suspension das 2-(Trimethylstannyl)pyridin (**8**) hinzugegeben und für zwölf Stunden unter Rückfluss in einer N₂-Atmosphäre erhitzt. Nach abgeschlossener Reaktion wird die Lösung in eine Natriumhydroxid-Lösung gegeben und nach Extraktion der wässrigen Phase das Lösungsmittel der organischen Extrakte entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und die Zielverbindungen **1** und **2** als orangefarbene Feststoffe erhalten.

Im Rahmen einer Bachelorarbeit wurden von Barbara MALAWKO die in 4'-Position des 2,2'-Bipyridins methylierten Analoga dieser Liganden synthetisiert und das Koordinationsverhalten untersucht.^[129] Die Synthese der 4'-Methyl-4/5-(Phenylazo)pyridine (**11,12**) verlief unter denselben Bedingungen wie in Abb. 4.1.1 gezeigt. Als Ausgangsverbindung für die Stannylierungsreaktion diente das 2-Brom-4-Methyl-Pyridin. Die 4'-Methyl-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridine (**11,12**) wurden zum einen synthetisiert, um diese mit den von BOILLOT *et al.*^[94] synthetisierten Styryl-Bipyridin-Komplexen zu vergleichen und zum anderen, um den Einfluss der Methylgruppe auf die Ligandenfeldstärke des 2,2'-Bipyridingerüsts zu untersuchen.

Wie noch in Kapitel 4.4 beschrieben wird, war es von essentieller Bedeutung, die Löslichkeit der neuen Spincrossover-Komplexe zu steigern. Da diese Steigerung der Löslichkeit nicht allein durch den Einsatz unterschiedlicher Coliganden gewährleistet werden konnte, musste das 2,2'-Bipyridin-Grundgerüst weiter funktionalisiert werden. Je größer intermolekulare anziehende Wechselwirkung, wie z. B. π - π -stacking, ausge-

prägt sind, desto geringer ist die Löslichkeit eines organischen Feststoffes in diversen Lösungsmitteln. Daher mussten derartige Wechselwirkungen unterdrückt werden und infolgedessen wurde ein aromatisches Wasserstoffatom am 2,2-Bipyridin-Grundgerüst gegen eine *tert*-Butylgruppe ersetzt. Somit musste die Zinnorganyl-Komponente für die STILLE-Kupplung eine *tert*-Butylgruppe enthalten.

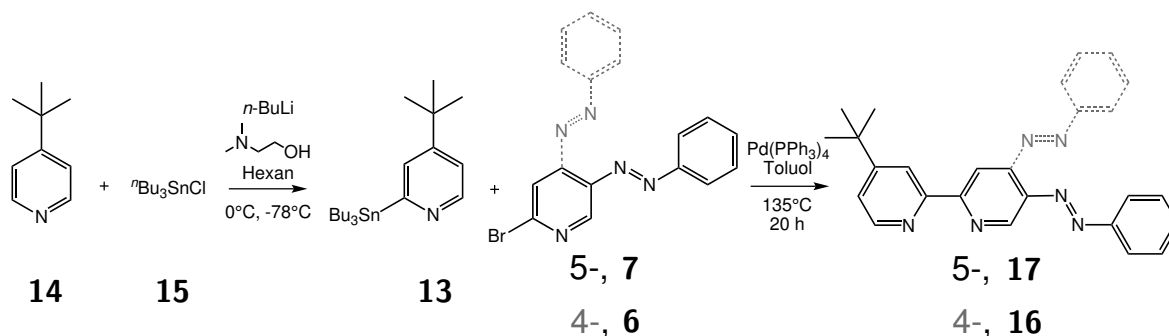


Abbildung 4.1.2: Syntheseübersicht der 4'-*t*Bu-Phenylazo-Bipyridin-Liganden.

Zunächst wird bei der Synthese des 2-(Tributylstannyl)pyridins (**13**) *N,N'*-Diethanolamin in *n*-Hexan mit *n*-Butyllithium bei 0°C versetzt. Nach 20 Minuten wird das 4-(*tert*-Butyl)pyridin (**14**) der Lösung hinzugegeben und für eine Stunde bei 0°C gerührt. Im Anschluss wird die Lösung auf -78°C gekühlt, das Tri-*n*-Butylzinnchlorid (**15**) hinzugegeben und das Kältebad entfernt. Nach Aufwärmen der Lösung auf Raumtemperatur und späterem Quenchen der Reaktion mit wässr. Ammoniumchlorid-Lösung wurde nach der Aufarbeitung das Produkt mit $\text{Sn}(^n\text{Bu})_4$ als Verunreinigung erhalten.^[130]

Für die STILLE-Kupplungs-Reaktion wird erneut der $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ -Komplex als Katalysator eingesetzt. Des Weiteren erhöht sich sowohl die Reaktionsdauer auf 24 Stunden als auch die Temperatur auf 135°C. Als Lösungsmittel dient Toluol.^[131] Nach zweimaliger säulenchromatographischer Aufreinigung konnten beide Zielverbindungen (**16,17**) erhalten werden.

Der einzige Nachteil dieser neu entwickelten Syntheseroute ist, dass es sich bei den eingesetzten Zinnverbindungen um stark toxische Chemikalien handelt. Daher wäre der Einsatz von weniger toxischen Kupplungsreagenzien, wie zum Beispiel Borsäureestern, in einer SUZUKI- bzw. SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion^[132] oder Zinkorganyle^[133], in einer NEGISHI-Kreuzkupplungsreaktion, denkbar.^[134]

Für die SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplungsreaktion ist die 2-(Pyridinyl)borsäure allerdings nicht geeignet, da sich diese in Anwesenheit protischer Lösungsmittel in Pyridin und Borsäure zersetzt. Daher müssten für diese Syntheseroute Borsäureester verwendet werden.^[135]

4.1.1 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels der UV/Vis-Spektroskopie

Die photoinduzierte Isomerisierung der Azoverbindungen ist stark vom verwendeten Lösungsmittel abhängig.^[57] Bei protischen Lösungsmitteln besteht die Gefahr, dass während der Belichtung die Pyridine protoniert werden und dieses eine Isomerisierung verhindert. Durch eine Belichtung in chlorierten Lösungsmitteln könnten Chlornadikale freigesetzt werden^[136], die unerwünschte Nebenreaktionen auslösen würden. Daher wurden Acetonitril und Toluol als Lösungsmittel ausgesucht, um das photoinduzierte Isomerisierungsverhalten der Phenylazobipyridine zu untersuchen.

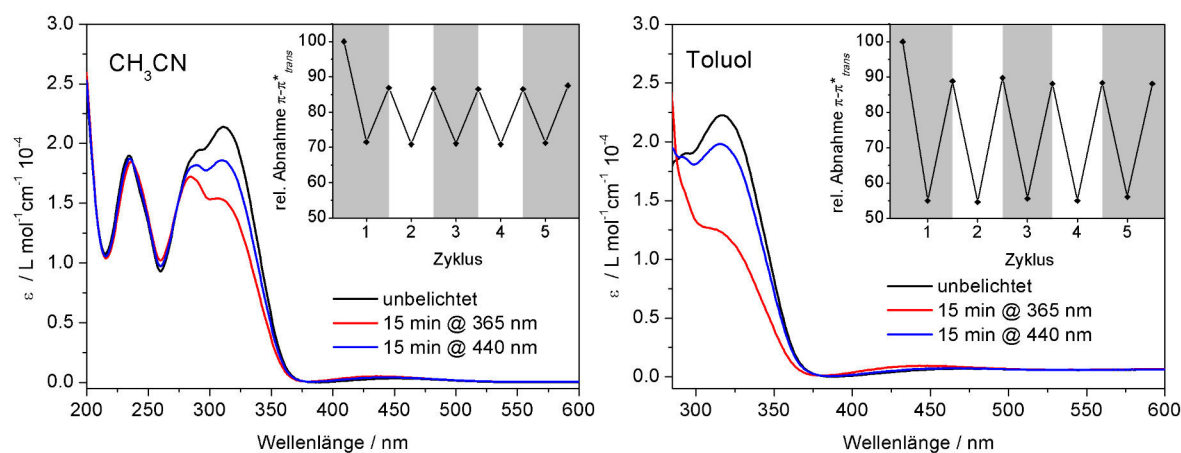


Abbildung 4.1.3: Schaltexperiment des 4-Phenylazobipyridins (**2**) in Acetonitril (links) und Toluol (rechts).

Für die UV/Vis-Experimente des 4-Phenylazobipyridins (**2**) wurden 25 mL einer $3.26 \cdot 10^{-5}$ M CH_3CN -Lösung hergestellt bzw. eine $2.12 \cdot 10^{-5}$ M Toluol-Lsg. hergestellt. Das UV/Vis-Spektrum des 4-Phenylazobipyridins (**2**) zeigt den charakteristischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 311 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $21400 L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Acetonitril und 317 nm ($\epsilon = 22300 L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in Toluol. Durch eine 15-minütige Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm isomerisiert der Ligand in die *cis*-Konfiguration, sodass im Spektrum der symmetrieverbotene $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 435 nm ($\epsilon = 503 L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in Acetonitril und 443 nm ($\epsilon = 939 L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in Toluol schwach sichtbar wird (Abb. 4.1.3). Eine Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm führt zur Rückisomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration, die in beiden Lösungsmitteln nicht vollständig abläuft.

Im Zyklusplot der beiden Experimente (Abb. 4.1.3), bei denen die relative Abnahme des Maximums des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des *trans*-Isomers gegen die Zykluszahl aufgetragen

ist, ist zu erkennen, dass in Toluol 15 % mehr *cis*-Isomer generiert werden kann als in Acetonitril. Nach einem Ausbeuteverlust an *trans*-Isomer nach der ersten Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm verlaufen die weiteren Isomerisierungsvorgänge ohne Ermüdung.

Die UV/Vis-Schaltexperimente am 5-Phenylazobipyridin (**1**) wurden mit einer $2.83 \cdot 10^{-5}$ M Acetonitril- und einer $2.78 \cdot 10^{-5}$ M-Toluol-Lösung durchgeführt. Wie im vorangegangenen Experiment wurden die Proben für jeweils 15 Minuten abwechselnd mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm und 440 nm belichtet und im Anschluss vermessen. Gezeigt sind die Spektren des ersten Belichtungszyklus und die prozentuale Abnahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Maximums im Laufe von fünf Belichtungszyklen (Abb. 4.1.4).

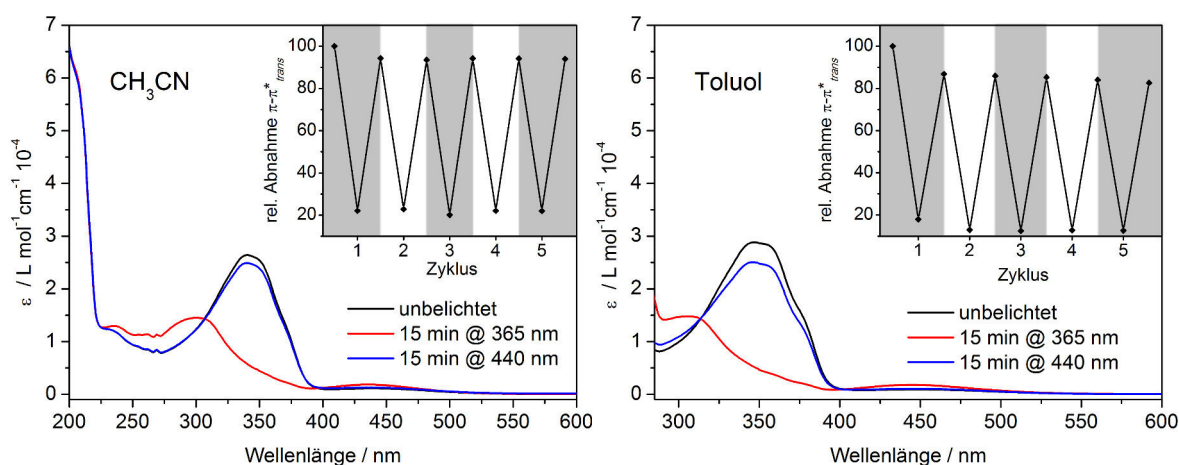


Abbildung 4.1.4: Schaltexperiment des 5-Phenylazobipyridins (**1**) in Acetonitril (links) und Toluol (rechts).

Das Maximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs für das 5-Phenylazobipyridin (**1**) liegt bei 340 nm in Acetonitril mit einem Extinktionskoeffizienten von $26400 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und 347 nm in Toluol ($\epsilon = 28800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Eine 15-minütige Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einer deutlichen Abnahme der Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des *trans*-Isomers und einer Zunahme der Absorptionsbande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des *cis*-Isomers bei 434 nm ($\epsilon = 1840 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in Acetonitril und bei 443 nm ($\epsilon = 1780 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) in Toluol. Die Rückisomerisierung des 5-Phenylazobipyridin wird durch Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 440 nm induziert, verläuft aber nicht vollständig. In Acetonitril wird zwar weniger *cis*-Isomer generiert als in Toluol, dafür wird aber aus dem *cis*-Isomer bis zu 94 % wieder das *trans*-Isomer erhalten. Nach einem anfänglichen Verlust an *trans*-Isomer verläuft für das 5-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**1**) die Isomerisierung über fünf Zyklen ohne Ermüdung.

Nach der Analyse des Schaltverhaltens der Phenylazobipyridine wurden deren *tert*-Butyl-funktionalisierten Analoga untersucht. Die *tert*-Butylgruppe wurde eingeführt, um die Löslichkeit der untersuchten Komplexe zu erhöhen. Hierzu wurde vom 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin (**16**) eine $1.88 \cdot 10^{-5}$ M Acetonitril-Lösung und eine $1.83 \cdot 10^{-5}$ M Toluol-Lösung hergestellt und diese über fünf Schaltzyklen vermessen (Abb. 4.1.5).

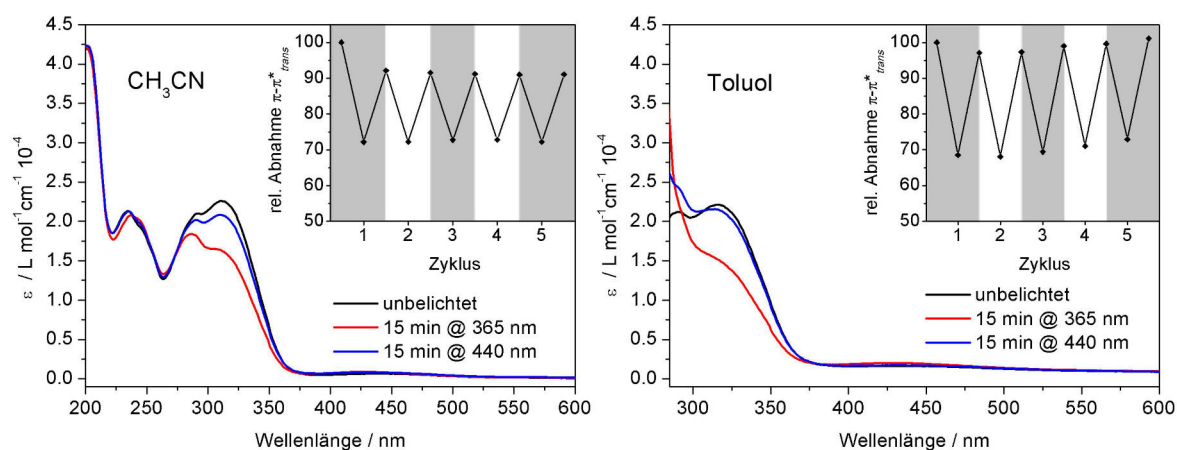


Abbildung 4.1.5: Schaltexperiment des 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridins (**16**) in Acetonitril (links) und Toluol (rechts).

Durch das Einführen der *tert*-Butylgruppe an das 4-Phenylazobipyridin (**2**) ändert sich die Lage des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs nicht. Dieser liegt bei 311 nm und ist mit einem Extinktionskoeffizienten von $22600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Acetonitril die intensivste Bande im UV/Vis-Spektrum. In Toluol liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 316 nm. Die photoinduzierte Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration verläuft zu knapp 30 % in Acetonitril und geringfügig besser in Toluol. Das Einstrahlen in die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 422 nm in Acetonitril induziert die Rückisomerisierung in die *trans*-Konfiguration, deren Ausbeute um 7 % größer ist als für das 4-Phenylazobipyridin (**2**). Die *tert*-Butylgruppe verringert den erhaltenen *cis*-Isomerenanteil deutlich. Das System ist nach einem anfänglichen Verlust über die fünf Schaltzyklen stabil.

Die *tert*-Butylgruppe in 4'-Position beeinflusst die Schalteigenschaften des 4-Phenylazobipyridins, sodass ein ähnlicher Einfluss auch für das 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipyridin (**17**) erwartet wird. Daher wurden 25 mL einer $3.06 \cdot 10^{-5}$ M Acetonitril-Lösung und eine $2.95 \cdot 10^{-5}$ M Toluol-Lösung hergestellt und UV/Vis-Spektren über fünf Belichtungszyklen, jeweils 15 Minuten bei 365 nm und bei 440 nm, vermessen (Abb. 4.1.6).

In Abb. 4.1.6 sind die UV/Vis-Spektren des 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipyridin (**17**) in Acetonitril und Toluol gezeigt. Die Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs liegt bei 342 nm

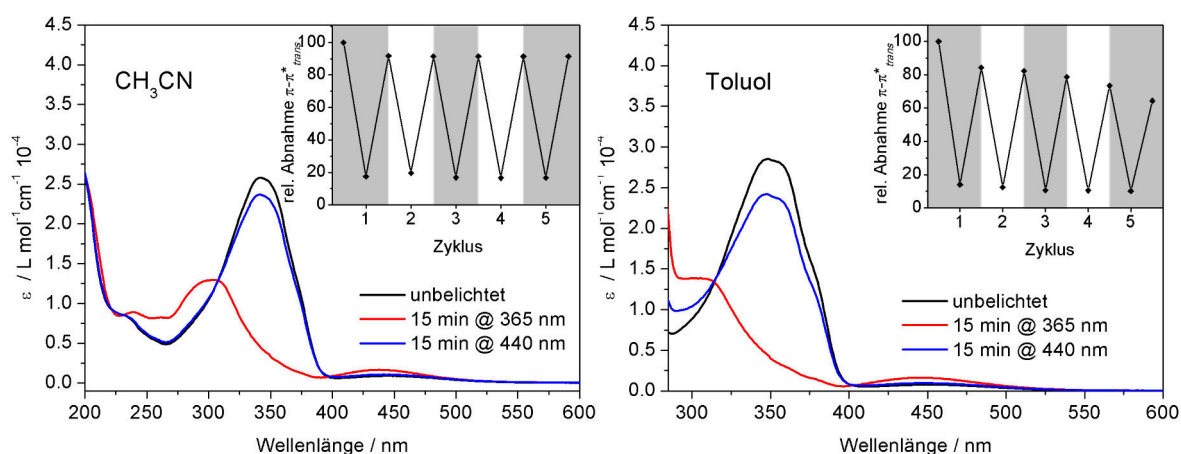


Abbildung 4.1.6: Schaltexperiment des 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipyridins (**17**) in Acetonitril (links) und Toluol (rechts).

in Acetonitril ($\epsilon = 25800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und bei 348 nm in Toluol. Durch eine Bestrahlung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm wird das *trans*-Isomer in beiden Lösungsmitteln zu über 80 % in das *cis*-Isomer umgewandelt. Durch diese Belichtung wird die Absorptionsbande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des *cis*-Isomers bei 446 nm in Acetonitril bzw. 452 nm in Toluol sichtbar. Die photoinduzierte Umwandlung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration durch Belichtung der Probe mit 440 nm verläuft auch bei diesen Liganden nicht vollständig. Der Vergleich der beiden Lösungsmittel zeigt, dass der Ligand in Toluol Ermüdungserscheinungen aufweist, in Acetonitril aber nach anfänglichem Ausbeuteverlust an Rückgewinnung des *trans*-Isomers über mehrere Zyklen stabil bleibt.

Die UV/Vis-Experimente zeigten, dass die neuen Azoverbindungen unterschiedliche Schalteigenschaften besitzen. Die 5-Phenylazobipyridine sind im Vergleich zu den 4-Phenylazobipyridine die besseren photoisomerisierbaren Verbindungen. Da die UV/Vis-Spektroskopie aber keine genaue Quantifizierung des Schaltvorgangs zulässt, wurde die photoinduzierte Isomerisierung mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht, deren Ergebnisse im folgenden Abschnitt vorgestellt werden.

4.1.2 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie

Aufgrund der besseren Löslichkeit in Toluol im Vergleich zu Acetonitril wurden die NMR-Schallexperimente in Toluol- d_8 durchgeführt. Da die Konzentration im NMR-Röhrchen circa um zwei Zehnerpotenzen größer ist als in der Quarzküvette für das UV/Vis-Experiment, wurde das NMR-Röhrchen jeweils für eine Stunde mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bzw. 440 nm belichtet und im Anschluss vermessen. Die Zuordnung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum erfolgte über zusätzliche ^1H -COSY-Experimente (Abb. 4.1.8).

Zur Quantifizierung der Isomerisierungsrate wurden die Integralverhältnisse zwischen der *trans*- und der *cis*-Konfiguration einzelner Protonensignale bestimmt.

In den folgenden Abbildungen sind die ^1H -NMR-Spektren der unbelichteten Probe in schwarz dargestellt. In Analogie zu den UV/Vis-Spektren zeigen die roten Spektren das photostationäre Gleichgewicht nach einer Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm. Die Spektren nach der Rückisomerisierung mittels Licht einer Wellenlänge von 440 nm sind in blau dargestellt. In den übereinander dargestellten Spektren sind die Signale des *trans*-Isomers blassgelb hinterlegt und die des *cis*-Isomers hellgrau.

In den gezeigten NMR-Spektren sind die Lösungsmittelsignale des deuterierten Toluols enthalten, welche bei 7.09 ppm, 7.01 ppm und bei 6.97 ppm erscheinen.^[137]

In Abb. 4.1.7 ist der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums gezeigt. Das Spektrum der unbelichteten Probe weist keine Signale des *cis*-Isomers auf, sodass im Ausgangszustand zu 100 % das *trans*-Isomer vorliegt. Nach einer einstündigen Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm erscheinen zwar neue Signale im Spektrum, allerdings sind die Signale des *trans*-Isomers ebenfalls noch deutlich zu erkennen. Der Vergleich des Integralverhältnisses ergibt, dass zu 40 % das *cis*-Isomer gebildet werden konnte. Alle Signale verschieben sich in Richtung Hochfeld. Die von der Azofunktion benachbarten Protonen erfahren den größten Shift. Die Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm induziert die Rückisomerisierung und liefert zu 87 % wieder das *trans*-Isomer.

4-Phenylazobipyridin (2):

trans-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 9.31 (dd, $^4J = 1.9$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, *H*-3), 8.65 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, *H*-3'), 8.61 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, *H*-6), 8.51 (ddd, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, *H*-6'), 7.88 (m, 2H, *H*-7), 7.46 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, *H*-5), 7.24 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, *H*-4'), 7.12 (m, 3H, *H*-8, *H* 9), 6.73 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, *H*-5') ppm.

cis-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 8.47 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, *H*-3'), 8.37 (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, *H*-6'), 8.28 (dd, $^4J = 2.0$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, *H*-3), 8.18 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^4J = 1.9$ Hz, 1H, *H*-6), 6.70 (m, 3H, *H*-8, *H* 9), 6.66-6.62 (m, 2H, *H*-7), 6.64 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^5J = 1.2$ Hz, 1H, *H*-5'), 6.64-6.61 (m, 1H, *H*-4'), 6.10 (dd, $^3J = 5.1$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1H, *H*-5) ppm.

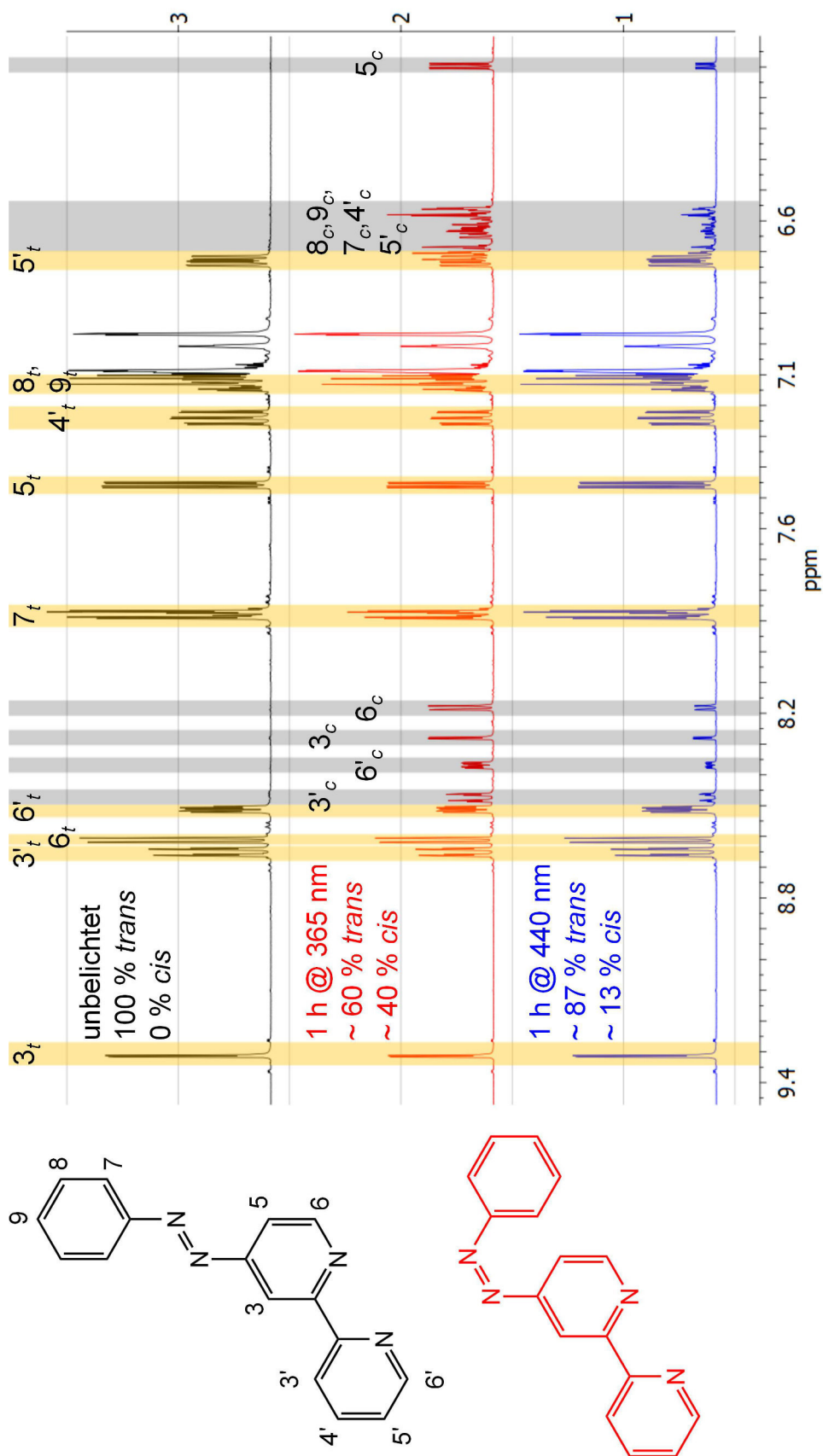


Abbildung 4.1.7: Schaltexperiment des 4-Phenylazobipyridins (2) in Toluol-*d*₈.

Der aromatische Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des 5-Phenylazobipyridins ist in Abb. 4.1.8 gezeigt. Im unbelichteten Spektrum liegt zu 95 % das *trans*-Isomer vor. Die einstündige Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm liefert zu 90 % das *cis*-Isomer. Dabei erfahren alle Signale einen mehr oder weniger starken Hochfeld-Shift. Bei der Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration wird das System aus der Planarität herausgezwungen, woraus eine Verkleinerung des aromatischen Systems resultiert und sich somit alle Signale in Richtung Hochfeld verschieben. Wie schon im UV/Vis-Experiment führt eine Belichtung mit 440 nm nicht zur vollständigen Rückisomerisierung in die *trans*-Konfiguration. Zu 18 % liegt die Verbindung noch als *cis*-Isomer vor.

5-Phenylazobipyridin (1):

trans-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 9.36 (dd, $^4J = 2.4$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, *H*-6), 8.74 (dd, $^3J = 8.6$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, *H*-3), 8.65 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, *H*-3'), 8.49 (ddd, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz, 1H, *H*-6'), 8.02 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, *H*-4), 7.90 (m, 2H, *H*-7), 7.22 (ddd, $^3J = 8.0$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, *H*-4'), 7.15 (m, 3H, *H*-8, *H*-9), 6.72 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, *H*-5') ppm.

cis-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 8.39 (m, 3H, *H*-3, *H*-3', *H*-6), 8.12 (dd, $^4J = 2.5$ Hz, $^5J = 0.8$ Hz, 1H, *H*-6), 7.12 (m, 1H, *H*-4'), 6.82 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1H, *H*-4), 6.78-6.74 (m, 2H, *H*-8), 6.70-6.63 (m, 2H, *H*-5, *H*-9), 6.54 (m, 2H, *H*-7) ppm.

Die mit der ^1H -NMR-Spektroskopie untersuchten photoinduzierten Isomerisierungsvorgänge bestätigen die Ergebnisse aus der UV/Vis-Spektroskopie. Der 5-Phenylazobipyridin-Ligand lässt sich in wesentlich höheren Ausbeuten in die *cis*-Konfiguration überführen. In beiden Fällen verläuft die photoinduzierte Rückisomerisierung nicht vollständig zum Ausgangszustand. Die Signale, die sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur Azofunktion befinden, erfahren nach der Isomerisierung den größten Hochfeld-Shift, wohingegen die aromatischen Protonen des unfunktionalisierten Pyridinrings einen deutlich geringeren Shift aufweisen (s. Abb. 4.1.8).

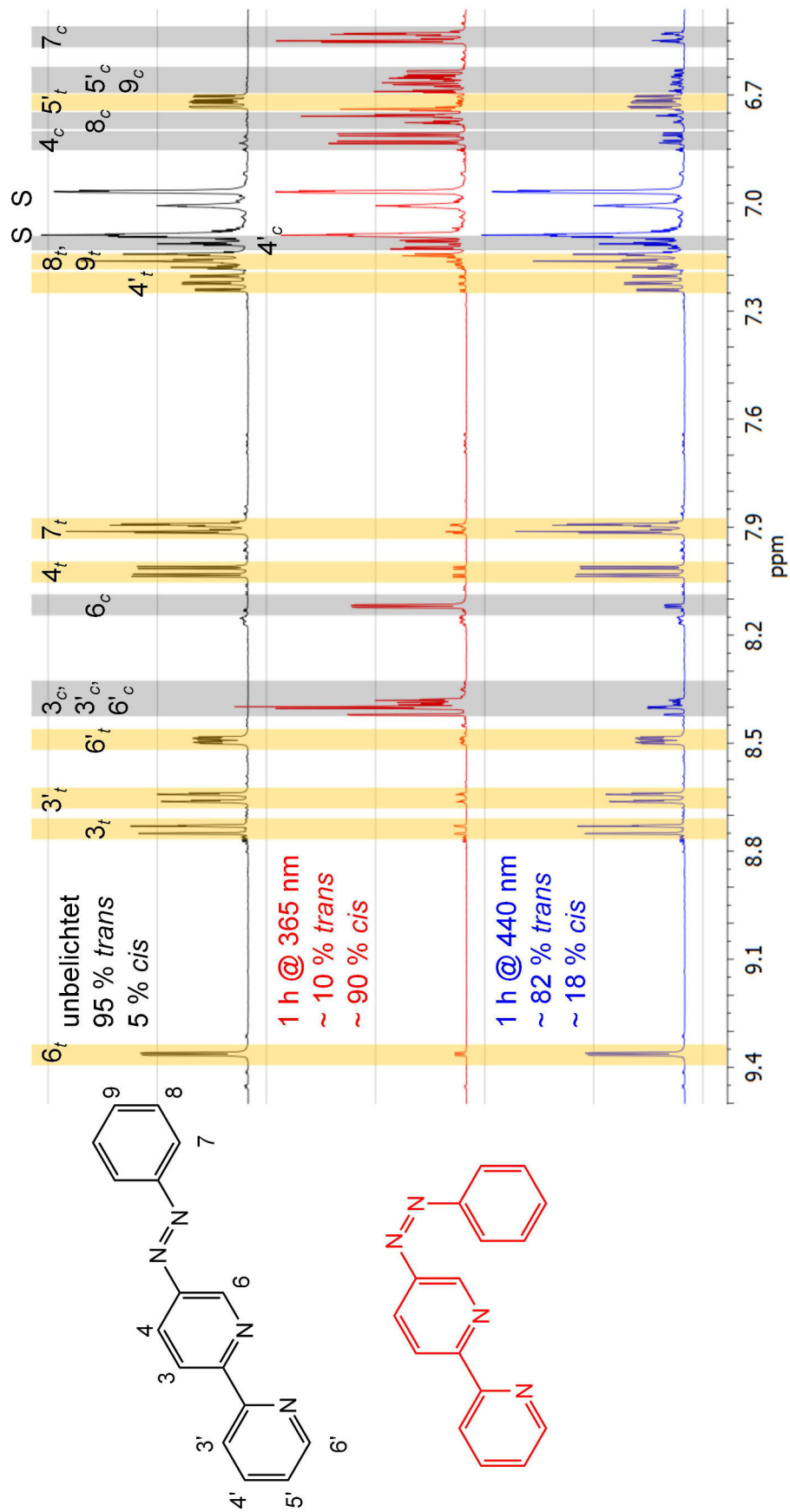


Abbildung 4.1.8: Schaltexperiment des 5-Phenylazobipyridins (**1**) in Toluol-*d*₈.

Die UV/Vis-Spektroskopie zeigte, dass die Substitution des Wasserstoffatoms in 4'-Position des Phenylazobipyridin einen Einfluss auf die Schalteigenschaften des Moleküls besitzt. Dieser Einfluss sollte mithilfe der NMR-Spektroskopie quantifiziert werden.

Das *tert*-Butyl-funktionalisierte 4-Phenylazobipyridin **16** zeigt ein ähnliches Schaltverhalten wie die Stammverbindung **2**. Das unbelichtete Spektrum enthält keine Signale des *cis*-Isomers. Nach einer Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm erscheinen zwar neue Signale im Spektrum, allerdings sind die Signale des *trans*-Isomers intensiver. Die Bestimmung des Integralverhältnisses führt zu einem Isomerenverhältnis von *cis/trans* = 38/62. Alle Signale erfahren eine Verschiebung in Richtung Hochfeld. Auch die Protonen der *tert*-Butylgruppe shiften um 0.08 ppm. Das photostationäre Gleichgewicht nach einer Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm enthält noch zu 14 % das *cis*-Isomer (s. Abb. 4.1.9).

4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin (**16**):

trans-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 9.42 (dd, $^4J = 1.93$ Hz, $^5J = 0.71$ Hz, 1H, *H*-3), 8.90 (dd, $^4J = 2.00$ Hz, $^5J = 0.76$ Hz, 1H, *H*-3'), 8.64 (dd, $^3J = 5.12$ Hz, $^5J = 0.71$ Hz, 1H, *H*-6), 8.56 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^5J = 0.76$ Hz, 1H, *H*-6'), 7.89 (m, 2H, *H*-7), 7.48 (dd, $^3J = 5.12$ Hz, $^4J = 1.93$ Hz, 1H, *H*-5), 7.12 (m, 3H, *H*-8, *H*-9), 6.92 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^4J = 2.01$ Hz, 1H, *H*-5'), 1.15 (s, 9H, *H*-10) ppm.

cis-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 8.71 (dd, $^4J = 2.01$ Hz, $^5J = 0.76$ Hz, 1H, *H*-3'), 8.41 (dd, $^3J = 5.17$ Hz, $^5J = 0.76$ Hz, 1H, *H*-6'), 8.36 (dd, $^4J = 1.96$ Hz, $^5J = 0.73$ Hz, 1H, *H*-3), 8.21 (dd, $^3J = 5.12$ Hz, $^5J = 0.73$ Hz, 1H, *H*-6), 6.82 (dd, $^3J = 5.17$ Hz, $^4J = 2.01$ Hz, 1H, *H*-5'), 6.71 (m, 2H, *H*-7), 6.60 (m, 3H, *H*-8, *H*-9), 6.12 (dd, $^3J = 5.12$ Hz, $^4J = 1.96$ Hz, 1H, *H*-5), 1.07 (s, 9H, *H*-10) ppm.

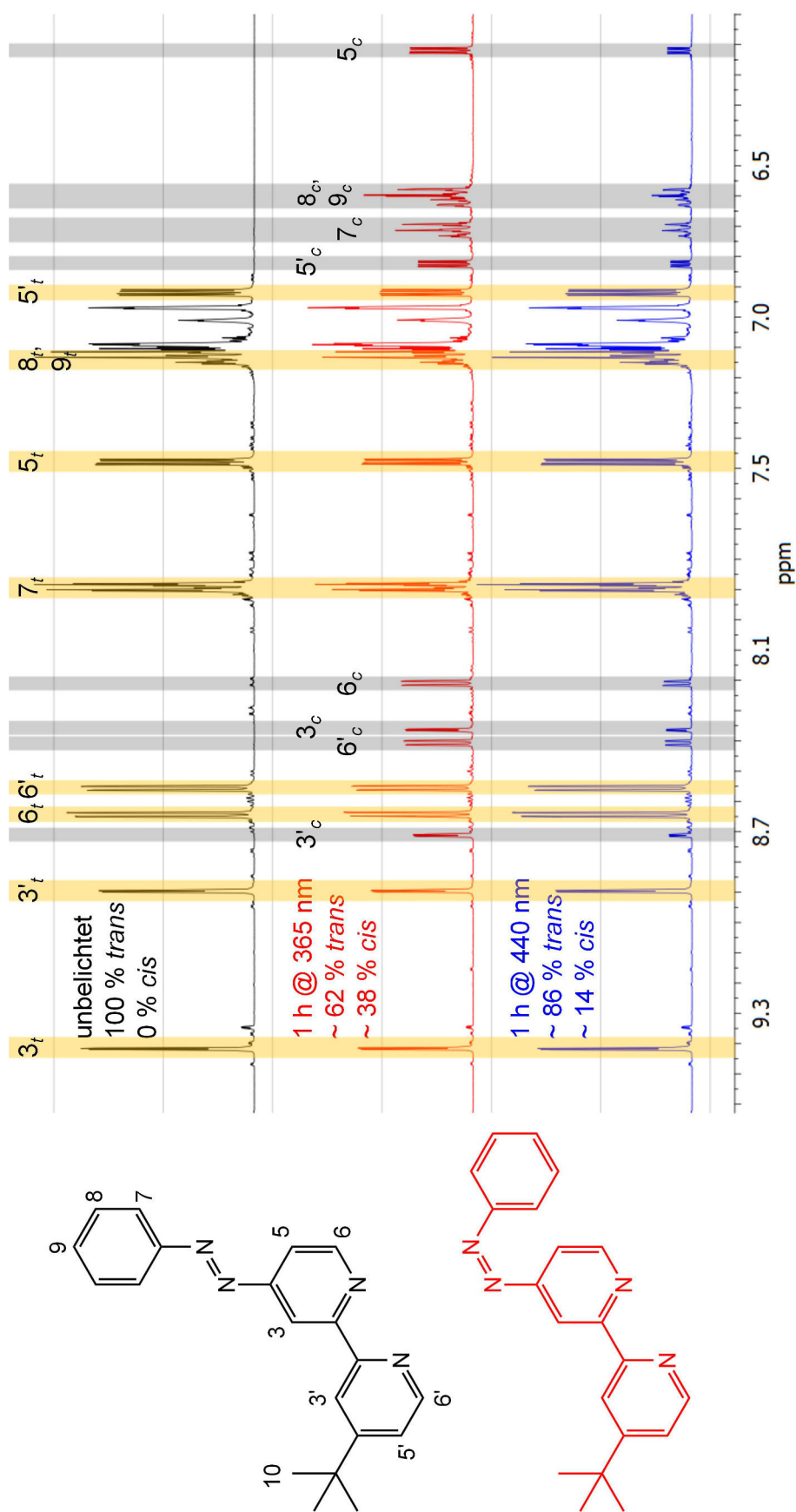


Abbildung 4.1.9: Schaltexperiment des 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridins (**16**) in Toluol-*d*₈.

Der aromatische Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des 4'-*tert*-Butyl-5-Phenylazobipyridins (**18**) zeigt sieben unterschiedliche Signale im Bereich von 9.41 - 6.91 ppm. Ausgehend von 98 % *trans*-Isomer wird die Verbindung mittels Licht einer Wellenlänge von 365 nm zu 92 % in die *cis*-Konfiguration überführt. Dabei verschieben sich alle Signale in Richtung Hochfeld, wobei die Protonen *H*-6 und *H*-4 die größte Verschiebung erfahren. Auch das nicht abgebildete Signal der *tert*-Butylgruppe verschiebt sich um 0.08 ppm. Die Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm führt zu einer Rückisomerisierung zu 79 % *trans*-Isomer.

Die NMR-Experimente an den *tert*-Butyl-funktionalisierten Phenylazobipyridin-Liganden bestätigen die aus den UV/Vis-Experimenten erhaltenen Ergebnisse, dass der 5-Phenylazobipyridin-Ligand der bessere photoschaltbare Ligand ist. Die Ausbeute an dem jeweiligen Isomer nach der photoinduzierten Isomerisierung ist größer als die lichtinduzierte Isomerisierungsrate des 4-Phenylazobipyridin-Liganden (**2**). In beiden Fällen verläuft die Rückisomerisierung nach einer Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm nicht vollständig (s. Abb. 4.1.10).

4'-*t*-Bu-5-Phenylazobipyridin (**17**):

trans-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 9.41 (dd, $^4J = 2.38$ Hz, $^5J = 0.72$ Hz, 1H, *H*-6), 8.91 (dd, $^4J = 2.00$ Hz, $^5J = 0.74$ Hz, 1H, *H*-3'), 8.85 (dd, $^3J = 8.56$ Hz, $^5J = 0.72$ Hz, 1H, *H*-3), 8.54 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^5J = 0.74$ Hz, 1H, *H*-6'), 8.06 (dd, $^3J = 8.56$ Hz, $^4J = 2.38$ Hz, 1H, *H*-4), 7.90 (m, 2H, *H*-7), 7.15 (m, 3H, *H*-8, *H*-9), 6.91 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^4J = 2.01$ Hz, *H*-5'), 1.14 (s, 9H, *H*-10) ppm.

cis-Isomer: δ (400 MHz, Toluol- d_8): 8.65 (dd, $^4J = 2.00$ Hz, $^5J = 0.75$ Hz, 1H, *H*-3'), 8.52 (dd, $^3J = 8.46$ Hz, $^5J = 0.75$ Hz, 1H, *H*-3), 8.44 (dd, $^3J = 5.17$ Hz, $^5J = 0.77$ Hz, 1H, *H*-6'), 8.14 (dd, $^4J = 2.49$ Hz, $^5J = 0.77$ Hz, 1H, *H*-6), 6.87 (dd, $^3J = 8.46$ Hz, $^4J = 2.49$ Hz, 1H, *H*-4), 6.84 (dd, $^3J = 5.17$ Hz, $^4J = 2.01$ Hz, 1H, *H*-5'), 6.75 (m, 2H, *H*-8), 6.66 (m, 1H, *H*-9), 6.54 (m, 2H, *H*-7), 1.06 (s, 9H, *H*-10) ppm.

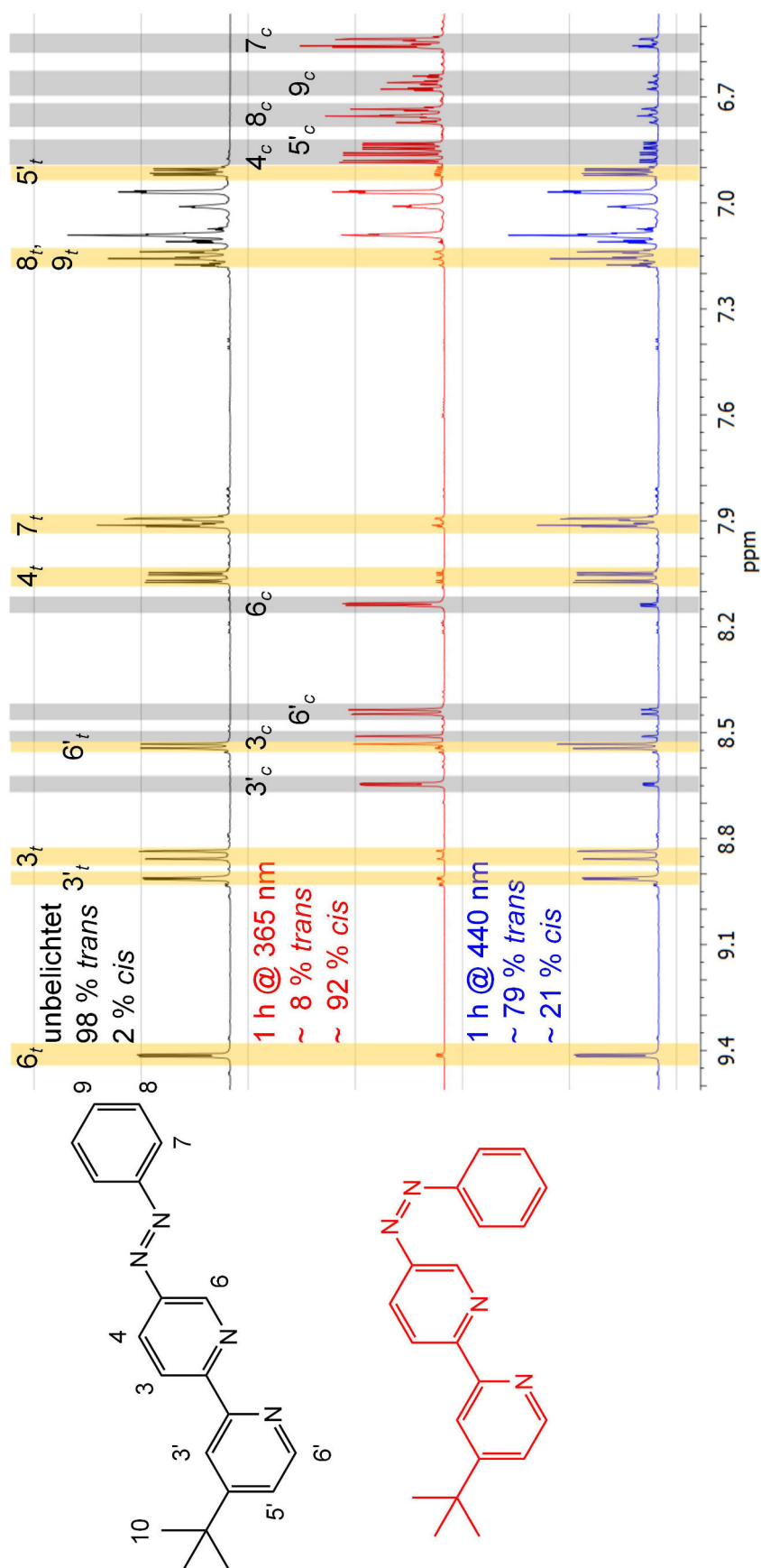


Abbildung 4.1.10: Schaltetexperiment des 4'-*t*-Bu-5-Phenylazobipyridins (**17**) in Toluol-*d*₈.

4.1.3 Vergleich der Schalteigenschaften: 4-Phenylazo- versus 5-Phenylazo-

Die Schaltexperimente an den Phenylazo-Bipyridin-Liganden zeigen, dass die beiden Isomere deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften besitzen. Während sich das 5-Phenylazo-funktionalisierte 2,2'-Bipyridin durch sehr gute Isomerisierungsausbeuten auszeichnet, wird das *cis*-Isomer der 4-Phenylazobipyridin-Moleküle nur zu geringen Ausbeuten erhalten. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen ist der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 5-Phenylazobipyridins um ca. 20 nm zu geringeren Energien verschoben im Vergleich zum 4-Phenylazobipyridin. Daher wird im Falle des 4-Phenylazobipyridins mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm nur in den Fuß der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande eingestrahlt. Ein weiterer Grund für die schlechte Ausbeute im Schaltexperiment könnten geringere Halbwertszeiten des *cis*-4-Phenylazobipyridins im Vergleich zum 5-Phenylazobipyridin sein. Aus diesem Grund wurden mittels der UV/Vis-Spektroskopie die Halbwertszeiten der Isomere in Acetonitril und Toluol über ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung bestimmt (s. Kapitel A).

Tabelle 4.1: Experimentell bestimmte Halbwertszeiten $\tau_{(1/2)}$ der Phenylazobipyridinliganden.

Verbindung	$\tau_{(1/2)}/\text{h}$	
	CH ₃ CN	Toluol
4-Phenylazobipyridin (2)	12	6.3
5-Phenylazobipyridin (1)	34	33
4'- <i>t</i> Bu-4-Phenylazobipyridin (16)	3.2	3.9
4'- <i>t</i> Bu-5-Phenylazobipyridin (17)	92	61

Aus Tab. 4.1 geht hervor, dass das *cis*-Isomer des an 4-Position funktionalisierten Liganden eine deutlich geringere Halbwertszeit besitzt als die 5-Phenylazobipyridin-Liganden.

Ein möglicher Grund liegt in der elektronischen Struktur des Pyridins bzw. des Bipyridins. Das Stickstoffatom des Pyridins verringert die Elektronendichte im aromatischen System. Ein Blick auf die Resonanzstrukturen verrät, dass die in 2-, 4- und 6-Position befindlichen C-Atome elektronenärmer sind und die Elektronendichte in 3- und 5-Position größer ist. Die Azofunktion ist in der *trans*-Konfiguration eine elektronenziehende Gruppe. Befindet sich diese in 4-Position verringert sich die Elektronendichte im Pyridinring noch stärker und es entsteht ein push-pull-System.^[57] Push-pull-Systeme zeichnen sich in Bezug auf azofunktionalisierte Moleküle durch einen elektronenarmen und einen elektronenreichen Teil aus, die über die Azofunktion verbunden sind. In der *cis*-Konfiguration stehen diese beiden Einheiten nicht mehr in Konjugation,

sodass ein energetisch ungünstiger Zustand entsteht. Daher gleicht das System durch die schnelle Rückisomerisierung in die *trans*-Konfiguration die ungleiche Elektronendichteverteilung schnellstmöglich aus.

Wie auch aus den NMR-Spektren der 5-Phenylazobipyridine (Abb. 4.1.8, 4.1.10) hervorgeht, ist die 5'-Position elektronenreich, so dass das *H*-5'-Signal im NMR-Spektrum am weitesten im Hochfeld liegt. Das Einführen der Phenylazoeinheit führt daher an dieser Position nicht zu so einem stark ausgeprägten push-pull-System wie im Falle des 4-Phenylazobipyridins.

Die Substitution des H-Atoms in 4'-Position gegen die *tert*-Butylgruppe hat ebenfalls einen Einfluss auf die elektronische Struktur des Phenylazobipyridins. Aufgrund des +I-Effektes der *tert*-Butylgruppe wird die Elektronendichte im aromatischen System erhöht. Das hat für das 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipyridin (**16**) eine Schwächung des push-pull-Charakters zur Folge und somit ergibt sich eine Verlängerung der Halbwertszeit des *cis*-Isomers. Für das 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin hat diese Substitution genau den gegenteiligen Effekt, da sich der push-pull-Charakter für dieses Molekül verstärkt.

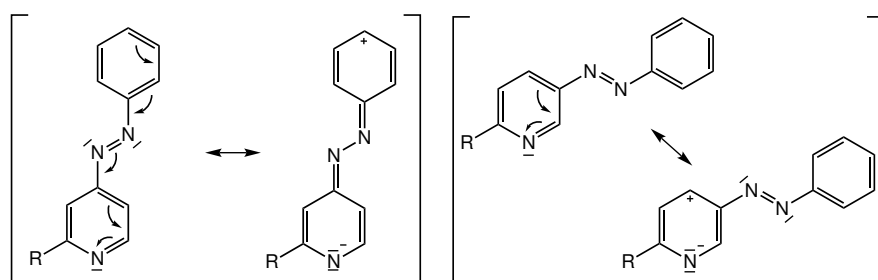


Abbildung 4.1.11: Mesomere Grenzstrukturen des 5- und 4-Phenylazobipyridins (**1,2**).

Eine weitere Begründung für die unterschiedlichen thermischen Halbwertszeiten der beiden Phenylazobipyridine liefern die mesomeren Grenzstrukturen in Abb. 4.1.11 Links ist eine mesomere Grenzstruktur des 4-Phenylazobipyridins (**2**) gezeigt, bei der der elektronegativere Charakter des Pyridin-Stickstoff-Atoms die Elektronendichte im aromatischen Ring verringert. Um diese entstehende Elektronenlücke zu schließen, wird Elektronendichte aus der Azofunktion in das aromatische System verschoben. Da das gesamte System konjugiert ist, kann die positive Ladung im Phenylring lokalisiert werden und eine N-N-Einfachbindung entsteht. Nun ergibt sich für das Molekül ein weiterer Relaxationspfad durch Rotation um die N-N-Einfachbindung. Im Fall des 5-Phenylazobipyridins (**1**) ist eine solche Elektronendichteverteilung nicht möglich, sodass die N=N-Doppelbindung erhalten bleibt. Durch das Auflösen der N=N-Doppelbindung im Fall des 4-Phenylazobipyridins (**2**) könnte dieses Molekül im Vergleich zum 5-Phenylazobipyridin (**1**) schneller relaxieren.

Des Weiteren sind sowohl die photoinduzierte Isomerisierung als auch die thermische Relaxation für Azoverbindungen vom Lösungsmittel abhängig.^[57] Dies wird auch anhand der hier bestimmten Halbwertszeiten deutlich. In Toluol besitzen die Verbindungen außer im Falle des 4-Phenylazobipyridins geringere Halbwertszeiten als in Acetonitril. Ein möglicher Grund könnte sein, dass die thermische Rückisomerisierung von der *cis*- in die *trans*-Konfiguration aufgrund stärkerer intermolekularer Wechselwirkungen der Lösungsmittelmoleküle in polaren Lösungsmitteln langsamer verläuft.

Die UV/Vis-Experimente zeigten, dass die neu synthetisierten Verbindungen nach einem anfänglichen Verlust an *trans*-Isomer über mehrere Zyklen reversibel zwischen den beiden Formen hin- und hergeschaltet werden können und somit für die Synthese neuer LD-LISC-Übergangsmetallkomplexe zur Spinschaltung in Lösung geeignet sind.

4.2 Komplexsynthese

Nachdem die alternative Syntheseroute für die neuen, photoschaltbaren Phenylazobipyridine etabliert war und das Schaltverhalten der neuen Liganden untersucht wurde, sollte nun das Komplexierungsverhalten untersucht werden. Dazu wurde in der Literatur nach bekannten Spincrossover-Komplexen mit dem 2,2'-Bipyridin-Liganden gesucht und im Anschluss die Azoanaloge dieser Komplexe synthetisiert.

Eine literaturbekannte SCO-Verbindung mit einem 2,2'-Bipyridin-Liganden ist der Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$, der erstmals von REAL *et al.* synthetisiert und charakterisiert wurde.^[138] Die Spinübergangstemperatur dieser Verbindung liegt im Festkörper bei 160 K im Bulk-Material. Das Besondere an diesen Komplexen ist die Möglichkeit, diese in dünnen Filmen unter Erhalt der Spincrossover-Eigenschaften über die Gasphase auf unterschiedlichen Oberflächen zu deponieren.^[31,34,89,106] Daher war es für uns interessant, welchen Einfluss die Phenylazobipyridin-Liganden auf dieses faszinierende Verhalten besitzen.

A. BANNWARTH synthetisierte im Rahmen seiner Doktorarbeit den Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ und untersuchte den Einfluss auf die Spinübergangstemperatur.^[124] Aus der Suszeptibilitätsmessung wurde eine Spinübergangstemperatur von 96 K bestimmt, welches deutlich unter dem $T_{1/2}$ -Wert der Stammverbindung liegt. Da im Laufe dieser Arbeit weitere photoschaltbare Liganden auf Basis des 2,2'-Bipyridins synthetisiert wurden, sollten diese ebenfalls an den tetraedrischen Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ koordiniert werden.

Wie in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, besitzt der Komplex

$[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ eine Spinübergangstemperatur von 212 K.^[7,9,16] Diese sollte sich nach der Phenylazo-Funktionalisierung der Bipyridin-Liganden aufgrund des stärkeren Ligandenfeldes zu höheren Temperaturen verschieben. Die Synthese solcher Komplexe verläuft häufig durch die vorherige Synthese des homoleptischen Komplexes mit drei bidentaten Liganden, der als Gegenion zwei Isothiocyanat-Anionen besitzt. Dieser Komplex wird in einem organischen Lösungsmittel suspendiert und über mehrere Stunden bzw. Tage refluxiert, wodurch einer der drei Chelatliganden in Lösung geht und die Isothiocyanat-Gegenionen an das Metallzentrum koordinieren.^[7,9,94] Dieser Ansatz war für die Phenylazobipyridin-Komplexe nicht erfolgreich, sodass eine andere Route entwickelt wurde, welche in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt wird.

4.2.1 Synthese der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenylazobipy})]$ -Komplexe

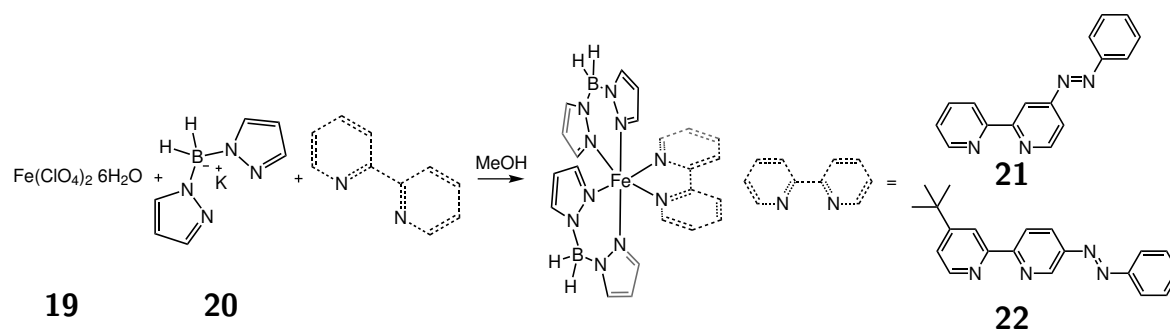


Abbildung 4.2.1: Synthese der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexe nach REAL *et al.*^[138].

Die Synthese der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{phenylazobipy})]$ -Komplexe verläuft analog zu der Vorschrift von REAL *et al.*^[138]. Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat (**19**) wird in Methanol gelöst und mit einer methanolischen Lösung aus Kaliumdihydro-Bis-(pyrazolyl)-borat (**20**) versetzt. Das entstandene Kaliumperchlorat wird abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Zu der farblosen Lösung des tetraedrischen Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2]$ wird der Azobipyridin-Ligand, gelöst in Methanol, hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach wenigen Minuten fällt die gewünschte Zielverbindung aus. Bei der Zugabe des 4-Phenylazo-2,2'-Bipyridins (**2**) entstand ein dunkelgrüner Feststoff. Dieser Komplex **21**, der den 4-Phenylazobipyridin-Liganden enthält, ist dagegen stabiler in Lösung. Dieser Komplex konnte über drei Tage in Methanol gerührt werden, ohne dass eine Zersetzung des Komplexes beobachtet wurde.

Der Komplex mit dem 4'-*t*Bu-5-Phenylazo-2,2'-Bipyridin-Liganden wurde als hellgrünes Pulver erhalten. Dieser Komplex **22** ist im Festkörper stabil, in Lösung allerdings extrem labil. Daher ist es wichtig, diesen Komplex direkt nach der Präzipitation ab-

zufiltrieren. Bei einer längeren Lagerung des Komplexes in Methanol löst sich der entstandene Feststoff auf und die Lösung verfärbt sich rötlich. Bei Kristallisationsansätzen in einer Lösung aus Toluol wurde dasselbe Verhalten beobachtet.

4.2.2 Synthese der

$[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{phenylazobipy})_2]$ -Komplexe

Bei der Synthese vieler Eisen(II)-Komplexe wird Eisen(II)chlorid als Metallpräkursor eingesetzt, mit den jeweiligen Liganden in Methanol versetzt und auf 60°C für eine gewisse Zeit erhitzt. Nach diesem Vorgehen wurde versucht, den homoleptischen Komplex $[\text{Fe}(\text{5-Phenylazobipy})_3](\text{NCS})_2$ zu synthetisieren. Der homoleptische Komplex wurde als violetter Feststoff mit Kaliumthiocyanat als Verunreinigung erhalten. Für die Substitution eines Phenylazobipyridin-Liganden gegen die beiden Isothiocyanat-Gegenionen wurde der Komplex in Aceton bzw. Toluol suspendiert und für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Während dieser Extraktion entstand ein grünfarbener Feststoff und das Lösungsmittel verfärbte sich orange. Die Elementaranalysen belegten allerdings eine anorganische Verunreinigung, sodass dieser Ansatz verworfen wurde.

Eine weitere verfolgte Syntheseroute war die Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{py})_4]$ ausgehend von Eisen(II)chlorid-Tetrahydrat.^[139] Dieser Präkursor wurde in Methanol mit einer Lösung des 5-Phenylazobipyridins (**1**) versetzt und eine Stunde auf 60°C erhitzt. Es konnte ein grünfarbener Feststoff erhalten werden. Da die gemessenen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel von den theoretischen Werten abwichen, wurde diese Syntheseroute ebenfalls verworfen.

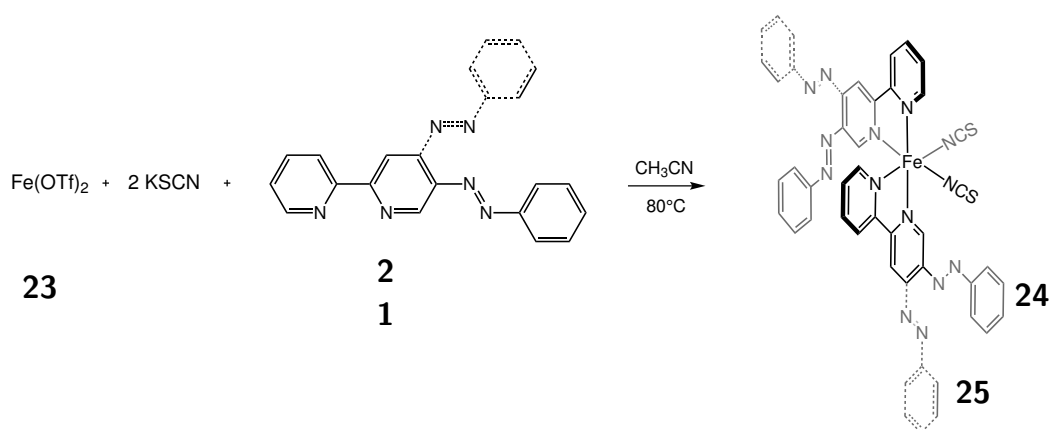


Abbildung 4.2.2: Synthese der $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe.

Bei der erfolgreichen Synthesestrategie dient Eisen(II)triflat **23** als Eisen-Präkursor, das zusammen mit zwei Äquivalenten Kaliumthiocyanat eingewogen und in Acetoni-

tril gerührt wurde. Dabei verfärbte sich die Lösung leicht violett. Im Anschluss wurde der gelöste 4/5-Phenylazobipyridin-Ligand (**2,1**) in warmem CH_3CN gelöst, hinzugegeben. Der Ansatz wurde für eine Stunde auf 80°C erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Es konnte ein grüner Feststoff für den Komplex **24** mit dem 5-Phenylazobipy-Liganden und ein blaues Pulver **25** im Falle des 4-Phenylazobipy-Liganden erhalten werden.

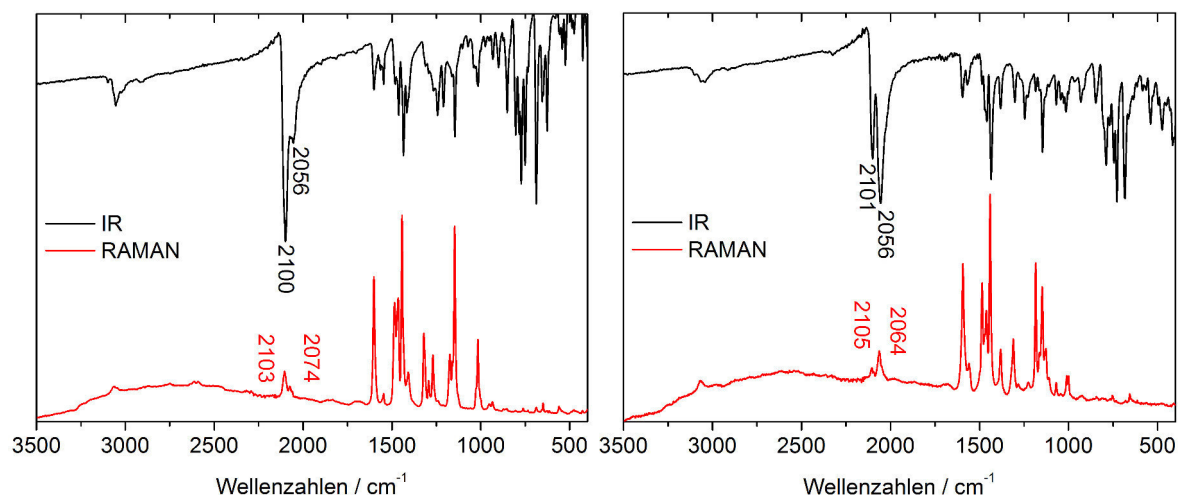


Abbildung 4.2.3: IR- und RAMAN-Spektrum der Komplexe $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) (links) und $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) (rechts).

Neben den optischen Eigenschaften der Komplexe werden auch in der Schwingungsspektroskopie deutliche Unterschiede sichtbar (Abb. 4.2.3). In beiden Spektren sind zwei intensive Banden bei ungefähr 2100 cm^{-1} und 2056 cm^{-1} zu erkennen, die der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung des Isothiocyanatliganden zugeordnet werden können.^[9] Für zwei *cis*-ständige NCS-Liganden werden sowohl eine symmetrische als auch eine antisymmetrische $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung, die nur um wenige Wellenzahlen voneinander entfernt liegen, im Schwingungsspektrum erwartet. Würde es sich bei den beiden intensiven Banden um die antisymmetrische und die symmetrische Streckschwingung handeln, müsste das Intensitätsverhältnis der beiden Schwingungsbanden zueinander in beiden Spektren identisch sein. Doch in den Schwingungsspektren des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) ist die Bande bei 2100 cm^{-1} intensiver als die Bande bei 2056 cm^{-1} und beim Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) verhält es sich genau andersherum. Für diese Sorte von Komplexen zeigt die Lage der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung an, in welchem Spinzustand sich das Metallzentrum befindet.^[9,33,39] Die Schwingungsbande bei 2100 cm^{-1} kann dem low-spin-Zustand zugeordnet werden und die bei 2056 cm^{-1} dem high-spin-Zustand. In einem der folgenden Kapitel

(Kap. 4.3.2) wird im Rahmen eines Resonanz-Raman-Experiments noch genauer auf dieses Phänomen eingegangen. Bezogen auf Abb. 4.2.3 kann zunächst gesagt werden, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) bei Raumtemperatur vorwiegend im low-spin-Zustand vorliegt und der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) vorwiegend im high-spin Zustand.

Die neuen Systeme sollten für die Spinschaltung in Lösung eingesetzt werden. Doch nicht jedes Lösungsmittel eignet sich für diesen Ansatz. Das geeignete Lösungsmittel ist möglichst unpolar, nicht-kordinierend und photochemisch inert. Da die photoinduzierte Isomerisierung der Azoliganden ebenfalls von dem Lösungsmittel abhängig ist,^[57] sollte ein Lösungsmittel gewählt werden, in dem die Photoisomerisierung des Liganden sehr gut verläuft.

Daher wurde Toluol als Lösungsmittel für die Experimente der Spinschaltung in Lösung gewählt. Die Isothiocyanat-Komplexe waren nur in chlorierten Lösungsmitteln löslich, sodass das Komplexdesign verändert werden musste. Ein einfacher Weg, die Löslichkeit der Verbindung zu erhöhen, war der Ersatz der Isothiocyanat-Coliganden durch Trihydridocyanoborat (NCBH_3) und Triphenylcyanoborat (NCBPh_3). In der Spincrossover-Forschung dienen diese Liganden dazu, die Spinübergangstemperatur von Komplexen mit zwei Isothiocyanat-Liganden zu höheren Temperaturen zu verschieben.^[92,140–142]

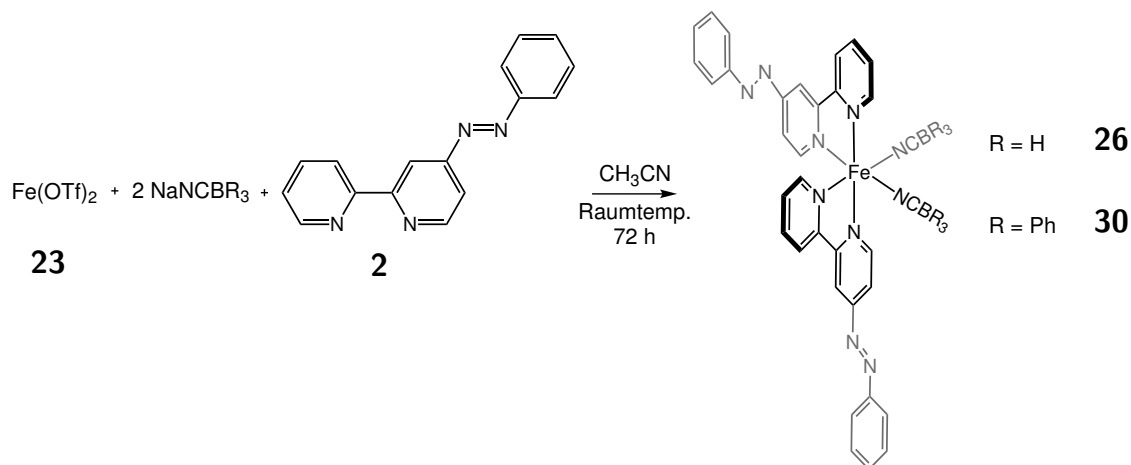


Abbildung 4.2.4: Synthese der Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCBR}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe.

Als Eisen-Präkursor für die Synthese der Trihydridocyanoborat-Komplexe diente erneut Eisen(II)triflat (**23**), welches zusammen mit dem Natrium-Trihydridocyanoborat in Acetonitril gelöst wurde. Zu dieser Lösung wurde der Ligand, gelöst in warmem Acetonitril, hinzugegeben und für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der NCBH_3 -Komplex (**26**) mit dem 4-Phenylazobipyridin-Liganden (**2**) fiel nach der Reaktionszeit aus der Komplexlösung als violetter Feststoff aus. Der Komplex

$[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**27**) fiel nicht direkt aus der Lösung aus, sodass das Volumen der Reaktionslösung zunächst verringert wurde. Im Anschluss wurde die Lösung mit Diethylether versetzt und über Nacht bei -20°C gelagert. Der entstandene grüne Feststoff wurde abfiltriert. Die Elementaranalyse belegte jedoch, dass der erhaltene Feststoff mit Natriumtriflat verunreinigt war. Dass in dem erhaltenen Feststoff die Zielverbindung enthalten war, beweist die Absorptionsbande der B-H-Streckschwingung bei 2332 cm^{-1} und die der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung des Coliganden bei 2191 cm^{-1} im IR-Spektrum. Zusätzlich neben diesen Banden sind aber auch Schwingungsbanden der Verunreinigung Natriumtriflat zu erkennen, die u. a. bei 1260 cm^{-1} und 1231 cm^{-1} liegen. Im Vergleich zu dem $[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplex (**27**) liegen die B-H-Streckschwingung und die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung des Coliganden des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**28**) bei 2333 cm^{-1} bzw. bei 2197 cm^{-1} .

Die Substitution des Isothiocyanat-Coliganden gegen das Trihydridocyanoborat verbesserte zwar die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, allerdings reichte die Steigerung nicht aus, um die Komplexe in Toluol lösen zu können. Daher wurde das Trihydridocyanoborat durch den Coliganden Triphenylcyanoborat (NCBPh_3) ersetzt, welches zuvor aus Natriumcyanid und Triphenylboran synthetisiert wurde.^[143] Die Synthese des Triphenylcyanoborats wurde leicht abgewandelt. Das Triphenylboran wurde zusammen mit einem dreifachen Überschuss an Natriumcyanid eingewogen und auf 170°C erhitzt, sodass das Triphenylboran schmilzt. Das Reaktionsgemisch wurde mehrfach durchgerührt, sodass eine homogene Verteilung gewährleistet war. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung für drei Stunden in Diethylether gerührt, um die Zielverbindung von dem überschüssigen Natriumcyanid zu trennen. Die überstehende Lösung wurde mit einer Spritze aufgenommen und durch einen Spritzenfilter in einen leeren Schlenkkolben überführt. Die Lösung wurde bis zur Trockene eingeeengt, sodass ein feines, farbloses Pulver erhalten werden konnte, bei dem es sich um das Natriumsalz des Triphenylcyanoborats (**29**) handelte.

Die Synthese der NCBPh_3 -Komplexe verlief analog zu der Synthese der NCBH_3 -Komplexe (Abb. 4.2.4). Da die Isomerisierung des 4-Phenylazobipyridin-Liganden aufgrund der besseren π -Akzeptorfähigkeit einen größeren Einfluss auf das magnetische Moment des Metallzentrums besitzen sollte, wurde zunächst der NCBPh_3 -Komplex mit dem 4-Phenylazobipyridin-Liganden synthetisiert. Nach der Zugabe aller Edukte und einer Reaktionszeit von 72 Stunden fiel kein Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Daher wurde das Volumen der Reaktionslösung verringert, die Lösung mit Diethylether versetzt und über Nacht bei -20°C gelagert. Der ausgefallene farblose Feststoff (NaOTf) wurde abfiltriert, der Diethylether *i. Vak.* entfernt und die Lösung mit *n*-Hexan ver-

setzt. Nach diesem Prozedere konnte der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**30**) als eine violette, ölige Substanz erhalten werden.

Die Löslichkeit in Toluol konnte in geringem Maße mit diesem Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**30**) erzielt werden, sodass ein UV/Vis-Schaltexperiment durchgeführt werden konnte, das in Abschnitt 4.4 vorgestellt wird. Die genaue Bestimmung des magnetischen Momentes des Eisen(II)-Zentrums kann mittels der UV/Vis-Spektroskopie nicht erzielt werden, sodass ein NMR-Experiment nach der Evans-Methode durchgeführt werden sollte.^[50] Bei diesem NMR-Experiment sind die Konzentrationen jedoch um zwei Zehnerpotenzen größer als in einem UV/Vis-Experiment. Diese Konzentrationserhöhung konnte aufgrund der geringen Löslichkeit des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**30**) in Toluol nicht gewährleistet werden, sodass die Komplexe anderweitig funktionalisiert werden mussten.

Für das Erzielen einer besseren Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln müssen intermolekulare Wechselwirkungen unterdrückt werden. Daher wurden *tert*-Butylgruppen in das 2,2'-Bipyridin-Grundgerüst eingeführt. Um eine maximale Löslichkeit zu erzielen, wurde als Coligand in den neuen Komplexen das Triphenylcyanoborat verwendet (Abb.4.2.5).

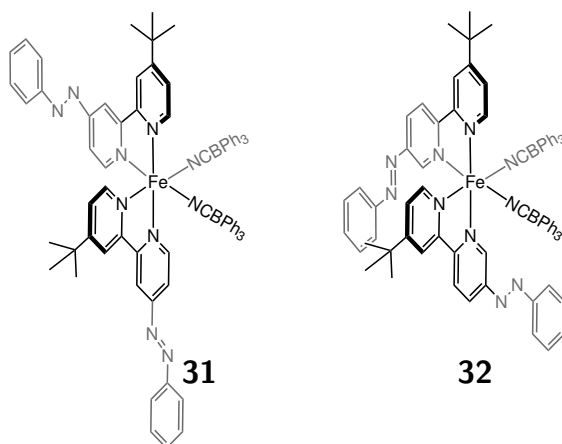


Abbildung 4.2.5: Strukturformeln der $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4'\text{-}^t\text{Bu-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe.

Die Synthese der NCBPh_3 -Komplexe mit den *tert*-Butyl-funktionalisierten Liganden verlief analog zu der Komplexsynthese mit den unfunktionalisierten Phenylazobipyridin-Liganden. Nach dem Lösen der Edukte in Acetonitril wurde die Lösung für 72 Stunden gerührt und durch die Zugabe von Diethylether das Natriumtriflat gefällt. Nach dem Abfiltrieren des Natriumtriflats wurde der Diethylether *i. Vak.* entfernt und durch die Zugabe von *n*-Hexan die Zielverbindungen aus der Lösung zur Präzipitation gebracht. Der Komplex **31** wurde als dunkelblauer Feststoff und der Komplex **32** als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

4.3 Einfluss der Phenylazo-Einheit auf das Spincrossover-Verhalten im Festkörper

Vor der Analyse des LD-LISC-Verhaltens der neu synthetisierten Verbindungen wurde zunächst das Spincrossover-Verhalten im Festkörper untersucht. Die Spinübergangstemperatur der neuen Eisen(II)-Komplexe sollte sich im Vergleich zu den Stammsystemen zu höheren Temperaturen verschieben. Zusätzlich könnten auch neue kooperative Phänomene beobachtet werden, da der Spinübergang im Festkörper stark von intermolekularen Wechselwirkungen, wie z. B. π - π -stacking, abhängig ist (s. Kapitel 2.2.2).

Im folgenden Abschnitt werden zunächst die $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexe (**21,22**) vorgestellt und diese mit dem von A. BANNWARTH synthetisierten $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplex verglichen. Im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Winfried PLASS der Friedrich-Schiller-Universität Jena wurden von Herrn Dr. Axel BUCHHOLZ Suszeptibilitätsmessungen mit einem SQUID-Magnetometer durchgeführt, bei denen es möglich war, die Probe bei kryogenen Temperaturen über einen Lichtwellenleiter mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge zu belichten und somit den LIESST-Effekt nachzuweisen. Während dieser Messkampagne wurde auch der in der Arbeitsgruppe TUCZEK bekannte Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ auf LIESST-Verhalten im Festkörper untersucht. Um den Verlauf des Spinübergangs besser verstehen zu können, wurde mithilfe der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie der Spinübergang bei mehreren Temperaturen verfolgt. Da es möglich ist, die $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe unter Erhalt ihrer Spincrossover-Eigenschaften in dünnen Filmen über die Gasphase auf Quarzträgern abzuscheiden, wurde mittels der UV/Vis-Spektroskopie das LIESST-Verhalten der Verbindungen in dünnen Filmen und im KBr-Pressling untersucht.

Von den $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexen (**25,24**) wurden ebenfalls Suszeptibilitäts-Messungen und Mößbauer-Spektren aufgenommen. Das LIESST-Verhalten der beiden NCS-Komplexe konnte sowohl mithilfe der UV/Vis- als mithilfe der Resonanz-Raman-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Am Ende dieses Kapitels werden die erhaltenen Ergebnisse der unterschiedlichen Spektroskopiemethoden zusammengefasst, verglichen und ein Fazit gezogen.

Sowohl der NCBH_3 -Komplex **28** als auch der NCBPh_3 -Komplex **30** liegen bei Raumtemperatur im low-spin-Zustand vor, sodass an diesen keine Festkörper-Untersuchungen durchgeführt wurden.

4.3.1 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ –Komplexe

4.3.1.1 Suszeptibilitätsmessungen

In den Suszeptibilitätsmessungen werden deutliche Unterschiede im Spinübergangsverhalten zwischen dem $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplex mit dem 4-Phenylazobipyridin-Liganden **21** (Abb. 4.3.1, links) und dem 5-Phenylazobipyridin-Liganden (Abb. 4.3.1, rechts) sichtbar.

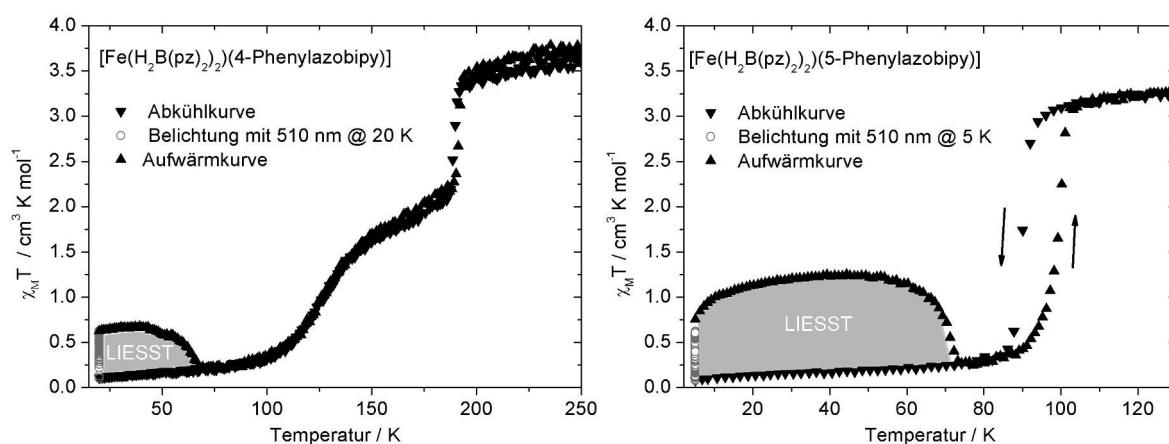


Abbildung 4.3.1: Suszeptibilitätsmessungen der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexe (**21**, links).

Der Spinübergang des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplexes (**21**) verläuft in zwei Schritten. Bei 20 K liegt der Komplex im diamagnetischen low-spin-Zustand vor. Dieser wandelt sich ab 100 K graduell in den high-spin-Zustand um, bis die Steigung der Kurve bei 150 K geringfügig abnimmt. Ab 190 K verläuft die restliche Umwandlung des verbliebenen low-spin-Anteils abrupt.

Für den Nachweis des LIESST-Effektes wurde die Probe bei 20 K mit Licht einer Wellenlänge von 510 nm für eine Stunde belichtet und im Anschluss das Licht ausgeschaltet. Danach wurde die Probe mit einer Heizrate von 2 K/min aufgewärmt und beobachtet, dass die Probe zu knapp 20 % in den metastabilen high-spin-Zustand überführt werden konnte und dieser Zustand bis 43 K stabil ist. Ab 67 K besitzen die Aufwärm- und die Abkühlkurve denselben Verlauf.

Ein zweistufiger Spinübergang wird bei der Suszeptibilitätsmessung des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplexes zwar nicht beobachtet, allerdings enthält die Kurve eine 6 K-breite Hysterese, die um 95 K zentriert ist. Das Auftauchen einer Hysterese deutet auf starke kooperative Wechselwirkungen hin. Der Spinübergang verläuft eher abrupt innerhalb von knapp 20 K.

An diesem System konnte auch der LIESST-Effekt nachgewiesen werden. Dieser ist im Vergleich zum $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplex (**21**) über einen größeren Temperaturbereich stabil. Unter denselben Bedingungen konnte der metastabile high-spin-Zustand bis zu knapp 40 % (bei 40 K) generiert werden. Ab 50 K beginnt das System in den low-spin-Zustand zu relaxieren bis es bei 72 K wieder dem normalen Verlauf entspricht.

Das Einführen der *tert*-Butyl-Gruppe in das 2,2'-Bipyridin-Grundgerüst hat einen zusätzlichen Einfluss auf die Spinübergangskurve des Feststoffes (Abb. 4.3.2). Bei 5 K liegt der Komplex **22** noch zu 33 % im high-spin-Zustand vor, sodass kein vollständiger Spinübergang beobachtet werden kann. Zwischen 20 K und 80 K ist ein Plateau im Spinübergang zu erkennen, bei dem sich die magnetische Suszeptibilität nur kaum verändert. Bei 85 K wandelt sich die Probe in einem graduellen Verlauf in den high-spin-Zustand um. Wie an dem Wert des Produktes von $\chi_M T$ sichtbar wird, ist der Spinübergang bei 150 K noch nicht abgeschlossen.

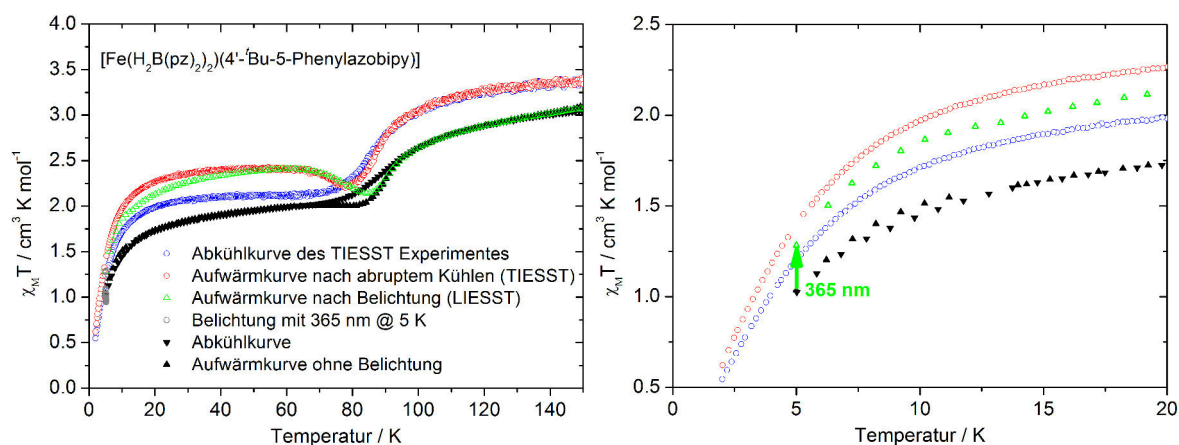


Abbildung 4.3.2: Suszeptibilitätsmessung des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4'\text{-}^t\text{Bu}\text{-}5\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplexes (**22**). Rechts: Detaillierte Ansicht des Bereiches < 20 K.

Auch an dieser Probe konnte der LIESST-Effekt nachgewiesen werden. Die Probe wurde über einen Zeitraum von einer Stunde mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt (Abb. 4.3.2, rechts, grüner Pfeil), da bei dieser Wellenlänge der größte Anteil an metastabilem high-spin-Zustand generiert werden konnte. Die grüne Kurve in Abb. 4.3.2, zeigt den Verlauf des LIESST-Verhaltens. Der metastabile high-spin-Zustand ist nahezu während des gesamten Plateaus stabil. Ab 62 K beginnt die Relaxation des Systems und bei 88 K stimmen die gemessenen Werte wieder mit den Werten der Aufwärmkurve überein. Darüber hinaus kann der metastabile high-spin Zustand durch abruptes Kühlen eingefroren werden (Abb. 4.3.2, rot). Der Verlauf der Spinübergangskurve äh-

nelt dem der belichteten Probe (Abb. 4.3.2, grün). Das „Einfangen“ des angeregten Zustands durch Kühlen wurde auch schon an anderen Systemen nachgewiesen.^[26–29,144]

Dieses interessante Verhalten und der unvollständige Spinübergang lassen auf starke kooperative Wechselwirkungen im Festkörper schließen. Der starre Molekülverbund im Festkörper verhindert eine vollständige Umwandlung in den low-spin-Zustand, wie es schon für andere $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe gezeigt werden konnte.^[31,145]

4.3.1.2 ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

Für ein besseres Verständnis des stufenweisen Spinübergangs im Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (**21**) wurden im Bereich des Spinzustandswechsels Mößbauer-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Das 80 K Mößbauer-Spektrum enthält ein einzelnes Dublett mit einer Isomerieverschiebung von 0.46 mm/s und einer kleinen Quadrupolaufspaltung von 0.68 mm/s (Abb. 4.3.3, blau). Dieses Dublett ist charakteristisch für eine Eisen(II)-low-spin-Spezies.^[146] Ab einer Temperatur von 100 K kommt ein neues Dublett mit einer Isomerieverschiebung von 1.26 mm/s und einer großen Quadrupolaufspaltung von 2.00 mm/s hinzu, welches mit zunehmender Temperatur stetig intensiver wird (Abb. 4.3.3, rot). Dieses kann dem high-spin-Zustand zugeordnet werden.^[146] In Übereinstimmung mit der Suszeptibilitätsmessung (s. Abb. 4.3.1) erfolgt im Bereich von 190 bis 200 K eine nahezu vollständige Umwandlung des Komplexes **21** in den high-spin Zustand. Jedoch ist im 200 K Spektrum ein asymmetrisches Resonanzsignal detektierbar (Tab. 4.2 **), welches auf schnelle high-spin/low-spin Relaxationsprozesse hindeuten könnte.^[147–150] Diese wurden bereits im Komplex $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ beobachtet.^[151] Zusätzlich nimmt die Intensität des high-spin Signals aufgrund der Temperaturabhängigkeit des DEBYE-WALLER-Faktors mit zunehmender Temperatur ab.^[146]

Tabelle 4.2: Fitting-Parameter der Mößbauer-Spektren des Komplexes **21**.

Temperatur [K]	δ_{IS} [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
	HS, LS*	HS, LS*
80	0.46*	0.68*
100	1.26, 0.48*	2.00, 0.70*
145	1.15, 0.45*	2.00, 0.69*
190	1.08, 0.45*	1.98, 0.61*
200	1.05, 0.60**	2.05, 0.44**
300	0.99, 0.60**	1.82, 0.44**

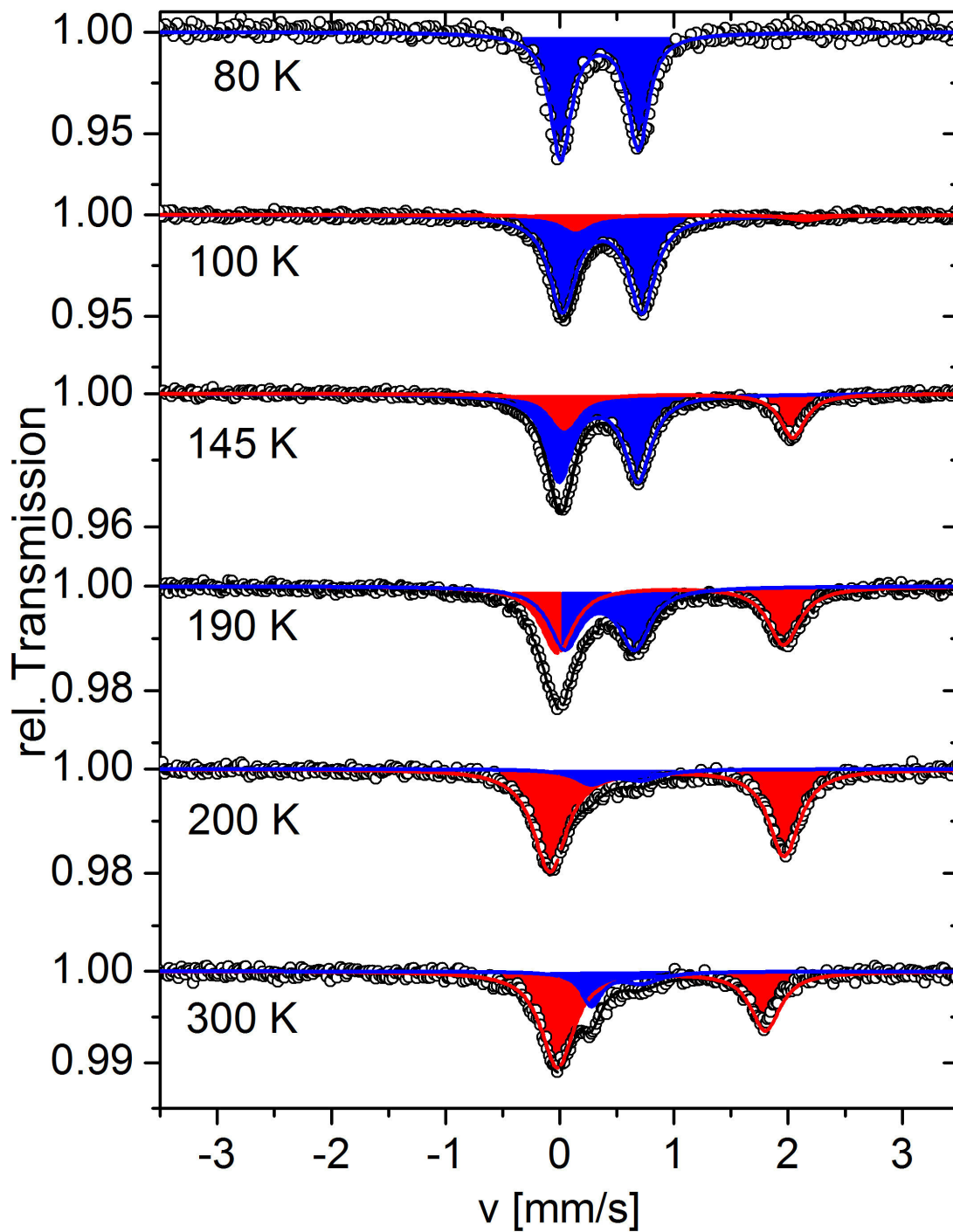


Abbildung 4.3.3: Mößbauer-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (21).

Die Mößbauer-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**22**) sind in Abb. 4.3.4 abgebildet. Bei 300 K ist ein Signal einer Eisen(II)-high-spin-Spezies mit einer Isomerieverschiebung δ_{IS} von 0.98 mm/s und einer großen Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von 1.92 mm/s zu erkennen (Abb. 4.3.4, rot). Während des Abkühlens der Probe ist ab 100 K ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von 0.51 mm/s und einer kleinen Quadrupolaufspaltung von 0.61 mm/s detektierbar (Abb. 4.3.4, blau). Ein weiteres Abkühlen der Probe auf 80 K führt zu einer verringerten Intensität des high-spin-Signals und einer Zunahme des low-spin-Signals.

Die Mößbauer-Spektren des Komplexes **22** bestätigen die Ergebnisse der SQUID-Messungen. Die Umwandlung vom high-spin- in den low-spin-Zustand ist bei tiefen Temperaturen nicht vollständig, sodass bei 80 K noch knapp über 50 % der Komplexmoleküle im high-spin-Zustand vorliegen. Anhand der Messungen der magnetischen Suszeptibilität ist zu erkennen, dass der Spinübergang im Bereich von 80 bis 150 K graduell verläuft. Die Mößbauer-Spektren belegen dieses Verhalten, da im 150 K-Mößbauer-Spektrum noch ein wenig intensives Signal des low-spin-Zustands detektierbar ist.

Die in Tab. 4.3 aufgeführten Fitting-Parameter der Mößbauer-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**22**) für die Werte der Isomerieverschiebung δ_{IS} und der elektrischen Quadrupolaufspaltung ΔE_Q ähneln stark den Werten der von A. BANNWARTH synthetisierten Verbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$.^[124] Der Spinübergang ist in der hier beschriebenen Verbindung **22** jedoch nicht vollständig. Dieses Verhalten kann also eindeutig auf die Einführung der *tert*-Butyl-Gruppe zurückgeführt werden.

Tabelle 4.3: Fitting-Parameter der Mößbauer-Spektren des Komplexes **22**.

Temperatur / K	δ_{IS} [mm/s] HS,LS*	ΔE_Q [mm/s] HS,LS*
80	1.11, 0.49*	2.70, 0.64*
90	1.11, 0.49*	2.77, 0.62*
100	1.11, 0.49*	2.72, 0.62*
150	1.07, 0.51*	2.48, 0.61*
300	0.98	1.92

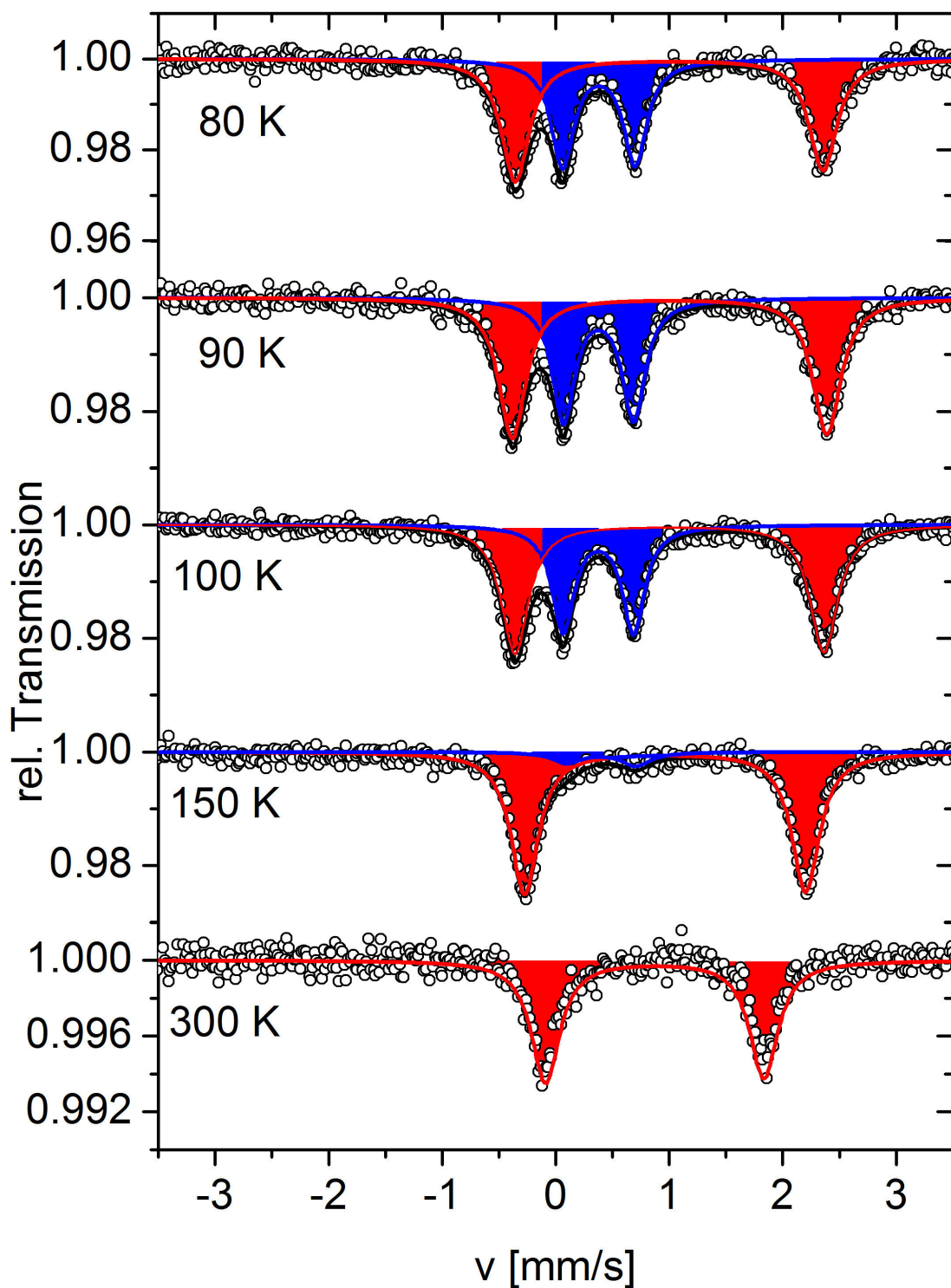


Abbildung 4.3.4: Mößbauer-Spektren des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4' - \text{}^t\text{Bu} - 5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (22).

4.3.1.3 UV/Vis-Spektroskopie

Die Suszeptibilitätsmessungen, sowie die ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie an den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexen **21** und **22** zeigten, den thermischen Spinübergang, der in allen Fällen durch kooperative intermolekulare Effekte geprägt wird. Zusätzlich wiesen die Belichtungsexperimente im SQUID-Magnetometer LIESST-Verhalten an beiden Verbindungen nach.

Überraschenderweise konnte im SQUID-Magnetometer die Probe mittels Licht nicht vollständig in den metastabilen high-spin-Zustand überführt werden. Dies könnte auf eine schnelle Relaxation oder eine zu geringe Durchdringung der Probe mit der gewählten Lichtquelle schließen. Um die Ursache der partiellen Anregung zu ergründen, wurden LIESST-Experimente mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie durchgeführt. Dazu wurden die Komplexe zusammen mit KBr verrieben und zu einer optisch transparenten Disk gepresst. Neben diesen KBr-Presslingen wurden die $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe **21** und **33** mittels Sublimation auf Quarzträger abgeschieden und als Filme im UV/Vis-Experiment vermessen.

Zunächst wurde ein Raumtemperatur-Spektrum der Verbindung aufgenommen (Abb. 4.3.5, rot). Im Anschluss wurde die Probe auf 4 K heruntergekühlt und ein weiteres Spektrum gemessen (Abb. 4.3.5, blau). Um die Probe in den metastabilen high-spin-Zustand zu überführen, wurde die Probe für zwei Minuten bestrahlt und erneut ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 4.3.5, grün). Die graufarbenen Spektren zeigen die Relaxation der Komplexe vom metastabilen high-spin-Zustand in den low-spin-Zustand.

Das low-spin-Spektrum des abgeschiedenen Films von Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (**21**) zeigt fünf Banden im Bereich von 200-1100 nm (Abb. 4.3.5, links oben). Die intensivste Absorptionsbande bei 329 nm ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenylazobipyridin-Liganden zuzuordnen.^[152] Die drei Absorptionsbanden im Bereich von 400-1000 nm resultieren aus MLCT-Übergängen.^[31,34]

Im KBr-Pressling sind neben der Doppelbande im Bereich von 350 nm zwei deutliche Absorptionsbanden zu erkennen. Im Gegensatz zu dem UV/Vis-Spektrum im Film ist der $\text{Fe} \rightarrow \text{bipy}$ -MLCT-Übergang im Bereich von 600-1000 nm durch eine Doppelbande gekennzeichnet (Abb. 4.3.5, links unten).

Im Raumtemperatur-Spektrum des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplexes (**21**) ist nur die intensive Bande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des 4-Phenylazobipyridin-Liganden enthalten (Abb. 4.3.5, rot, links).

4.3 Einfluss der Phenylazo-Einheit auf das Spincrossover-Verhalten im Festkörper

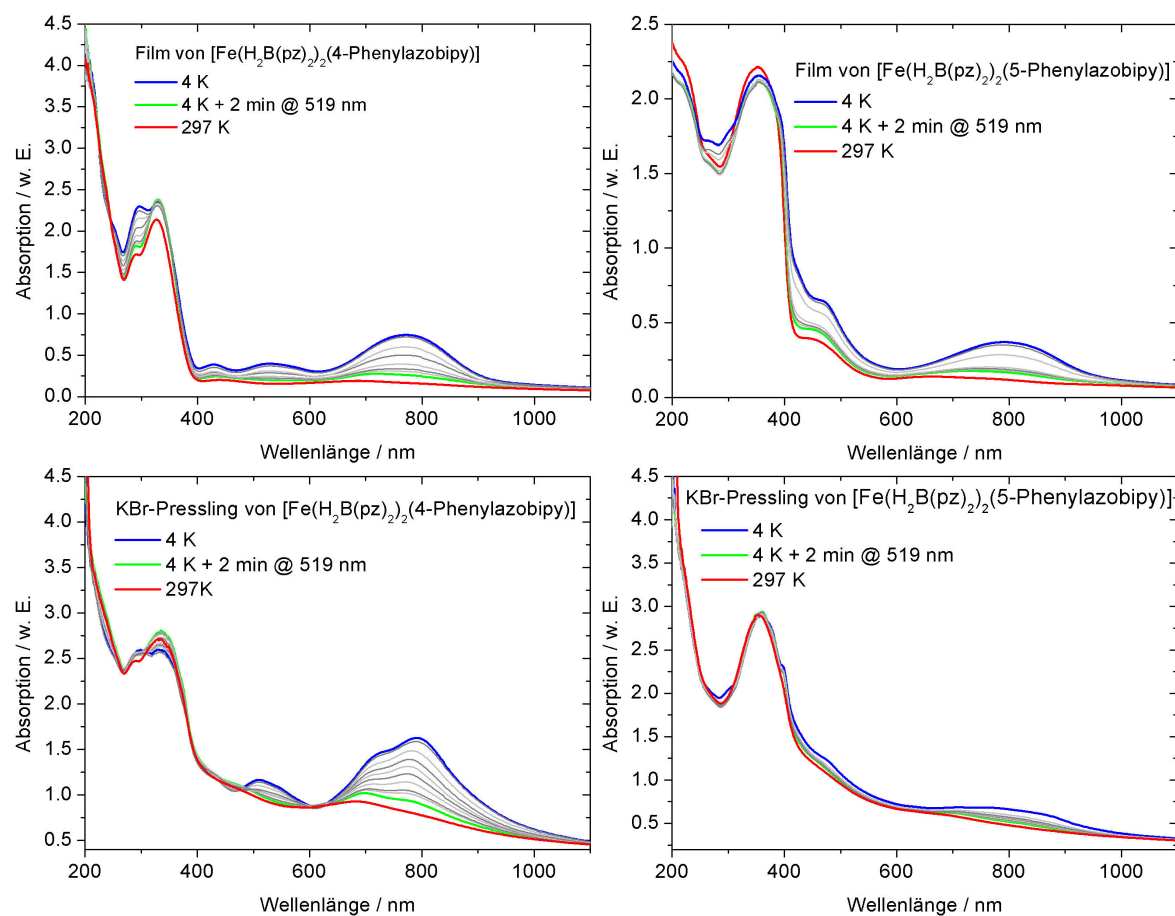


Abbildung 4.3.5: UVVis-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (**21**, links) und $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ (**33**, rechts) im Film (oben) und im KBr-Pressling (unten).

Nach einer zweiminütigen Belichtung der Probe mit 519 nm bei 4 K nimmt die Intensität aller MLCT-Banden signifikant ab, sodass der LIESST-Effekt sowohl im Film als auch im KBr-Pressling nachgewiesen werden konnte (Abb. 4.3.5, grün, links). Die graufarbenen Spektren zeigen die Relaxation des Systems in den low-spin-Zustand im Temperaturbereich von 30-70 K.

Das Raumtemperatur UV/Vis-Spektrum des $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplexes (**33**) weist im Film eine sehr intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande des 5-Phenylazo-Liganden bei 353 nm auf (Abb. 4.3.5, rot, rechts oben). Neben dieser Bande erscheinen noch zwei weitere weniger intensive Absorptionsbanden bei 450 nm und bei 660 nm, die aus MLCT-Übergängen resultieren. Im KBr-Pressling sind die MLCT-Übergänge von geringer Intensität (Abb. 4.3.5, rot, rechts unten).

Das Abkühlen der Probe auf 4 K und der daraus resultierende Spinübergang führt zu einer Intensitätszunahme der MLCT-Übergänge und zu einer Verschiebung der

Absorptionsbandenmaxima zu geringeren Energien. Durch einen Vergleich des Intensitätsverhältnisses zwischen dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang und dem Fe \rightarrow bipy-MLCT-Übergang in beiden $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen (**21**, **33**) kann beobachtet werden, dass der Fe \rightarrow bipy-MLCT-Übergang vom Metallzentrum in den 4-Phenylazobipyridin-Liganden einen höheren Extinktionskoeffizienten aufweist als der des 5-Phenylazobipyridin-Liganden.

Nachdem die Probe für zwei Minuten bei 4 K mit 519 nm belichtet wurde, war eine deutliche Abnahme der CT-Übergänge zu beobachten (Abb. 4.3.5, grün, rechts). Somit konnte gezeigt werden, dass dieser Komplex sowohl im Film als auch im KBr-Pressling LIESST-Verhalten aufweist. Bei 80 K stimmt das UV/Vis-Spektrum mit dem 4 K-Spektrum der unbelichteten Probe überein.

Die UV/Vis-Experimente an den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen bewiesen an beiden Verbindungen den LIESST-Effekt im KBr-Pressling und im über die Gasphase abgeschiedenen Film. Der Übergang vom high-spin- in den low-spin-Zustand verursacht eine deutliche Intensitätszunahme aller CT-Absorptionsbanden. Der metastabile high-spin-Zustand ist in beiden Fällen über 60 K stabil. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande des jeweiligen Phenylazobipyridin-Liganden verändert sich im Laufe des Experimentes nur kaum.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigten, dass die Einführung eines Phenylazobipyridin-Liganden in ein Spincrossover-System einen großen Einfluss auf das Spinübergangsverhalten des Komplexes besitzt. Die Spinübergangskurven besaßen aufgrund der Einführung einer Phenylazo-Einheit im Gegensatz zur Stammverbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ ^[138] Hystereseverhalten, einen zweistufigen Spinübergang und einen unvollständigen Spinübergang. Aus diesem Grund war es interessant, zu analysieren, welche Folgen die Einführung zweier Phenylazobipyridin-Liganden auf ein Spincrossover-System besitzt.

4.3.2 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe

Im Gegensatz zu den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen (**21,33**) müssten die $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25, 24**) einen Spinübergang bei höheren Temperaturen aufweisen und somit für die Spinschaltung in Lösung bei Raumtemperatur unter Ausnutzung des LD-LISC-Effektes geeignet sein. Für die experimentelle Bestimmung der Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$, die im Folgenden vorgestellt werden, dienten Messungen der magnetischen Suszeptibilität, die ^{57}Fe -Mößbauer-, die UV/Vis- sowie die Resonanz-Raman-Spektroskopie.

4.3.2.1 Suszeptibilitätsmessungen

In Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Winfried PLASS konnte die magnetische Suszeptibilität der $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25, 24**) im Bereich von 5 - 400 K mithilfe eines SQUID-Magnetometers gemessen werden (Abb. 4.3.6).

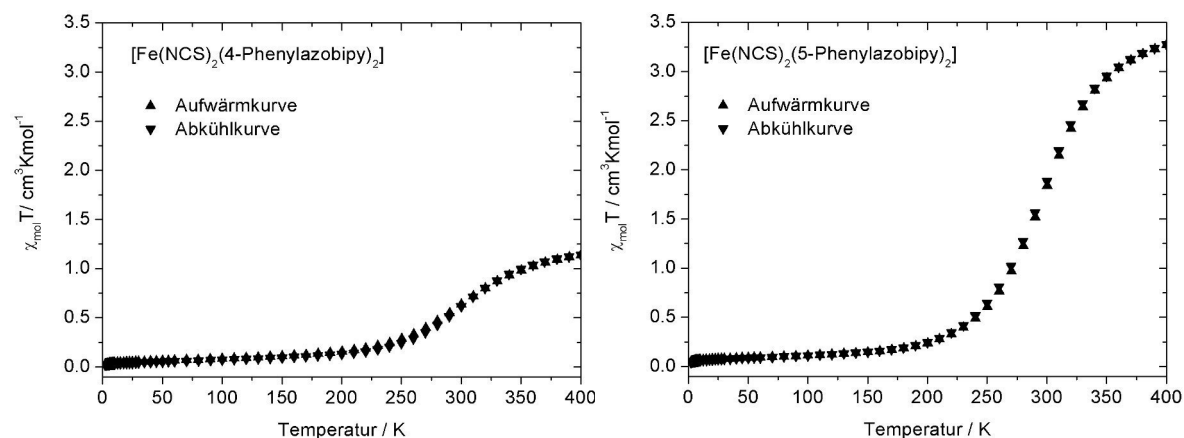


Abbildung 4.3.6: Suszeptibilitätsmessung des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**25**,links) und des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**24**,rechts).

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) zeigt einen gradueller Spinübergang, der ab 250 K beginnt und bei 400 K noch nicht abgeschlossen ist (Abb. 4.3.6, links). Bei 400 K besitzt die Spinübergangskurve nur noch eine sehr geringe Steigung, obwohl der Spinzustandswechsel bei dieser Temperatur in den high-spin-Zustand noch nicht vollständig ist. Im Fall des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) liegt ebenfalls ein gradueller Spinübergang vor, der um 295 K zentriert ist. Der Spinübergang beginnt bei 200 K und ist bei 400 K nahezu abgeschlossen. Die Berechnung des magnetischen Momentes μ_{eff} der Probe bei 400 K beträgt 5.12 B.M. Für ein Eisen(II)-Ion im high-spin-Zustand wird ein gemessenes magnetisches Moment im Bereich von 5.10 B.M.-5.70 B.M. erwartet.^[12]

Diese Proben wurden im SQUID-Magnetometer über einen Lichtwellenleiter bei kryogenen Temperaturen mit Licht einer Wellenlänge von 510 nm bestrahlt. Während der Bestrahlung konnte eine geringe Zunahme des magnetischen Momentes der Probe beobachtet werden. Der LIESST-Zustand war allerdings im Gegensatz zu den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2](\text{Phenylazobipy})$ -Komplexen (**21,33**) nach dem Ausschalten der Lichtquelle nicht stabil. Dies könnte bedeuten, dass die Relaxationszeiten des LIESST-Zustands bei den $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexen (**25,24**) kürzer sind als bei den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2](\text{Phenylazobipy})$ -Komplexen.

4.3.2.2 ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

Mithilfe der ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie sollte der Spinübergang in den NCS-Komplexen (**25,24**) nachvollzogen werden. Auf der linken Seite der Abb. 4.3.7 sind die Mößbauer-Spektren des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**25**) gezeigt, die bei 80 K und bei 300 K ein Dublett mit einer geringen Quadrupolaufspaltung von 0.48 mm/s aufweisen. Diese Mößbauerspektren sind charakteristisch für ein Eisen(II)-Ion im low-spin-Zustand.

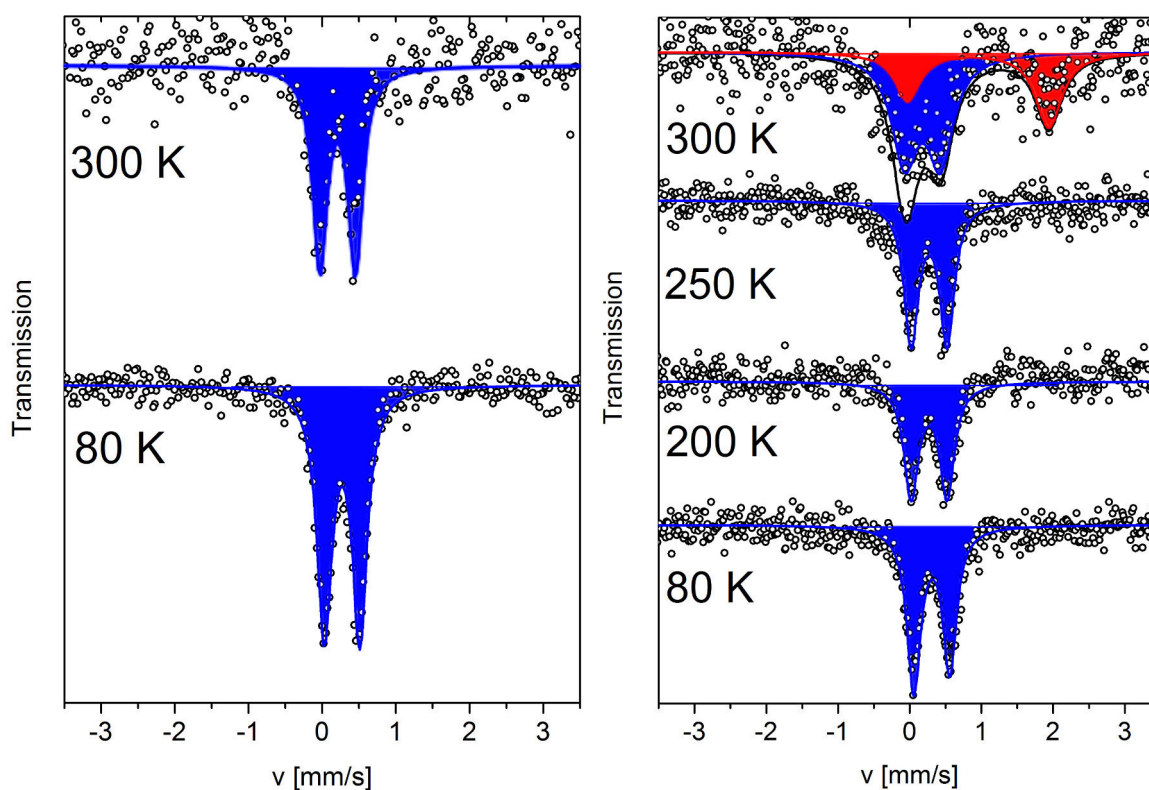


Abbildung 4.3.7: Mößbauer-Spektren des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**25**, links) und des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**24**, rechts).

Auf der rechten Seite sind die Mößbauer-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) in einem Temperaturbereich von 80 K bis 300 K gezeigt. Das 80 K-Spektrum zeigt ein leicht asymmetrisches Dublett mit einer kleinen Quadrupolaufspaltung von 0.50 mm/s. Bei 300 K liegen sowohl ein Dublett mit einer kleinen als auch ein Dublett mit einer großen Quadrupolaufspaltung von 1.97 mm/s vor. Aus der Suszeptibilitätsmessung geht hervor, dass der Spinübergang bei 200 K beginnt und bei 300 K noch nicht abgeschlossen ist. Dieser Verlauf wird durch die Mößbauer-Spektren teilweise wiedergegeben. Bei 250 K ist zwar noch kein zusätzliches Dublett zu erkennen, allerdings scheint sich bei einer Geschwindigkeit von -0.45 mm/s eine neue Spezies zu bilden. Bei 300 K ist es möglich, die geringe Ausbildung einer Eisen(II)-high-spin-Spezies zu detektieren.

Dass in den 300 K-Mößbauer-Spektren der beiden Komplexe (**25,24**) die erwartete high-spin-Spezies ausbleibt bzw. nur schwach zu erkennen ist, kann mit der Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors erklärt werden. Mit zunehmender Temperatur sinkt die Wahrscheinlichkeit, dass die Absorption des γ -Quants durch die Probe rückstoßfrei erfolgt, sodass die Probe nicht mehr in den angeregten Zustand überführt werden kann.^[146]

Die Fitting-Parameter der Mößbauer Spektren sind in Tab. 4.4 aufgeführt.

Tabelle 4.4: Fitting-Parameter der Mößbauer-Spektren der Komplexe **25, 24**.

Temperatur	Verbindung			
	Komplex 25		Komplex 24	
[K]	δ_{IS} [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]	δ_{IS} [mm/s]	ΔE_Q [mm/s]
300	0.32	0.48	0.30	0.50
			1.06	1.97
250			0.38	0.50
200			0.38	0.50
80	0.38	0.48	0.42	0.50

4.3.2.3 UV/Vis-Spektroskopie

Während der Belichtungsexperimente im SQUID-Magnetometer konnte für die $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25,24**) keine metastabile Situation detektiert werden. Jedoch wurde im Stammsystem $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ der LIESST-Effekt nachgewiesen^[40], sodass in einem Temperaturbereich von 4 bis 297 K UV/Vis-spektroskopische Messungen durchgeführt wurden. Die Komplexe wurden zusammen mit KBr verrieben und im Anschluss zu einer optisch transparenten Disk gepresst.

Vor dem Abkühlen der Probe auf 4 K wurde ein Spektrum bei Raumtemperatur aufgenommen (Abb. 4.3.8, rot). Nach der Messung des 4 K-Spektrums (Abb. 4.3.8, blau) wurde die Probe für 2 Minuten mit 519 nm belichtet, um diese in den metastabilen high-spin-Zustand zu überführen, und ein weiteres Spektrum aufgenommen (Abb. 4.3.8, grün). Die graufarbenen Spektren, die in einem Temperaturbereich von 30 - 80 K aufgenommen wurden, zeigen die Relaxation des Systems in den low-spin-Zustand an. Abschließend wurde die Probe aufgetaut und erneut ein Raumtemperatur-Spektrum aufgenommen, um überprüfen zu können, ob der Komplex während des Experimentes intakt geblieben ist.

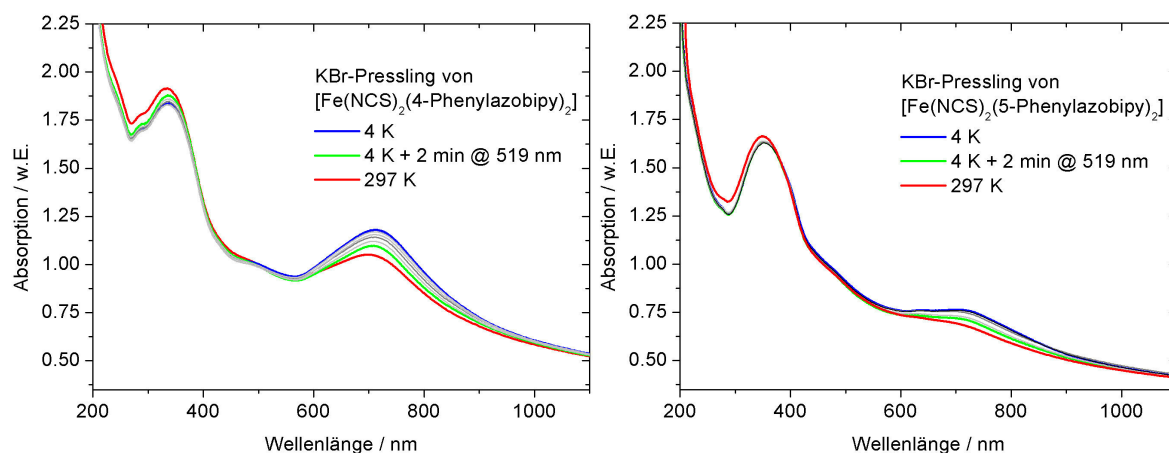


Abbildung 4.3.8: UV/Vis-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**, links), und $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**, rechts) in einem KBr-Pressling.

Das UV/Vis-Spektrum des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**25**) im KBr-Pressling weist zwei intensive Absorptionsbanden auf. Die intensivere Absorptionsbande bei 333 nm ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenylazobipyridin-Liganden^[152] zuzuordnen und die Absorptionsbande bei 697 nm resultiert aus einem $\text{Fe} \rightarrow \text{bipy}$ -MLCT-Übergang^[9]. Die Intensität dieses MLCT-Übergangs im Raumtemperatur-Spektrum und die geringe Zunahme im 4 K-Spektrum deuten daraufhin, dass die Verbindung schon bei Raumtemperatur zum Großteil im low-spin-Zustand vorliegt.

Aus der Belichtung bei 4 K mit einer Wellenlänge von 519 nm resultiert eine Abnahme des MLCT-Übergangs um 10 %, was auf den LIESST-Effekt hindeutet. Der Komplex ist nun zum Teil im metastabilen high-spin-Zustand „eingefangen“. Die nur geringe Intensitätsabnahme der Absorptionsbande könnte auf eine sehr schnelle Relaxation des Systems in den low-spin-Zustand hindeuten. Die sehr schnelle Relaxation des Systems in den low-spin-Zustand würde auch die Beobachtung im Rahmen der Suszeptibilitätsmessungen erklären. Das bei 70 K aufgenommene Spektrum entspricht dem low-spin-Spektrum der unbelichteten Probe.

Die Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des 4-Phenylazobipyridin-Liganden verändert sich im Laufe des Belichtungsexperimentes kaum. Im high-spin-Zustand ist die Absorptionsbande dieses Übergangs geringfügig intensiver.

Im Gegensatz zum NCS-Komplex mit dem 4-Phenylazobipyridin-Liganden (**25**) ist der Fe \rightarrow bipy-MLCT-Übergang bei 699 nm im Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) weniger intensiv (Abb. 4.3.8, rechts). Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenylazobipyridin-Liganden befindet sich bei 348 nm und ist deutlich intensiver im Vergleich zum MLCT-Übergang. Der MLCT-Übergang nimmt während des Abkühlens von 297 K auf 4 K nur geringfügig an Intensität zu. Diese geringe Intensitätszunahme ist im Hinblick auf die Suszeptibilitätsmessung verwunderlich, da die Verbindung sich in diesem Temperaturbereich schon zu über 50 % in den high-spin-Zustand umgewandelt hat. Die Belichtung der auf 4 K abgekühlten Probe führt zu einer geringen Abnahme des MLCT-Übergangs, was ebenfalls auf den LIESST-Effekt hindeutet. Bei 70 K entspricht das gemessene UV/Vis-Spektrum dem 4 K-Spektrum der unbelichteten Probe.

Der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 5-Phenylazobipyridin-Liganden verändert sich im Laufe des Belichtungsexperimentes kaum. Im high-spin-Zustand ist die Absorptionsbande dieses Übergangs geringfügig intensiver.

Die Tieftemperatur-UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen beweisen das LIESST-Verhalten beider $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe im KBr-Pressling. In den Untersuchungen am Festkörper im SQUID-Magnetometer konnte dieses Verhalten nur in Ansätzen nachgewiesen werden. Dies liegt vermutlich daran, dass die Zeitspanne zwischen Belichtung und Messen im UV/Vis-Experiment deutlich geringer ist als im SQUID-Magnetometer. Des Weiteren kann bei den SQUID-Experimenten nicht gewährleistet werden, dass das eingestrahelte Licht die Probe vollständig durchdringt.

4.3.2.4 Resonanz-Raman-Spektroskopie

Neben der UV/Vis-Spektroskopie eignet sich auch die Schwingungsspektroskopie als Untersuchungsmethode des thermischen Spincrossovers. Wie in Kapitel 2 beschrieben, geht der Spinübergang vom low-spin- in den high-spin-Zustand mit einer Metall-Ligand-Bindungs-Verlängerung von $\sim 0.2 \text{ \AA}$ einher, da die antibindenden e_g -Orbitale jeweils einfach besetzt werden.^[2,25] Diese Änderung der Metall-Ligand-Bindungslängen zwischen den beiden Spinzuständen kann mithilfe der Schwingungsspektroskopie untersucht werden. Die Schwingungen der Metall-Ligand-Bindungseinheit werden durch Strahlung des fernen Infrarot-Energiebereiches angeregt (FIR, $500\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$). So liegen die Fe-N_(bipy)-Schwingungsbanden des Stammsystems $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ bei 393.0 cm^{-1} bzw. bei 374.7 cm^{-1} im low-spin-Zustand und bei 235 cm^{-1} im high-spin-Zustand.^[35-37]

Für Komplexe, die z. B. einen Isothiocyanat- oder Isoselenocyanat-Liganden enthalten, dient die C=N-Streckschwingung des koordinierten Coliganden ebenfalls als IR-aktive Sonde für die Bestimmung des Spinzustands. Im low-spin-Zustand befindet sich diese im Bereich von $2120\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ und im Bereich von $2070\text{-}2060 \text{ cm}^{-1}$ für den high-spin-Zustand.^[9,33,39] Entgegen der Erwartung, dass sich die C=N-Bindung bei einer Verkürzung der Fe-N-Bindung im low-spin Zustand verlängert, erscheint die C=N-Schwingungsbande des low-spin-Zustands bei höheren Energien als im high-spin Zustand. Dieses Verhalten ist darin begründet, dass bei tiefen Temperaturen die π -Rückbindung in die π^* -Orbitale der Arylliganden so stark ist, dass sogar Elektronendichte aus den π^* -Orbitalen des NCS-Liganden abgezogen wird. Daraus resultiert eine Stärkung der C=N-Bindung im low-spin-Zustand im Vergleich zum high-spin-Zustand, da sich im high-spin-Zustand mehr Elektronendichte in den π^* -Orbitalen des NCS-Liganden befindet.^[38-41]

Diese Besonderheit der isothiocyanathaltigen Spincrossover-Komplexe wurde dazu genutzt in einem temperaturabhängigen Resonanz-Raman-Experiment, das Spinübergangsverhalten der NCS-Komplexe **25** und **24** unter stetiger Anregung durch einen Laser zu untersuchen. Dazu wurde von beiden $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexen (**25,24**) eine KBr-Disk gepresst und im Temperaturbereich von $30\text{-}295 \text{ K}$ Resonanz-Raman-Spektren aufgenommen. Bei Raumtemperatur wurde zunächst eine Übersichtsmessung durchgeführt, um die am besten geeignete Anregungswellenlänge zu bestimmen. Im Anschluss wurde die Probe heruntergekühlt und im Wellenzahlenbereich von $2425\text{-}1725 \text{ cm}^{-1}$ Resonanz-Raman-Spektren aufgenommen. Da das Gerät nicht mit einem Thermostaten ausgestattet ist, wurde während des Auftauens der Probe nach einer bestimmten Zeit ein Spektrum gemessen (Abb. 4.3.9).

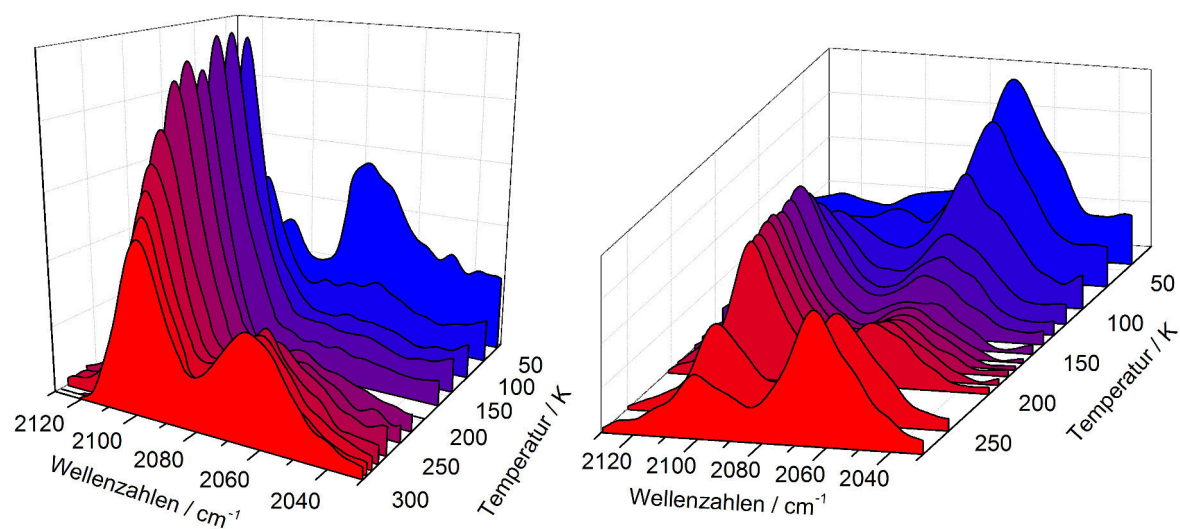


Abbildung 4.3.9: Temperaturabhängige Resonanz-Raman-Spektroskopie an den Komplexen $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**, links, $\lambda_{exc} = 514$ nm), und $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**, rechts, $\lambda_{exc} = 488$ nm) in KBr.

Für die temperaturabhängige Messung der Resonanz-Raman-Spektren des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**25**) wurde eine Anregungswellenlänge von 514 nm gewählt. Nach dem Abkühlen der Probe auf 40 K wurde alle 200 Sekunden ein Raman-Spektrum aufgenommen. Im Wellenzahlenbereich von 2130-2030 cm^{-1} kann der Spinübergang inklusive LIESST-Effekt anhand der C=N-Streckschwingung verfolgt werden.

Bei 40 K (Abb. 4.3.9, 1. blaues Spektrum, links) sind sowohl eine Schwingungsbande bei ~ 2100 cm^{-1} , die dem low-spin-Zustand zuzuordnen ist, als auch bei ~ 2070 cm^{-1} zu erkennen. Die Bande bei 2077 cm^{-1} deutet auf den durch die Anregungswellenlänge populierte metastabile high-spin-Zustand hin. Jedoch wird nicht die gesamte Probe vollständig in den high-spin-Zustand überführt, da auch bei 2107 cm^{-1} eine Bande der C=N-Streckschwingung erscheint. Im Temperaturbereich von 40-100 K ist bei 2077 cm^{-1} nur noch eine sehr schwache high-spin-Schwingungsbande zu erkennen, da der LIESST-Zustand bei diesen Temperaturen nicht mehr stabil ist und das System in den low-spin-Zustand relaxiert. Im Temperaturbereich von 110-250 K liegt die Probe ausschließlich im low-spin-Zustand vor. Ab 260 K verliert die Schwingungsbande des low-spin-Zustands bei ~ 2100 cm^{-1} an Intensität und bei 2077 cm^{-1} wird die high-spin-Schwingungsbande des Isothiocyanat-Coliganden sichtbar. Bei 300 K (Abb. 4.3.9, rot, links) ist schon eine deutliche high-spin-Absorptionsbande im Spektrum zu erkennen, dennoch liegt die Probe hauptsächlich im low-spin-Zustand vor.

Das Resonanz-Raman-Experiment bestätigt sowohl den aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen erhaltenen Spinübergangsverlauf als auch das LIESST-Verhalten, das nur im UV/Vis-Experiment gezeigt werden konnte.

Im Fall des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) wurde eine Anregungswellenlänge von 488 nm verwendet, um Resonanz-Raman-Spektren temperaturabhängig im Bereich von 42-280 K aufzunehmen. Nach dem Abkühlen der Probe auf 42 K wurde alle 100 Sekunden ein Raman-Spektrum aufgenommen. Wie an der C=N-Streckschwingung des Isothiocyanat-Liganden zu erkennen ist, zeigt die Probe neben dem thermischen Spinübergang zusätzlich LIESST-Verhalten.

Im blauen Spektrum bei 42 K in Abb. 4.3.9 (rechts) ist eine intensive high-spin-Bande bei 2066 cm^{-1} zu erkennen. Im Temperaturbereich von 42-70 K ist der LIESST-Zustand stabil, das System relaxiert allerdings teilweise in den low-spin-Zustand, wie an der schwachen Schwingungsbande im Raman-Spektrum bei 2119 cm^{-1} festzustellen ist. Ab einer Temperatur von 117 K besitzt die low-spin-Bande eine deutlich größere Intensität und nimmt weiter bis 155 K zu. Bis 194 K bleibt das Intensitätsverhältnis zwischen der Absorptionsbande bei 2119 cm^{-1} und der Schwingungsbande bei 2066 cm^{-1} konstant. Ab 205 K nimmt die Intensität der high-spin-Bande kontinuierlich zu, sodass im Temperaturbereich von 280-284 K die Intensität der high-spin-Bande im Vergleich zur low-spin-Bande deutlich größer ist.

Auch dieses Resonanz-Raman-Experiment steht im Einklang mit der Suszeptibilitätsmessung des Komplexes. Es konnte gezeigt werden, dass bei 284 K über 50 % der Moleküle in den high-spin-Zustand übergegangen sind. Des Weiteren scheint der LIESST-Zustand in diesem Komplex **24** über einen größeren Temperaturbereich stabil zu sein als im Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**).

4.3.3 Diskussion der Spinübergangseigenschaften der synthetisierten Spincrossover-Komplexe

Durch die vorangegangenen Experimente konnte gezeigt werden, dass die Einführung der Phenylazo-Einheit in zwei unterschiedlichen Spincrossover-Komplexen einen großen Einfluss auf das Spinübergangsverhalten der jeweiligen Verbindung besitzt. Diese Änderung kann auf zwei Aspekte zurückgeführt werden:

1. Änderung des Spinübergangsverlaufes aufgrund eines veränderten Kooperativitätsgrades im Festkörper
2. Änderung der Spinübergangstemperatur aufgrund unterschiedlicher Ligandenfeldstärke

Unter Betrachtung des ersten aufgeführten Punktes ist es auffällig, dass der Spinübergang in den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen (**21,33**) aufgrund der Phenylazo-substituierten Bipyridin-Liganden einen unterschiedlichen Verlauf annimmt. Der Spinübergang im Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (**21**) erfolgt stufenweise, wohingegen der Spinübergang im Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ (**33**) mit einer 6 K-breiten Hysterese abläuft.

Ein Spinübergang, der in zwei Schritten erfolgt, resultiert in der Regel aus einer „antiferromagnetischen Kopplung“ zwischen der low-spin- und der entstehenden high-spin-Spezies.^[2] Durch die Einführung der Phenylazo-Gruppe wird der Festkörperverbund flexibler und die Kooperativität wird verringert.^[153–155] Dadurch ist es möglich, dass eines von zwei benachbarten Molekülen im high-spin Zustand und das andere low-spin Zustand vorliegt (Spinübergangsverlauf aus Abb. 4.3.1, rechts, im Bereich von 20 bis 190 K). Im Fall einer solchen Situation wird von „weichen“ short-range“- Wechselwirkungen gesprochen. Der zweite Schritt des Spinübergangs verläuft durch „long-range“-Wechselwirkungen abrupt und deuten auf einen hohen Grad an Kooperativität hin (Spinübergangsverlauf aus Abb. 4.3.1, rechts, im Bereich von 190 bis 200 K).

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ (**33**) besitzt im Gegensatz zur Stammverbindung eine 6 K-breite Hysterese. Dies lässt auf eine Erhöhung der intermolekularen Wechselwirkung / Kooperativität schließen.

Die Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ der Stammverbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{bipy})]$ beträgt im Feststoff 160 K.^[138] Dieser Wert unterscheidet sich von beiden Spinübergangstemperaturen der synthetisierten Komplexe. Die Phenylazo-Einheit besitzt einen elektronenziehenden Effekt, sodass die σ -Donorstärke des Liganden herabgesetzt wird. Die

Substitution in 4-Position führt zu einer Erweiterung des konjugierten π -Systems und somit zu einer Verbesserung der π -Akzeptor-Eigenschaft des Liganden. Diese beiden Effekte gleichen sich nahezu aus, sodass der stufenweise Spinübergang in Komplex **21** um die Spinübergangstemperatur der Stammverbindung zentriert ist.

Im Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ (**33**) ist der Spinübergang um 95 K zentriert und findet somit bei deutlich niedrigeren Temperaturen statt. Die Verringerung der Spinübergangstemperatur im Komplex **33** kann mit der Verringerung der σ -Donorstärke durch den $-I$ -Effekt der Phenylazoeinheit erklärt werden. Im Gegensatz zur 4-Position führt die Substitution in 5-Position nicht zu einer Verbesserung der π -Akzeptor-Eigenschaft.

Entgegen der Erwartung, dass die Einführung einer *tert*-Butylgruppe im Komplex **22** die intermolekularen Wechselwirkungen verhindert, wurde der vollständige Spinübergang in den low-spin Zustand unterdrückt. Das Packungsdiagramm der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe wird durch den Liganden L bestimmt, indem die Liganden L ineinander „verflochten“ sind.^[31,145] Im Fall des Komplexes **22** verhindert die *tert*-Butylgruppe eine vollständige Umwandlung in den low-spin Zustand, da diese als intermolekularer „Enterhaken“ fungiert und somit die molekulare Bewegung (Volumenabnahme) während des Spinübergangs in den low-spin-Zustand blockiert.

Im Rahmen der Belichtungsexperimente im SQUID-Magnetometer konnte für beide Komplexe eine unterschiedliche Stabilität des metastabilen Zustandes festgestellt werden.

Basierend auf den Arbeiten von E. BUHKS *et al.*^[156] untersuchte A. HAUSER u.a. die Kinetik der high-spin \rightarrow low-spin Relaxationsprozesse. Ein Grundprinzip dieser Untersuchungen stellt das „inverse energy-gap“-Gesetz dar.^[157] Dieses besagt, dass die Tunnelrate k_{HL} von dem metastabilen high-spin-Zustand in den low-spin-Zustand durch die Energiedifferenz ΔE_{HL} zwischen dem low-spin- und dem high-spin-Zustand bestimmt wird. Je größer der Wert für ΔE_{HL} ist, desto größer ist der Wert der Tunnelrate k_{HL} . Mithilfe der Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ kann zwar keine exakte Aussage über die Energiedifferenz ΔE_{HL} getroffen werden, jedoch gibt der Wert von $T_{1/2}$ eine Tendenz für ΔE_{HL} an: Mit zunehmender Spinübergangstemperatur steigt auch die Energiedifferenz zwischen den beiden Spinzuständen.

Der lichtinduzierte metastabile high-spin-Zustand ist im Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(5\text{-Phenylazobipy})]$ (**33**) über einen größeren Temperaturbereich stabil als im Komplex **21** mit dem 4-Phenylazobipyridin-Liganden. Gemäß dem „inverse energy-gap“-Gesetz bedeutet dies, dass die Energiedifferenz ΔE_{HL} zwischen dem low-spin- und dem high-spin-Zustand im Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (**21**)

größer ist. Daher kann auch aus den Ergebnissen der Belichtungsexperimente geschlossen werden, dass der 4-Phenylazo-Bipyridin-Ligand (**2**) ein stärkeres Ligandenfeld erzeugt als der 5-Phenylazobipyridin-Ligand.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität an den $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexen (**25,24**) zeigen, dass sich die Spinübergangseigenschaften durch die Einführung der Phenylazobipyridin-Liganden im Vergleich zur Stammverbindung $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ ^[9,16] zu höheren Temperaturen verschiebt und der Spinzustandswechsel graduell verläuft. Der Spinübergang im Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) beginnt bei 250 K und ist bei 400 K noch nicht abgeschlossen. Die Untersuchungen an den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen zeigten, dass der 4-Phenylazobipyridin-Ligand einen stufenweisen Spinübergang erzeugt. Das kann auch für den entsprechenden NCS-Komplex **25** angenommen werden, sodass im Temperaturbereich von 5 bis 400 K nur die graduelle Umwandlung in den high-spin Zustand erfolgt (Vgl. Abb. 4.3.1, links) und erst bei Temperaturen über 400 K der abrupte Spinübergang stattfindet.

Auch im Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) ist die Spinübergangstemperatur im Vergleich zur Stammverbindung $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ zu höheren Temperaturen verschoben. Allerdings ist die Umwandlung in den high-spin-Zustand bei 400 K nahezu abgeschlossen. Wie auch bereits an den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ (**33,21**) gezeigt werden konnte, resultiert der graduelle Verlauf des Spinübergangs im Vergleich zur Stammverbindung aus der Erhöhung der Flexibilität durch Einführung der Phenylazo-Einheit.^[153-155] Dadurch kann aber nicht die Verschiebung von $T_{1/2}$ zu höheren Temperaturen erklärt werden. Untersuchungen an $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\alpha\text{-diimin})_2]$ -Komplexen zeigten, dass das Packungsdiagramm durch zwei Arten von Wechselwirkungen bestimmt ist^[153]: Zum einen die π - π -Wechselwirkungen zwischen den Diimin-Liganden und zum anderen eine Art von „Donor-Akzeptor“-Wechselwirkungen zwischen dem Schwefelatom des NCS-Liganden und zwei Kohlenstoffatomen des elektronenarmen Diimin-Liganden. Die Einführung der Phenylazo-Einheit verringert die Elektronendichte im Bipyridin-Liganden und somit wird die „Donor-Akzeptor“-Wechselwirkung verstärkt. Diese Zunahme der intermolekularen Wechselwirkungen stabilisiert den low-spin Zustand, da eine Volumenzunahme des Komplexmoleküls während des Spinübergangs in den high-spin Zustand erschwert wird.

Die Belichtungsexperimente im SQUID-Magnetometer an den $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexen (**25,24**) wurden unter denselben Bedingungen durchgeführt wie die Belichtungsexperimente an den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen (**21,33**). Im Gegensatz zu den Belichtungsexperimenten an den Komple-

nen (**21,33**) konnte im Fall der $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25,24**) der LIESST-Effekt nicht nachgewiesen werden, sodass für diese Komplexe eine schnellere Relaxation in den low-spin-Zustand angenommen werden muss. Diese Beobachtung entspricht dem „inverse energy-gap“-Gesetz, da beide NCS-Komplexe aufgrund der höheren Spinübergangstemperatur eine größere Energiedifferenz ΔE_{HL} als die $\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2$ -Komplexe besitzen.

Die UV/Vis-Spektroskopie an den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen (**21,33**) stützte die Ergebnisse aus den Messungen der magnetischen Suszeptibilität. Sowohl im KBr-Pressling als auch im über die Gasphase abgeschiedenen Film konnte das LIESST-Verhalten in beiden Komplexen nachgewiesen werden. Anhand der Intensitätsänderung der $\text{Fe} \rightarrow \text{bipy-MLCT}$ -Bande konnte festgestellt werden, dass, im Gegensatz zu den Messungen im SQUID-Magnetometer, im KBr-Pressling bzw. im Film deutlich mehr Komplexmoleküle in den metastabilen high-spin-Zustand überführt werden konnten. Dieses Resultat zeigt, dass die Probe im SQUID-Magnetometer nicht vollständig von der Lichtquelle durchdrungen wurde.

Darüber hinaus wurde in den UV/Vis-Spektren ein Intensitätsunterschied der $\text{Fe} \rightarrow \text{Phenylazobipy-MLCT}$ -Absorptionsbande deutlich, die im Vergleich zum Stammsystem um 130 nm zu geringeren Energien verschoben ist. Die Absorptionsbande des MLCT-Übergangs im Bereich von 600-950 nm ist beim $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ -Komplex (**21**) intensiver als die Absorptionsbande des Komplexes (**33**) mit dem 5-Phenylazobipyridin-Liganden.

Die einzige Größe, die die Intensität eines elektronischen Übergangs beeinflusst, ist die elektrische Dipol-Wechselwirkung bzw. die Ladungsübertragung während des Übergangs.^[12] Im Vergleich der beiden Phenylazobipyridin-Liganden muss daher der Ladungsübertrag vom Eisen(II)-Ion in das 4-Phenylazobipyridin größer sein, als vom Metallzentrum in das 5-Phenylazobipyridin. Wie zuvor erwähnt, führt die Funktionalisierung des 2,2'-Bipyridins in 4-Position, im Gegensatz zur Funktionalisierung in 5-Position, zu einer Erweiterung des konjugierten π -Elektronensystems des Liganden. Daher kann der 4-Phenylazobipyridin-Ligand mehr Elektronendichte vom Metallzentrum aufnehmen als der 5-Phenylazobipyridin-Ligand. Aus diesem Unterschied des π -Akzeptorcharakters resultiert die unterschiedliche Intensität des $\text{Fe} \rightarrow \text{bipy-MLCT}$ -Übergangs.

Anhand der Aufnahme der elektronischen Absorptionsspektren der $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25,24**) bei unterschiedlichen Temperaturen konnte sowohl der thermische Spin crossover als auch das LIESST-Verhalten beider Verbindungen im KBr-Pressling gezeigt werden. Dass das LIESST-Verhalten im

SQUID-Magnetometer nicht nachgewiesen werden konnte, ist auf die unterschiedlich lange Zeitspanne zwischen der Belichtung und der jeweiligen Messung zurückzuführen. Denn gemäß dem „inverse energy-gap“-Gesetz läuft die Relaxation vom metastabilen high-spin-Zustand in den low-spin Zustand bei Verbindungen mit hohen Spinübergangstemperaturen sehr schnell ab.

Die Untersuchungen an den $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexen (**25,24**) mittels der UV/Vis-Spektroskopie zeigten im Gegensatz zu den Beobachtungen aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen den LIESST-Effekt. Da der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) bei Raumtemperatur zu einem Großteil im low-spin-Zustand vorliegt, kann während des Abkühlens der Probe keine große Intensitätsänderung des MLCT-Übergangs beobachtet werden. Zusätzlich wird aus den UV/Vis-Spektren des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**24**) ersichtlich, dass der Fe \rightarrow bipy-MLCT-Übergang vom Metallzentrum in den 5-Phenylazobipyridin-Liganden aus den genannten Gründen keine großen Extinktionskoeffizienten aufweist, da die Intensitätsänderung während des fortgeschrittenen Spinübergangs nur sehr gering ist. Für beide NCS-Komplexe (**25,24**) ist der Fe \rightarrow Phenylazobipy-MLCT-Übergang im Vergleich zum Stammsystem^[9] um ca. 100 nm zu geringeren Energien verschoben.

Die Komplexe mit zwei photoschaltbaren Liganden wiesen im SQUID-Experiment keinen lichtinduzierten metastabilen high-spin-Zustand auf. Jedoch konnte das LIESST-Verhalten im UV/Vis-Experiment nachgewiesen werden, sodass noch eine weitere Spektroskopiemethode gewählt wurde, bei der die Probe unter stetiger Belichtung vermessen werden konnte. Dazu eignete sich die Resonanz-Raman-Spektroskopie, bei der von einem KBr-Pressling der jeweiligen Probe in unterschiedlichen Temperaturbereichen Schwingungsspektren unter Lichtanregung durch einen Laser aufgenommen wurden. Die Ergebnisse aus der Schwingungsspektroskopie bestätigten die Resultate aus der UV/Vis-Spektroskopie, sodass eindeutig das LIESST-Verhalten beider NCS-Komplexe nachgewiesen werden konnte.

Die durchgeführten Untersuchungen des Spincrossover-Verhaltens an den $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{Phenylazobipy})]$ -Komplexen (**21,33**) mit einem Phenylazobipyridin-Liganden und an den $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexen (**25,24**) mit zwei photoschaltbaren Liganden zeigten, dass die Einführung der Phenylazoeinheit sowohl die Spinübergangstemperatur als auch die kooperativen Eigenschaften im Festkörper ändert. Alle experimentellen Beobachtungen stehen im Einklang mit dem „inverse energy-gap“-Gesetz.

4.4 Versuche zur Spinschaltung in Lösung

Bevor die Resultate der neuen Verbindungen in diesem Kapitel diskutiert werden, folgt zunächst eine Kurzdarstellung der bislang im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. TUCZEK untersuchten Übergangsmetallkomplexe für die Spinschaltung in Lösung.

Erste Versuche zur Spinschaltung in Lösung wurden in Zusammenarbeit mit A. BANNWARTH an den Eisen(III)-Spincrossover-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{phenazpy})]^+$ (phenazpy = 3/4-(Phenylazo)pyridin) durchgeführt (s. Abb. 4.4.1).^[152] $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{L})]^+$ -Systeme mit photoschaltbaren Styrylverbindungen an der sechsten Koordinationsstelle wurden bereits von den Arbeitsgruppen um M.-L. BOILLOT^[158] und Y. MAEDA^[159] auf LD-LISC-Verhalten hin untersucht. Da Azoverbindungen im Vergleich zu den Styrylverbindungen als die besseren Photoschalter aufgrund des Ausbleibens photochemischer Nebenreaktionen^[73,74] gelten, wurden an der sechsten Koordinationsstelle des Eisen(III)-Zentrums das 3- bzw. 4-Phenylazopyridin koordiniert, da es in der Literatur bekannt ist, dass die Koordination eines Pyridin-Liganden an $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{L})]^+$ -Systeme zur Bildung von Spincrossover-Komplexen führt.^[160] Mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass sowohl der freie als auch der koordinierte (Phenylazo)pyridin-Ligand reversibel mittels Licht unterschiedlicher Wellenlänge geschaltet werden kann. Der Einfluss der photoinduzierten Isomerisierung auf das magnetische Moment des Metallzentrums wurde in NMR-Experimenten nach der EVANS-Methode^[50] untersucht. Die unbelichtete Probe wies ein großes magnetisches Moment auf, das auf ein Eisen(III)-Ion im high-spin-Zustand schließen lässt. Da nach Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm das magnetische Moment der Probe entgegen der Erwartung abnahm, wurde die Bildung eines μ -hydroxo-Komplexes nach Dekoordination des photoschaltbaren Liganden vermutet. In einem μ -hydroxo-Komplex koppeln die beiden Metallzentren antiferromagnetisch^[161], woraus eine Abnahme des magnetischen Momentes resultiert.

Um die Bildung des zweikernigen Komplexes zu vermeiden, wurden in einer zweiten Messung nach der EVANS-Methode^[50] trockene, deuterierte Lösungsmittel und ein zehnfacher Überschuss an photoschaltbarem Liganden eingesetzt. Nach dem Belichten der Probe mit einer Wellenlänge von 365 nm wurde keine bzw. eine sehr geringe Änderung des magnetischen Momentes festgestellt, sodass gezeigt werden konnte, dass die Isomerisierung des photoschaltbaren Liganden das magnetische Moment des Metallzentrums in diesem Komplex nicht beeinflusst.

Zusätzlich zu den experimentellen Ergebnissen wurden von A. BANNWARTH und W. THIMM für jedes Isomer mit unterschiedlichen Funktionalen und dem

TZVP-Basissatz^[162] die elektronischen Grundzustände und die freie Standardreaktionsenthalpie ΔG^0 bzw. die Differenzen der Standardreaktionsenthalpie zwischen dem *trans*- und dem *cis*-Isomer $\Delta(\Delta G^0_{cis-trans})$ berechnet. Die DFT-Rechnungen unterstützen das Experiment und zeigten ebenfalls, dass die Isomerisierung des Liganden nur einen sehr geringen Einfluss auf das magnetische Moment besitzt.^[152]

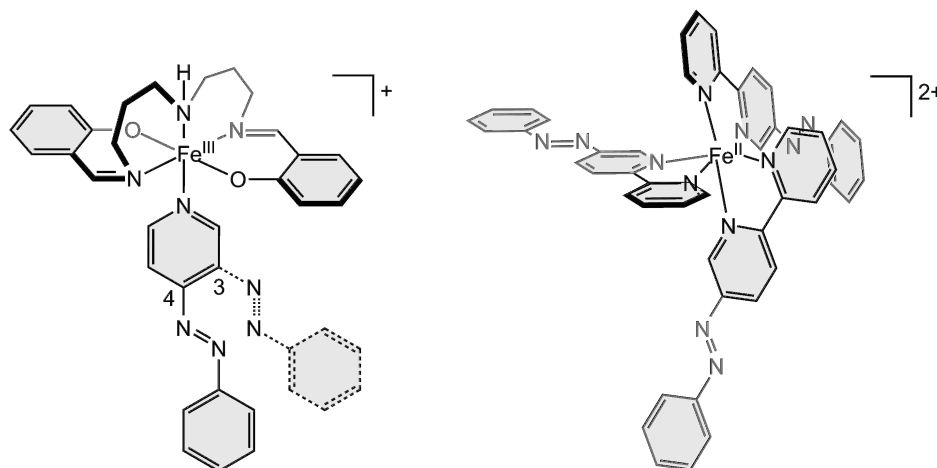


Abbildung 4.4.1: $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{phenazpy})]^+$ (links), $[\text{Fe}(5\text{-Phenylazobipy})_3]^{2+}$ (rechts).

Ein Schalter zeichnet sich im Allgemeinen durch zwei ansteuerbare Stellungen aus, AN und AUS (s. Kapitel 2.5). Neben deutlichen Unterschieden im optischen Absorptionsspektrum während des Spinübergangs ändert sich auch das magnetische Moment des Komplexes. Unter Betrachtung der magnetischen Eigenschaften wäre ein diamagnetischer Komplex ausgeschaltet und eine paramagnetische Verbindung eingeschaltet. Nach dieser Betrachtung ist ein magnetisch ausgeschalteter Komplex mit einem Eisen(III)-Komplex nicht zu realisieren, sodass der Fokus der zukünftigen Forschung auf Eisen(II)-Systemen liegen sollte. Aus den Untersuchungen an den $[\text{Fe}(\text{salten})(\text{L})]^+$ -Systemen ging hervor, dass die Isomerisierung eines photoschaltbaren Liganden keinen großen Einfluss auf das magnetische Moment einer Probe besitzt, sodass mindestens zwei photoschaltbare Liganden an ein Metallzentrum koordiniert werden sollten.

Im Rahmen ihrer Bachelorarbeit synthetisierte H. BRANDENBURG den homoleptischen Komplex $[\text{Fe}(5\text{-Phenylazobipy})_3](\text{BF}_4)_2$ ausgehend von $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$ in Aceton (Abb. 4.4.1, rechts).^[95,163] Wie erwartet, lag der Komplex bis 300 K im diamagnetischen low-spin-Zustand vor. Im Rahmen eines EVANS-Experimentes in Toluol- d_8 wurde die Verbindung auf LD-LISC-Verhalten hin untersucht. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung in Toluol wurde die Probe *in situ* mithilfe von $\text{NaBAR}_4^{\text{F}}$ umgesalzt und im Anschluss ein EVANS-Experiment durchgeführt. Vor und nach der Belichtung

mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm konnte keine Verschiebung der beiden TMS-Signale detektiert werden, sodass das von den drei 5-Phenylazobipyridin-Liganden (**1**) erzeugte Ligandenfeld zu stark war, um einen Spinübergang durch die Isomerisierung der Liganden in die *cis*-Konfiguration zu induzieren.

Diese Ergebnisse führten dazu, einen photoschaltbaren Phenylazobipyridin-Liganden durch zwei Liganden zu ersetzen, die ein schwächeres Ligandenfeld erzeugen. Zusätzlich war das Ziel, neutrale Komplexe zu erhalten, da diese in der Regel besser in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, löslich sind. Des Weiteren durften die verwendeten Coliganden das erzeugte Ligandenfeld nicht zu stark verringern, da es sich um eine Spincrossover-Verbindung mit einer Übergangstemperatur leicht über Raumtemperatur handeln muss (Vgl. Abb. 4.0.1).

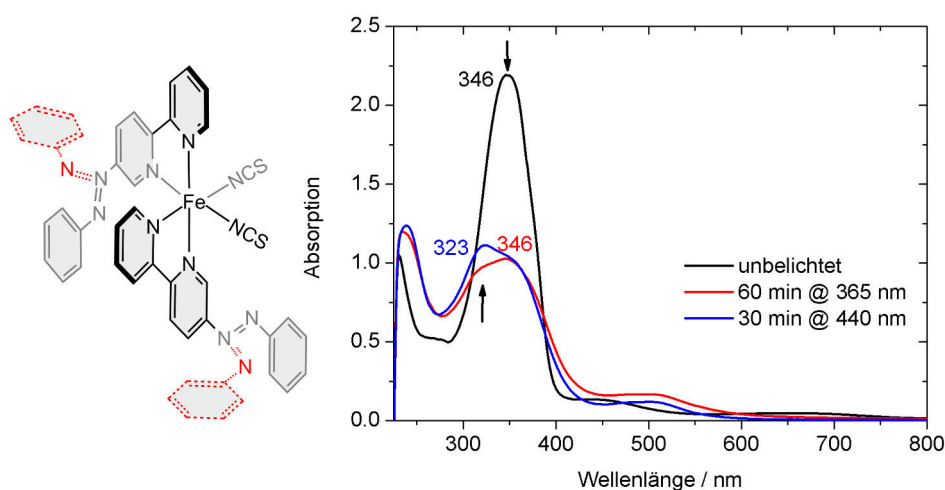


Abbildung 4.4.2: UV/Vis-Schaltexperiment an $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) in Dichlormethan.

Zunächst wurde das Schaltverhalten des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) untersucht. Wie in Kapitel 4.3 gezeigt, besaß dieser NCS-Komplex eine Spinübergangstemperatur von 295 K und war somit nahezu ideal für die Spinschaltung in Lösung bei Raumtemperatur. Da sich dieser Komplex nur in chlorierten Lösungsmitteln löste, wurde ein Schaltexperiment in Dichlormethan durchgeführt, bei dem der Isomerisierungsprozess mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt wurde (Abb. 4.4.2).

Im schwarzen Spektrum der unbelichteten Probe ist sowohl der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 346 nm als auch der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 5-Phenylazobipyridins (**1**) bei 438 nm enthalten. Zwischen 600 bis 750 nm ist eine schwache Absorptionsbande des Fe \rightarrow bipy-MLCT-Übergangs detektierbar. Da nach einer Belichtungszeit von 30 Minuten noch

keine deutliche Abnahme der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande zu erkennen war, wurde die Probe für weitere 30 Minuten belichtet. Dabei verfärbte sich die zuvor grüne Lösung rötlich. Die Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs verliert stark an Intensität, wohingegen die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande intensiver wird. Des Weiteren ist die Bande des Fe \rightarrow bipy-MLCT-Übergangs nicht mehr detektierbar. Nach einer 30-minütigen Belichtung mit 440 nm wurde ein weiteres UV-Spektrum aufgenommen, das in blau dargestellt ist. Die Lösung behielt die rötliche Färbung. Da eine neue Absorptionsbande bei 323 nm erscheint und keine Absorptionsbande im Bereich zwischen 600 bis 700 nm zu erkennen ist, weist daraufhin, dass sich der Komplex durch die Belichtung zersetzt hat.

Diese Dekomposition des Komplexes wurde auf das Dichlormethan zurückgeführt, da dieses unter UV-Belichtung hochreaktive Chlorradikale generieren kann^[136], die den Komplex angreifen. Die $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**24**, **25**) waren jedoch nur in chlorierten Lösungsmitteln löslich, sodass diese für die Spinschaltung in Lösung aufgrund ihrer Löslichkeitseigenschaften nicht geeignet waren.

Das Design mit zwei photoschaltbaren Liganden und zwei monoanionischen Coliganden wurde zum einen aus synthetischen Gründen und zum anderen aufgrund der optimalen Spinübergangstemperatur beibehalten. Im Hinblick auf die Synthese der neuen Komplexe war es zunächst einfacher, die Coliganden zu ersetzen, als am photoschaltbaren Liganden weitere funktionelle Gruppen einzuführen. Daher sollte zunächst überprüft werden, ob die Verwendung neuer Coliganden ausreicht, um die Löslichkeit der Komplexe in Toluol zu ermöglichen, ohne das Ligandenfeld zu schwächen.

Die neuen Coliganden sollten durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen oder $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen die Löslichkeit der Komplexe erhöhen. Das Trihydridocyanoborat (NCBH_3) und das Triphenylcyanoborat (NCBPh_3) erfüllten die aufgestellten Anforderungen bezüglich der Steigerung der Löslichkeit. Letzteres musste zuvor aus einer Schmelzreaktion zwischen Triphenylboran (**34**) und Natriumcyanid (**35**) synthetisiert werden.^[143]

Die synthetisierten Komplexe mit dem Trihydridocyanoborat-Coliganden wiesen ein verbessertes Löslichkeitsverhalten in polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Acetonitril, auf. Da Acetonitril allerdings ein koordinierendes Lösungsmittel ist, könnte dieses während der Belichtung die beiden monoanionischen Coliganden verdrängen. Diese Substitution würde zu einer paramagnetischen Verbindung führen.

Um diese Art von Nebenreaktionen zu vermeiden, sollte die Löslichkeit weiter verbessert werden. Dazu wurde das Triphenylcyanoborat als Coligand eingesetzt. Als photoschaltbarer Ligand wurde sich auf das 4-Phenylazobipyridin (**2**) konzentriert, da

der Unterschied in der Ligandenfeldstärke beider Isomere für diesen Liganden größer sein sollte. Die Elektronen sind im Falle des 4-Phenylazobipyridin (**2**) über einen größeren Bereich delokalisiert als im 5-Phenylazobipyridin (**1**), sodass durch die Isomerisierung in die *cis*-Konfiguration die π -Akzeptor-Eigenschaft des Liganden deutlich verringert und somit auch die Ligandenfeldstärke geringer sein sollte. Die Verwendung der Triphenylcyanoborate als Coliganden hatte den Effekt, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipyridin})]$ (**30**) schwach in Toluol löslich war, sodass ein Schaltexperiment erfolgen konnte, bei dem der Isomerisierungsprozess mithilfe der UV/Vis-Spektroskopie analysiert werden konnte (Abb. 4.4.3).

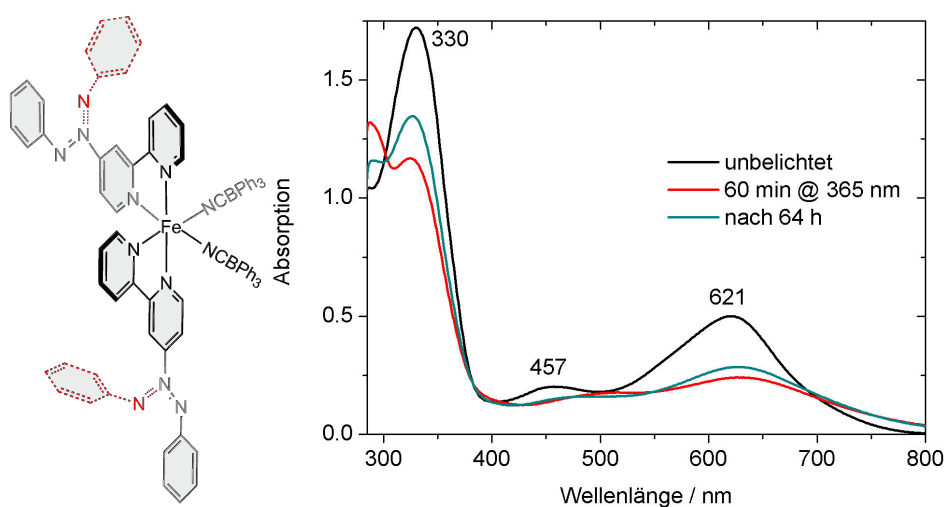


Abbildung 4.4.3: UV/Vis-Schaltexperiment an $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**30**) in Toluol.

Das Spektrum der unbelichteten Probe besitzt drei intensive Absorptionsbanden im Bereich von 200 nm bis 800 nm. Die intensivste der drei Absorptionsbanden ist dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 4-Phenylazobipyridins zuzuordnen. Bei 457 nm und 621 nm befinden sich MLCT-Übergänge des Eisen(II)-Ions in das Phenylazobipyridin. Eine einstündige Belichtung mit 365 nm führt zu einer Intensitätsabnahme aller drei Banden. Die Abnahme der Intensität der MLCT-Bande in Zusammenhang mit der Abnahme der π - π^* -Bande könnte auf einen Spinübergang vom low-spin- in den high-spin-Zustand und somit auf LD-LISC- Verhalten hindeuten. Im Anschluss wurde die Probe für eine Stunde mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm bestrahlt. Es konnte keine Veränderung im erhaltenen Spektrum zu dem Spektrum der Belichtung mit 365 nm detektiert werden. Der erhaltene Zustand ist demzufolge photochemisch irreversibel.

Da das *trans*-Isomer der Phenylazobipyridine das thermodynamisch stabilere Isomer ist, wurde untersucht, ob eine thermische Relaxation der Probe unter Lichtausschluss

stattfindet. Das UV-Spektrum nach 64 Stunden zeigt neben einer Zunahme der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande um 35 % ebenfalls eine Zunahme des MLCT-Übergangs bei 621 nm um ca. 17 %. Auch nach geraumer Zeit veränderte sich das Absorptionsspektrum der Probe nicht mehr (Abb. 4.4.3). Dieses Schaltexperiment deutete auf einen photoinduzierten Spinübergang hin, der weder photochemisch zurückgeschaltet werden konnte noch thermisch reversibel war. Zusätzlich ist interessant, dass der 4-Phenylazobipyridin-Ligand nur zu 35 % in die *trans*-Konfiguration relaxiert, da dieser in den Schaltexperimenten des freien Liganden um einen wesentlich größeren Anteil wieder in das thermodynamisch stabilere Isomer überführt werden konnte.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**30**) verhielt sich in Bezug auf die Belichtung mit 365 nm im UV/Vis-Experiment wie erwartet, sodass nun mittels der NMR-Methode nach EVANS^[50] der Einfluss der photoinduzierten Isomerisierung der Phenylazobipyridin-Liganden auf das magnetische Moment des Komplexes in Lösung untersucht werden sollte. Im NMR-Experiment nach der EVANS-Methode (Kapitel 2.2.3.2) wird aus der Verschiebung zweier Referenzsignale, wie z. B. TMS, das magnetische Moment der Probe berechnet. Der Shift der beiden Referenzsignale ist von der Komplex-Konzentration abhängig. Bei einer zu gering konzentrierten Lösung wird das Referenzsignal ($V_{\text{Lsg}} = 100 \mu\text{L}$) von dem Referenz Probensignal ($V_{\text{Lsg}} = 500 \mu\text{L}$) überdeckt, sodass trotz einer paramagnetischen Probe keine Verschiebung ermittelt werden kann.

Die Löslichkeit des $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**30**) in Toluol war zu gering, um mit diesem System ein EVANS-Experiment in Toluol durchzuführen. Als geeignete Position für eine zusätzliche Funktionalisierung des Phenylazobipyridins, um die Löslichkeit des Komplexes in Toluol zu steigern, stellte sich die 4'-Position heraus. Das Ziel der Funktionalisierung war, die Unterbindung intermolekularer Wechselwirkungen, sodass das Einführen einer *tert*-Butylgruppe in dieser Position den gewünschten Effekt erzielen sollte. Durch die Entwicklung der neuen Syntheseroute war es möglich, in einer konvergenten dreistufigen Synthese die *tert*-Butyl-funktionalisierten Phenylazobipyridin-Liganden (**36**) zu synthetisieren. Da durch die Verwendung des Triphenylcyanoborats (**29**) das bestmögliche Löslichkeitsverhalten beobachtet werden konnte, wurden die Komplexe $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4'\text{-}^t\text{Bu-n-Phenylazobipy})_2]$ (**31,32**) synthetisiert und auf deren Löslichkeitsverhalten hin untersucht.

Die Funktionalisierung steigerte die Löslichkeit, sodass beide Komplexe mit den *tert*-Butylfunktionalisierten Phenylazobipyridin-Liganden in Toluol löslich waren. Zunächst wurde der photoinduzierte Isomerisierungsprozess in einem UV/Vis-Experiment verfolgt (Abb. 4.4.4).

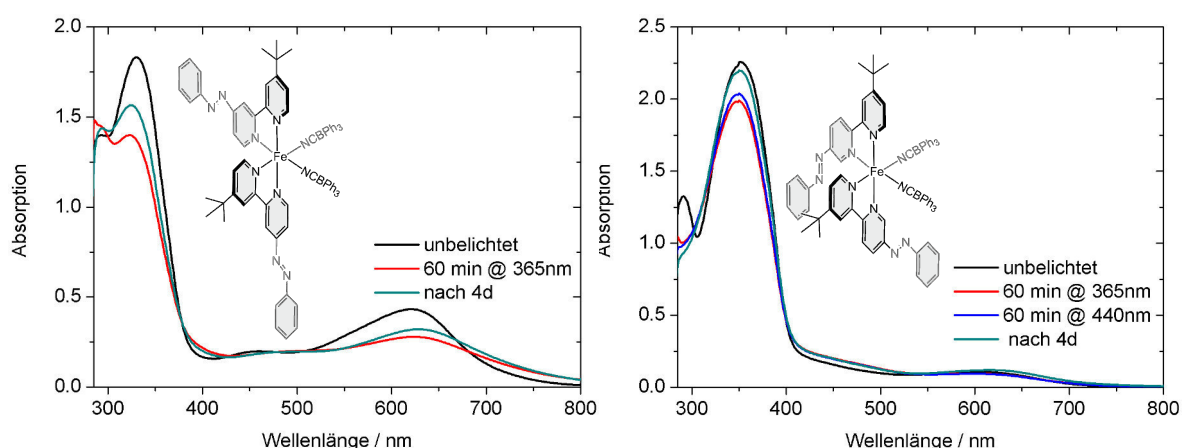


Abbildung 4.4.4: UV/Vis-Schaltexperiment an $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-n\text{-Phenylazobipy})_2]$: **31** (links), **32** (rechts) in Toluol.

Das unbelichtete Spektrum des $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-4\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**31**) (Abb. 4.4.4, links) beinhaltet die Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des 4'-^tBu-4-Phenylazobipyridins bei 330 nm und bei 621 nm die Absorptionsbande des MLCT-Übergangs aus den d-Orbitalen des Eisen(II)-Ions in die π^* -Orbitale des Phenylazobipyridins. Eine einstündige Belichtung des Komplexes mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einer Abnahme der Intensität der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande und einer gleichzeitigen Abnahme des MLCT-Übergangs. Wie im Belichtungsexperiment an dem Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**30**) veränderte sich das Absorptionsspektrum nach einer Belichtung mit 440 nm nicht. Das UV/Vis-Spektrum nach vier Tagen unter Lichtausschluss zeigt eine partielle Relaxation des Phenylazobipyridins in die *trans*-Konfiguration sowie des MLCT-Übergangs.

Das UV/Vis-Spektrum des $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**32**) (Abb. 4.4.4, rechts) weist eine intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande bei 352 nm und eine schwache Absorbanz bei 601 nm auf, welche dem MLCT-Übergang zuzuordnen ist. Nach einer einstündigen Belichtung der Probe mit 365 nm nimmt die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande geringfügig ab. Bei 450 nm steigt die Absorbanz und die Absorptionsbande des MLCT-Übergangs verliert an Intensität. Eine Bestrahlung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm führt nur zu einer sehr geringen Zunahme des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs. Die übrigen Banden verändern sich nicht. Das UV/Vis-Spektrum der Probe nach vier Tagen unter Lichtausschluss zeigt eine nahezu vollständige Relaxation des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs und eine geringfügige Zunahme im Bereich des MLCT-Absorptionsbande.

Da die Löslichkeit der neuen Eisen(II)-Komplexe durch die Funktionalisierungen entscheidend erhöht werden konnte, war es möglich, an diesen NMR-Experimente nach der EVANS-Methode in Toluol- d_8 durchzuführen. Die Ergebnisse der EVANS-Experimente sind in Tab. 4.5 aufgeführt.

Tabelle 4.5: EVANS-Messungen an den Komplexen $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**31**) und $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**32**).

Komplex	Lösungs- mittel	Konz. [mmol/L]	EVANS-Shift		
			unbelichtet	2 h @ 365 nm	1 h @ 440 nm
31	Toluol	1.77	8.5 Hz \cong 1.7 B.M.	5.8 Hz \cong 0.8 B.M.	(6.3 Hz \cong 1.0 B.M.)*
31 xs. Azoligand	Toluol	1.03	3.5 Hz \cong 0.9 B.M.	1.6 Hz \cong diamagn.	1.2 Hz \cong diamagn.
32 xs. NaNCBPh_3	CH_3CN	1.71	13 Hz \cong 2.6 B.M.	4.0 Hz \cong diamagn.	4.0 Hz \cong diamagn.

Im ersten EVANS-Experiment wurde von dem Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-4\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**31**) eine Lösung in Toluol- d_8 (1 % TMS als Referenz) mit einer Konzentration von 1.77 mmol/L hergestellt und ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen. Aus der Verschiebung zwischen dem Proben-Referenzsignal und dem Insert-Referenzsignal konnte ein magnetisches Moment von 1.7 B.M. bestimmt werden (s. Kapitel 2.2.3.2). Im Anschluss wurde die Probe für zwei Stunden mit 365 nm belichtet und erneut ein ^1H -NMR-Spektrum gemessen. Das magnetische Moment der Probe nahm entgegen der Erwartungen um 0.9 B.M. ab. Eine Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm erzielte keine Veränderung des magnetischen Momentes der Probe. Daher wurde die Probe über Nacht unter Lichtausschluss gelagert und am nächsten Tag vermessen (*). Nach einer thermischen Relaxation über Nacht wies die Probe ein magnetisches Moment von 1.0 B.M. auf. Aufgrund der schnellen Relaxation einer paramagnetischen Probe im NMR-Experiment verbreitern sich alle Signale.^[164] Die Referenzsignale besitzen eine Halbwertsbreite von ca. 0.5 Hz, sodass die geringe Zunahme des magnetischen Momentes nach der Relaxation auf Messungenauigkeiten im Rahmen der Messbedingungen zurückzuführen sein könnte.

Aus dem ersten EVANS-Experiment wurden überraschende Ergebnisse erhalten. Zum einen besitzt die Probe im unbelichteten Zustand im Gegensatz zum Festkörper in Lösung ein magnetisches Moment und zum anderen nimmt das magnetische Mo-

ment nach der Belichtung mit 365 nm ab. Das Vorhandensein einer paramagnetischen Spezies im Ausgangszustand könnte eventuell auf eine partielle Dekomposition des Komplexes zurückzuführen sein, sodass im zweiten EVANS-Experiment am Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-4\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**31**) in Toluol- d_8 ein Überschuss an photoschaltbarem Liganden eingesetzt wurde, um die Koordination dieses zu gewährleisten.

Der Vergleich zwischen den unbelichteten Proben des ersten und des zweiten EVANS-Experimentes zeigt, dass das magnetische Moment der zweiten Probe im Ausgangszustand um 0.8 B.M. geringer ist als das der ersten Probe. Die zweistündige Belichtung der Probe mit 365 nm führt wie im ersten Experiment zu einer Abnahme des magnetischen Momentes. Die Verschiebung der beiden Referenzsignale ist so gering, dass die Probe als diamagnetisch bezeichnet werden kann. Eine Belichtung der Probe mit 440 nm veränderte das magnetische Moment der Probe nicht weiter.

Da ein Überschuss an photoschaltbarem Liganden die Abnahme des magnetischen Momentes nicht verhinderte, sollte im dritten EVANS-Experiment ein Überschuss an dem Natriumsalz des Triphenylcyanoborats (**29**) eingesetzt werden, damit die stetige Koordination der NCBPh_3 -Coliganden gewährleistet ist. Das Natriumsalz des Triphenylcyanoborats (**29**) ist nicht in Toluol löslich, sodass für dieses Belichtungsexperiment das polarere Lösungsmittel Acetonitril eingesetzt wurde. Aus vorangegangenen UV/Vis-Experimenten stellte sich heraus, dass die photoinduzierte Isomerisierung des koordinierten 4'- ^tBu -5-Phenylazobipyridin-Liganden (**17**) am Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**32**) in Acetonitril in höheren Ausbeuten abläuft als die des 4'- ^tBu -4-Phenylazobipyridin-Liganden (**16**). Daher wurde im dritten EVANS-Experiment versucht, LD-LISC-Verhalten am Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**32**) in Acetonitril- d_3 nachzuweisen.

Im Vergleich zu den beiden vorangegangenen EVANS-Experimenten besitzt der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**32**) mit 2.6 B.M. das größte magnetische Moment im Ausgangszustand. Nach einer zweistündigen Bestrahlung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm nimmt das magnetische Moment der Probe so stark ab, dass diese im diamagnetischen Zustand vorliegt. Dieser Zustand blieb nach der Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm erhalten.

Aus diesen Experimenten geht hervor, dass weder der Einsatz eines Überschusses an photoschaltbarem Liganden noch an Coligand eine Abnahme des magnetischen Momentes verhinderte. Diese Abnahme führt zu der Annahme, dass der Komplex nach der Isomerisierung des photoschaltbaren Liganden durch eine Belichtung mit 365 nm nicht mehr intakt ist.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-4\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**31**) zeigt im UV/Vis-Experiment sowohl eine Abnahme des π - π^* -Übergangs des Phenylazobipyridin-Liganden als auch eine Abnahme des Fe \rightarrow bipy-MLCT-Übergangs. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen nach EVANS^[50] zeigten aber, dass diese Abnahme keine Zunahme des magnetischen Momentes zur Folge hatte und somit kein Spinübergang in den high-spin-Zustand induziert werden konnte. Selbst nach mehreren Tagen konnte der Ausgangszustand im UV/Vis-Spektrum durch thermische Relaxation nicht wieder erhalten werden. Aus den genannten Gründen wird eine Dekomposition des Komplexes während der Belichtung angenommen. Die NCBPh₃-Coliganden koordinieren nur schwach an das Metallzentrum und könnten daher durch die Belichtung dekoordinieren. Im darauffolgenden Schritt könnte die in die *cis*-Konfiguration überführte Azoeinheit mit den freien Elektronenpaaren der beiden Stickstoffatome koordinieren. Dadurch können Koordinationspolymere entstehen, bei denen der Phenylazobipyridin-Ligand an ein Metallzentrum mit den Pyridinonoratomen und an ein zweites mit der Azoeinheit koordiniert (Abb. 4.4.5). Durch die Koordination der in die *cis*-Konfiguration überführten Azoeinheit kann dieses Molekül nicht mehr in das *trans*-Isomer relaxieren. Aus diesem Grund besitzt die Absorptionsbande des π - π^* -Übergangs im Spektrum nach der thermischen Relaxation eine geringere Intensität als die Absorptionsbande im Ausgangszustand. Darüber hinaus ist der in die *cis*-Konfiguration überführte Ligand ein schwächerer π -Akzeptor, sodass der Ladungsübertrag vom Metallzentrum in die π^* -Orbitale des Liganden geringer ist und somit die Intensität des MLCT-Übergangs abnimmt.

Diese Dekomposition und die anschließende Bildung solcher Koordinationspolymere könnte auch im Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4' - ^t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**32**) stattfinden. Die Untersuchungen der Spincrossover-Eigenschaften der Komplexe im Festkörper zeigten, dass der 5-Phenylazobipyridin-Ligand ein eher schwaches Ligandenfeld erzeugt. Daher könnte es bei diesem Komplex zusätzlich zur Dekoordination des photoschaltbaren Phenylazo-Bipyridin-Liganden kommen und im Anschluss unter Lichtausschluss zur Bildung des diamagnetischen, homoleptischen Komplexes mit drei Phenylazobipyridin-Liganden.

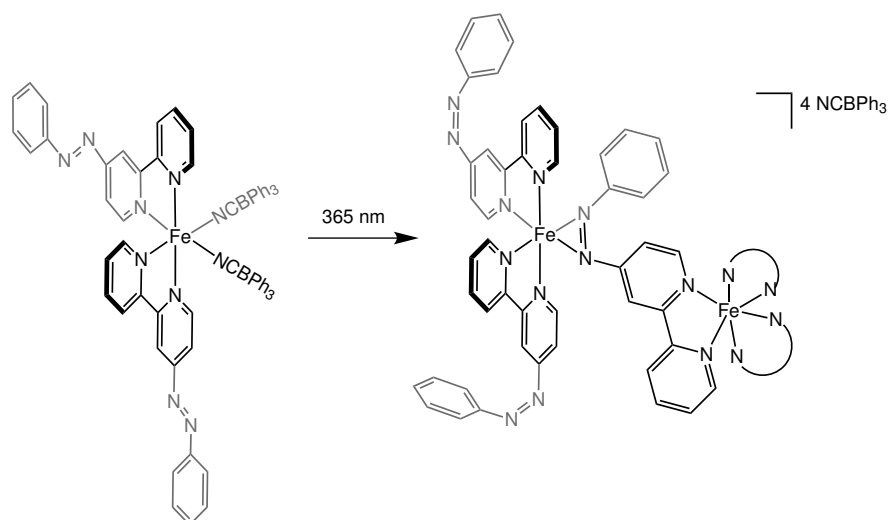


Abbildung 4.4.5: Mögliche Dekomposition der Komplexe **31** und **32** nach Belichtung mit 365 nm.

Für die Realisierung des LD-LISC-Effektes an den neuen Spincrossover-Komplexen wurde daher eine neue Strategie entwickelt. Die Löslichkeit der Komplexe konnte durch die Verwendung der NCBPh_3 -Coliganden und die Einführung einer *tert*-Butylgruppe in das 2,2'-Bipyridin-Grundgerüst gesteigert werden, sodass die Komplexe in Toluol löslich waren. Allerdings waren diese Komplexe in Lösung nicht photostabil, sodass sich die Komplexe während der Belichtung irreversibel zersetzten und das magnetische Moment der Probe abnahm.

Der Zerfall der synthetisierten Komplexe unter Belichtung konnte aufgrund der Photolabilität der Liganden in Lösung nicht verhindert werden. Die Triphenylcyanoborat-Liganden wurden in Lösung vermutlich während der Belichtung verdrängt. Aus sterischen Gründen sollten die Isothiocyanat-Coliganden in Lösung stärker an das Metallzentrum koordinieren. Die Synthese der Komplexe mit den *tert*-Butylfunktionalisierten Phenylazobipyridin-Liganden und zwei Isothiocyanat-Coliganden war nicht erfolgreich. Demzufolge musste versucht werden, reversibles LD-LISC-Verhalten an den Komplexen $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ (**25,24**) in einem anderen Medium nachzuweisen. Im Festkörper bzw. im KBr-Pressling konnte bei dem Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(4\text{-Phenylazobipy})]$ (**21**) keine lichtinduzierte Isomerisierung des Phenylazobipyridin-Liganden beobachtet werden. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass sich die Moleküle in direkter Nachbarschaft zueinander befinden, sodass der Phenylazobipyridin-Ligand keinen Platz besitzt, um in die *cis*-Konfiguration zu isomerisieren. Um den nötigen Platz für die Isomerisierung zu gewährleisten, muss die Verbindung verdünnt in ein geeignetes Medium eingebettet werden. Dieses sollte eine gewisse Flexibilität aufweisen und die Präparation sollte einfach durchführbar sein.

4.5 Versuche zur Spinschaltung in einer Polymethylmethacrylat-Matrix

Das Ziel der Verdünnung von Spincrossover-Komplexen in nicht-magnetische Substanzen/Materialien ist es, die intermolekularen kooperativen Wechselwirkungen der Komplexe zu unterdrücken bzw. zu reduzieren.^[2] Eine Möglichkeit, Spincrossover-Komplexe unter Erhalt ihrer magnetischen Eigenschaften verdünnt in ein Medium einzubetten, ist es, Polymerfilme dieser Komplexe herzustellen. Sowohl der thermische Spinübergang als auch der LIESST-Effekt an Spincrossover-Komplexen konnte bereits Ende der Achtzigerjahre in Polyvinylacetat (PVAc) und in Nafion nachgewiesen werden.^[165] Zu einem ähnlichen Zeitpunkt konnte die reversible Photoisomerisierung von Azobenzolen in Polycarbonat-Filmen bei unterschiedlichen Temperaturen gezeigt werden.^[166] Im Jahr 2009 schließlich konnte der LD-LISC-Effekt an dem Komplex $[\text{Fe}(\text{NCSe})_2(\text{stpy})_4]$ in einer Polymethylmethacrylat-Matrix (PMMA) demonstriert werden.^[93]

Aufgrund dieser literaturbekannten Experimente wurde PMMA als geeignete Polymermatrix gewählt, um den LD-LISC-Effekt an den synthetisierten Komplexen mittels der UV/Vis-Spektroskopie nachzuweisen. Das Ziel dieser Experimente war es, eine Dekomposition der Komplexe während der Belichtung zu vermeiden und die Änderung der Fe→bipy-MLCT-Absorptionsbande nach der Isomerisierung des Phenylazobipyridin-Liganden zu beobachten.

Analog zu NOVIO *et al.*^[167] wurde eine 15 % PMMA-Lösung in Dichlormethan unter Inertgasbedingungen hergestellt. Im Anschluss wurden die jeweiligen Komplexe in ein Tablettenröhrchen eingewogen und mit einem Milliliter der PMMA-Lösung versetzt. Die Lösung wurde durchmischt und im Anschluss für zehn Minuten stehen gelassen, um eine eventuelle Blasenbildung während des Aushärtens zu vermeiden. Danach wurden 200 μL der Komplex-Lösung mit einer Messpipette in einen O-Ring überführt. Die Glasplatte, auf der der O-Ring platziert war, wurde mit einer Petrischale abgedeckt, damit das Dichlormethan gleichmäßig verdampfen konnte. Die über Nacht ausgehärteten Komplex-Polymerfilme konnten daraufhin UV/Vis-spektroskopisch untersucht werden. Als Referenzprobe wurde ein reiner PMMA-Film verwendet.

In Abb. 4.5.1 (links) ist das UV/Vis-Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) in PMMA gezeigt. Das Spektrum der unbelichteten Probe weist den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenylazobipyridin-Liganden bei 327 nm auf und der Fe→bipy-MLCT-Übergang erscheint im Bereich von 550-800 nm (Abb. 4.5.1 (links), schwarz). Eine einstündige Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einer geringfügigen Abnahme der

π - π^* -Absorptionsbande und zu einer Intensitätszunahme im Bereich von 450 nm, die dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenylazobipyridin-Liganden zugewiesen werden kann (Abb. 4.5.1 (links), rot). Die Intensität der MLCT-Absorptionsbande nimmt geringfügig ab.

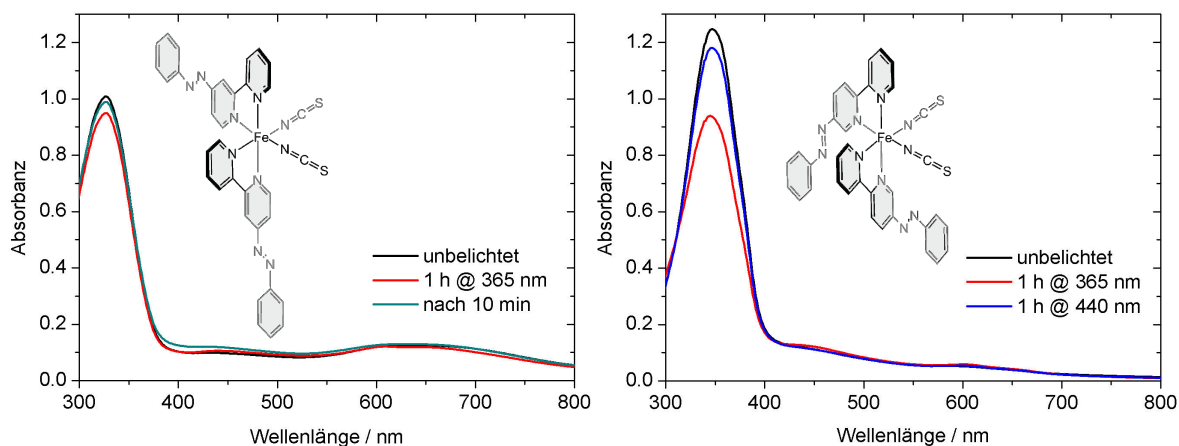


Abbildung 4.5.1: Schaltexperimente der Komplexe **25** (links) und **24** (rechts) in einer PMMA-Matrix.

Die geringe Intensitätsabnahme der Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Vergleich zu den vorangegangenen Schaltexperimenten in Lösung könnte auf zwei unterschiedliche Aspekte zurückzuführen sein: Entweder die Polymermatrix ist zu starr, sodass der Ligand an der Photoisomerisierung gehindert wird oder der koordinierte *cis*-4-Phenylazobipyridin-Ligand (**2**) besitzt eine sehr geringe thermische Halbwertszeit. Hinsichtlich des letztgenannten Faktors wurde nach zehn Minuten ein weiteres Spektrum aufgenommen. Das Spektrum der Probe nach einer zehnminütigen Wartezeit zeigt bezüglich des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs eine nahezu vollständige Relaxation in den Ausgangszustand (Abb. 4.5.1 (links), cyan). Anhand dieses Experimentes muss eine sehr geringe Halbwertszeit für das koordinierte *cis*-4-Phenylazobipyridin (**2**) angenommen werden.

Das UV/Vis-Spektrum der unbelichteten Probe des $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplexes (**24**) zeigt im Wesentlichen den intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des 5-Phenylazobipyridins (**1**). Bei 440 nm ist eine wenig intensive Bande zu erkennen, die dem $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Azoliganden zuzuordnen ist. Im Bereich von 550-750 nm erscheint eine schwache Bande, die aus dem $\text{Fe} \rightarrow \text{bipy}$ -MLCT-Übergang resultiert (Abb. 4.5.1 (rechts), schwarz). Nach der Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm nimmt die Intensität des π - π^* -Übergangs ab und die Absorptionsbande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs nimmt geringfügig zu. Die Intensität der MLCT-

Absorptionsbande verändert sich nicht (Abb. 4.5.1 (rechts), rot). Durch eine einstündige Belichtung der Probe mit 440 nm nimmt die Intensität der π - π^* -Absorptionsbande wieder zu und die Absorptionsbande bei 440 nm verliert an Intensität. Dieses Photoisomerisierungsverhalten während des Belichtens deutet auf ein reversibles Schalten des 5-Phenylazobipyridin-Liganden (**1**) hin. Die MLCT-Absorptionsbande verändert sich während des Schaltexperimentes nicht.

Der Komplex **24** wurde als grünes Pulver erhalten. Bei der Probenpräparation des Polymerfilmes verfärbte sich die Lösung des Komplexes nach einer Stunde von grün nach rot, sodass eine mögliche Dekomposition des Komplexes angenommen werden muss. Es könnte also sein, dass im Rahmen des zuvor beschriebenen Schaltexperimentes nur der freie Azoligand reversibel geschaltet werden konnte. Die Ligandenfeldstärke des Liganden ist durch die Einführung der Phenylazo-Einheit geschwächt, sodass der Komplex in Lösung sehr instabil sein könnte.

Aus den Schaltexperimenten in der Polymermatrix ging hervor, dass das koordinierte *cis*-4-Phenylazobipyridin eine sehr kurze thermische Halbwertszeit besitzen könnte und der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) in Folge einer Dekoordination des photoschaltbaren Liganden während bzw. vor dem Schaltexperiment dekomponiert.

Um diese Ergebnisse besser deuten zu können, war es notwendig, das Schaltverhalten der koordinierten Liganden genauer zu untersuchen. Dazu wurden diamagnetische Eisen(II)-Komplexe mit nur einem photoschaltbaren Phenylazobipyridin-Liganden benötigt. Durch die Synthese solcher Komplexe wäre es möglich, das Schaltverhalten der koordinierten Liganden in Lösung mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie zu untersuchen.

4.6 Eisen(II)-low-spin-Verbindungen mit Phenylazo-Bipyridin-Liganden

Im vorangegangenen Kapitel wurde versucht, an den neuen Eisen(II)-Komplexen den LD-LISC-Effekt nachzuweisen. Mittels UV/Vis-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, den photoschaltbaren Liganden am Eisen(II)-Zentrum mittels Licht der Wellenlänge von 365 nm in die *cis*-Konfiguration zu überführen. Allerdings konnte weder bei den UV/Vis-Messungen noch bei den Evans-Experimenten der Isomerisierungsvorgang quantifiziert werden, da alle Proben schon im Ausgangszustand leicht paramagnetisch waren. Da davon auszugehen ist, dass die Koordination an das Eisen(II)-Zentrum das Schaltverhalten der Phenylazo-Bipyridine beeinflusst, war es von großem Interesse, diamagnetische Komplexe mit den neuen photoschaltbaren Liganden zu synthetisieren und den Schaltvorgang mittels NMR-Spektroskopie zu verfolgen.

Es wurde nach einem stabilen, photochemisch inerten Ligandengerüst gesucht, das mit Eisen(II) diamagnetische Komplexe bildet und zwei *cis*-ständige Koordinationsstellen für die Phenylazo-2,2'-Bipyridine freilässt. Der methylierte Pyridinophan-Ligand (**37**) erfüllt all diese Anforderungen, sodass Eisen(II)-Komplexe mit diesem Liganden die Zielverbindungen dieses Projektes darstellten.

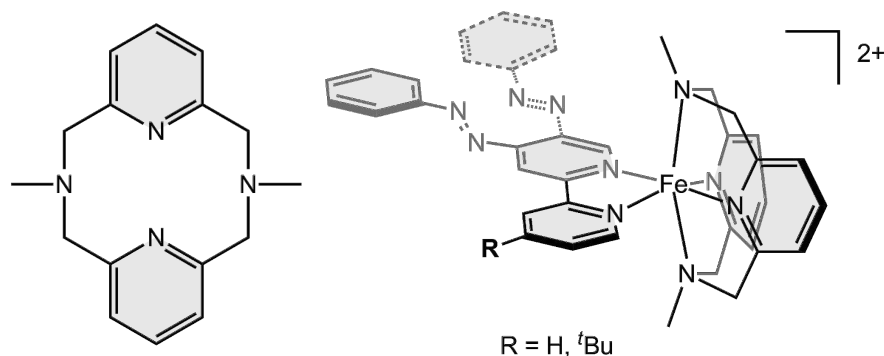


Abbildung 4.6.1: links: Methylierter Pyridinophan-Ligand (**37**), rechts: Zielverbindungen.

Pyridinophan-Moleküle sind zwölfgliedrige Makrozyklen, die aufgrund des makrozyklischen Effektes^[12,168] äußerst stabile Komplexe bilden können. Das Amin-Stickstoffdonoratom des Pyridinophan-Liganden **37** kann mit unterschiedlichen Alkylresten, wie z. B. *tert*-Butyl, funktionalisiert werden. Allerdings ist der *tert*-Butyl-funktionalisierte Pyridinophan-Ligand aus sterischen Gründen ein schwächerer Ligand als das methylierte Analogon, sodass die Koordination eines Bipyridin-Liganden an ein Eisen(II)-Zentrum mit dem *tert*-Butyl-Pyridinophan-Liganden zu einer Spincrossover-Verbindung führt.^[169]

Eisen(II)-Komplexe, die neben dem methylierten Pyridinophan-Liganden einen Phenylazo-Bipyridin-Liganden enthalten, sollten bei Raumtemperatur im diamagnetischen low-spin-Zustand vorliegen, sodass eine Quantifizierung der Photoisomerisierung mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie möglich sein sollte.

4.6.1 Ligandensynthese

Die dreistufige Synthese der Pyridinophan-Liganden wurde in den Achtzigerjahren von PAPPALARDO^[170] bzw. LEHN^[171] beschrieben. KRÜGER von der Technischen Universität Kaiserslautern untersuchte zuvor sowohl unterschiedliche Makrozyklen als auch verschiedene Übergangsmetallkomplexe mit den Pyridinophan-Liganden.^[169,172–177]

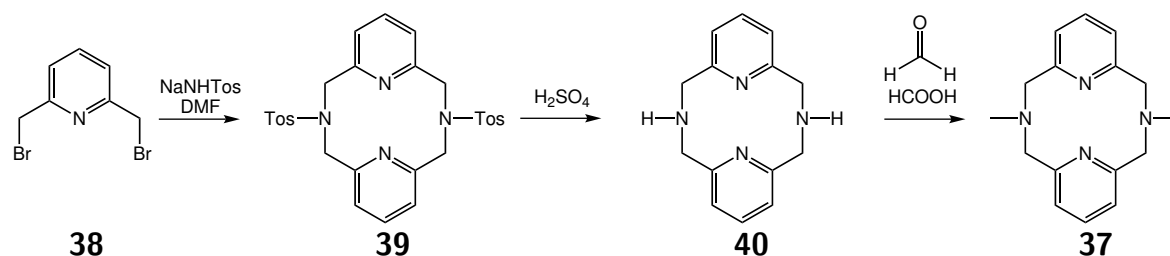


Abbildung 4.6.2: Ligandensynthese des methylierten Pyridinophanliganden **37**^[170,171].

Das 2,6-(Dibromomethyl)-Pyridin (**38**) wurde im ersten Syntheseschritt zunächst tropfenweise mit einem Äquivalent Natriumtosylamid versetzt und in DMF bei 80°C erhitzt. Nach einer Stunde wurde das zweite Äquivalent Natriumtosylamid in fester Form hinzugegeben und der Ansatz für weitere sechs Stunden erhitzt.^[170] Aus kommerziellen Gründen wurde die Synthese mit der bromierten Ausgangsverbindung **38** durchgeführt. Im ersten Reaktionsschritt, dem Ringschluss, findet als unerwünschte Nebenreaktion die Bildung des 18-gliedrigen Makrozyklus mit drei Pyridineinheiten statt.^[170] Aus diesem Grund wäre der Einsatz des chlorierten 2,6-Methylpyridins als Edukt für die Ringschlussreaktion geeigneter. Die im Vergleich zu Brom schlechtere Abgangsgruppe Chlor würde die Bildung größerer Makrozyklen vermindern.

Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung wird der tosylierte Makrozyklus **39** erhalten. Durch das Erhitzen in konz. Schwefelsäure wird das als Schutzgruppe eingesetzte Tosylat abgespalten und nach einer basischen Aufarbeitung wird das entschützte Pyridinophan (**40**) erhalten. Die Methylierung der Verbindung **40** erfolgt durch Ameisensäure und Formaldehyd in einer LEUCKART-WALLACH-Reaktion. Ausbeuteverluste entstehen hauptsächlich im ersten Syntheseschritt, der Bildung des Makrozyklus. Die beiden darauffolgenden Synthesestufen verlaufen nahezu quantitativ.^[170,171]

4.6.2 Der Komplex

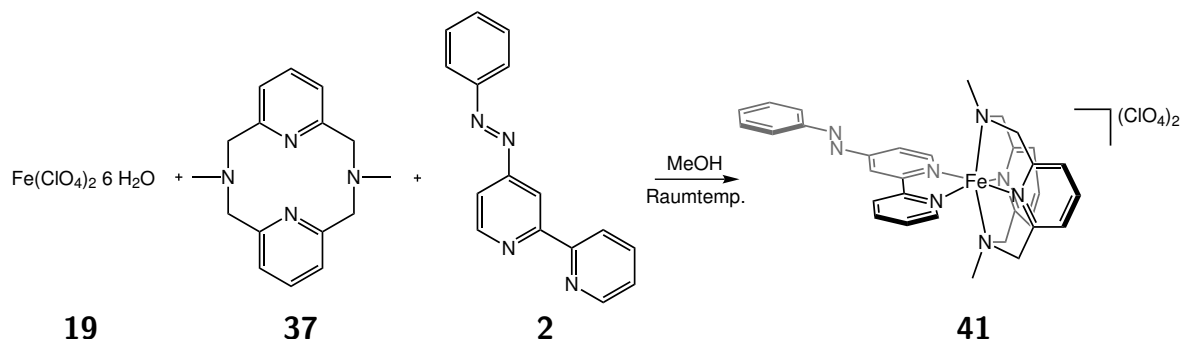


Abbildung 4.6.3: Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(4\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**41**)^[178].

Zu einer methanolischen Lösung aus $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{Hexahydrat}$ (**19**) wurde der gelöste $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Ligand (**37**) hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde dieser Lösung der in Methanol gelöste Ligand 4-Phenylazo-2,2'-Bipyridin (**2**) hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Verringern des Reaktionsvolumens der Lösung und der Zugabe eines Überschusses an Diethylether wurde die Lösung über Nacht bei -20°C gelagert. Aus der tiefblauen Lösung konnte der Komplex (**41**) als ein dunkelblauer Feststoff erhalten werden.

4.6.2.1 Kristallstruktur

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine methanolische Lösung konnten dunkelblaue Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren.

Die Elementarzelle der Verbindung beinhaltet zwei voneinander unabhängige Kristallstrukturen der Komplexverbindung, vier kristallographisch unabhängige Perchlorat-Anionen und ungeordnete Methanolkoleküle (Abb.4.6.4).

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Ausgewählte Bindungslängen und Winkel bzw. die Strukturverfeinerungsdaten sind in den Tabellen Tab. 4.6 und Tab. 4.7 aufgeführt.

Das Eisen(II)-Zentralatom ist in beiden Strukturen verzerrt oktaedrisch von den sechs Stickstoffdonoratomen umgeben. Der Pyridinophan-Ligand koordiniert in einer bisphe-noidalen Koordinationsgeometrie und der 4-Phenylazo-Bipyridin-Ligand besetzt die übrigen *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Die Metall-Ligand-Bindungslängen betragen 1.891 - 1.959 Å für die Pyridinliganden und von 2.064 - 2.071 Å für die Aminliganden.

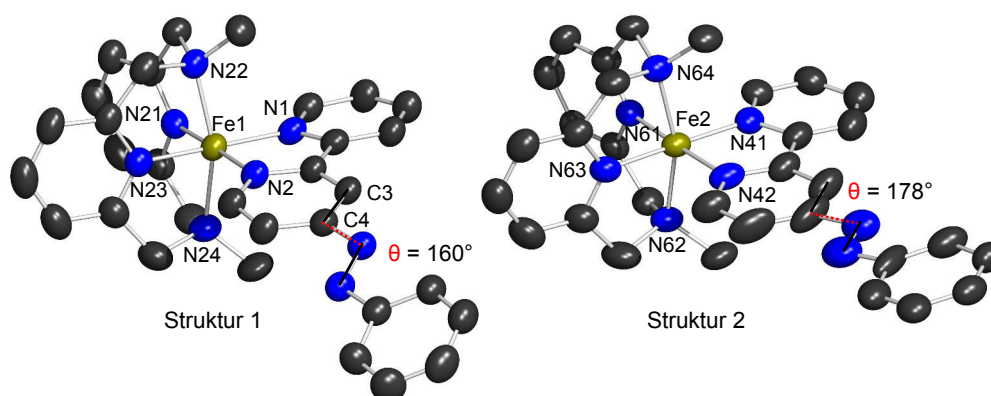


Abbildung 4.6.4: Ellipsoidale Darstellung der beiden kristallographisch unabhängigen Kristallstrukturen des Komplexes **41** (Die H-Atome und die Perchlorat-Gegenionen wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Dies lässt auf ein Eisen(II)-Ion im low-spin-Zustand schließen.^[2,169] In Struktur 1 sind die Fe-N_{bipy}-Bindungslängen exakt gleich lang und knapp um 0.4 Å länger als die Bindungen zwischen dem Eisenzentrum und den Pyridinonoren des Pyridinophan-Liganden (Abb.4.6.4, links). In Struktur 2 unterscheiden sich alle Bindungslängen zu den Pyridinonoren, wobei hingegen die Bindungen zu den Pyridineinheiten des Pyridinophan-Liganden wiederum die kürzesten sind (Abb.4.6.4, rechts). Dies kann dadurch begründet werden, dass die Pyridinonoren des Pyridinophan-Liganden durch die Koordination der Aminonoren sehr nah an das Eisenzentrum herangeführt werden. Die Bindungen zwischen den Aminliganden und dem Metallzentrum sind exakt gleich lang. Der N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkel weicht mit 160.7° bzw. 161.3° deutlich vom idealen Oktaederwinkel ab. Durch Aufsummierung der Absolutbeträge der Abweichung der zwölf kleinsten L-M-L-Winkel von 90° wird eine oktaedrische Verzerrung^[179,180] von 7.1° bzw. 6.6° erhalten. Die trigonale Verzerrung beträgt in beiden Strukturen 15°. Aus dem Packungsdiagramm (Abb. 4.6.5) wird deutlich, dass sich die beiden Kristallstrukturen durch π - π -stacking der 4-Phenylazo-Bipyridin-Liganden ordnen. Die Azofunktionen treten in π - π -Wechselwirkung zu den Phenylresten, sodass sich die Eisen-Pyridinophan-Einheit danach entsprechend ausrichtet. Der Abstand zwischen der Azofunktion und dem Phenylrest beträgt 3.389 Å. Die π - π -Wechselwirkung ist so stark ausgeprägt, dass der Phenylazobipyridin-Ligand in Struktur 1 aus der Planarität herausgezogen wird. Der Diederwinkel θ zwischen den C3 und C4-Atomen des Bipyridinliganden in Struktur 1 und den Stickstoffatomen der Azofunktion weicht um knapp 20° vom Wert eines planaren Moleküls ab. Diese Abweichung müsste Auswirkungen auf das π -Akzeptor-Verhalten des Liganden besitzen, da nun die Phenylazo-Einheit nicht mehr in Konjugation mit dem Bipyridin steht.

Tabelle 4.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstrukturen von Komplex **41**.

Fe(1)-N(23)	1.903(3)	Fe(2)-N(61)	1.891(3)
Fe(1)-N(21)	1.917(3)	Fe(2)-N(63)	1.912(3)
Fe(1)-N(1)	1.951(3)	Fe(2)-N(42)	1.936(3)
Fe(1)-N(2)	1.951(3)	Fe(2)-N(41)	1.959(3)
Fe(1)-N(24)	2.064(3)	Fe(2)-N(64)	2.066(3)
Fe(1)-N(22)	2.071(3)	Fe(2)-N(62)	2.066(3)
N(23)-Fe(1)-N(21)	84.65(13)	N(61)-Fe(2)-N(63)	86.14(13)
N(23)-Fe(1)-N(1)	177.26(13)	N(61)-Fe(2)-N(42)	177.09(14)
N(21)-Fe(1)-N(1)	97.83(13)	N(63)-Fe(2)-N(42)	96.74(14)
N(23)-Fe(1)-N(2)	96.08(13)	N(61)-Fe(2)-N(41)	95.19(13)
N(21)-Fe(1)-N(2)	176.82(13)	N(63)-Fe(2)-N(41)	178.65(13)
N(1)-Fe(1)-N(2)	81.50(12)	N(42)-Fe(2)-N(41)	81.93(14)
N(23)-Fe(1)-N(24)	83.10(14)	N(61)-Fe(2)-N(64)	83.50(12)
N(21)-Fe(1)-N(24)	82.83(14)	N(63)-Fe(2)-N(64)	82.94(13)
N(1)-Fe(1)-N(24)	98.33(14)	N(42)-Fe(2)-N(64)	97.25(12)
N(2)-Fe(1)-N(24)	94.17(14)	N(41)-Fe(2)-N(64)	97.45(13)
N(23)-Fe(1)-N(22)	82.81(13)	N(61)-Fe(2)-N(62)	83.04(13)
N(21)-Fe(1)-N(22)	82.83(12)	N(63)-Fe(2)-N(62)	83.28(13)
N(1)-Fe(1)-N(22)	96.31(13)	N(42)-Fe(2)-N(62)	96.84(13)
N(2)-Fe(1)-N(22)	100.33(12)	N(41)-Fe(2)-N(62)	96.62(13)
N(24)-Fe(1)-N(22)	160.73(14)	N(64)-Fe(2)-N(62)	161.32(13)

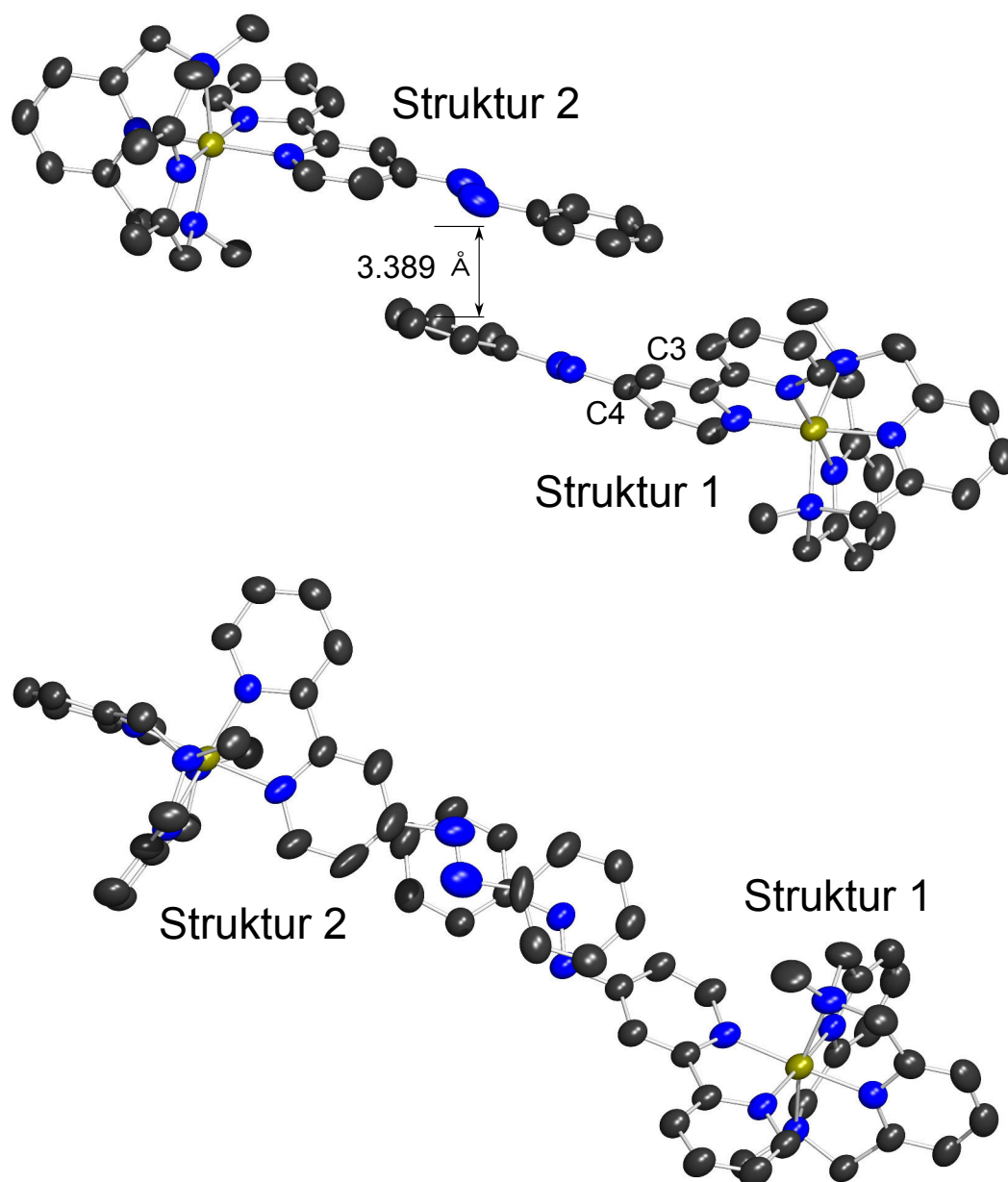


Abbildung 4.6.5: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) des Packungsdiagramms von Komplex 41.

Tabelle 4.7: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex **41**.

Identification code	felix119
Empirical formula	$C_{32}H_{32}Cl_2FeN_8O_8$
Formula weight	783.40
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.5502(4) Å; α = 76.567(3)°. b = 16.2231(6) Å; β = 84.152(3)°. c = 20.9190(8) Å; γ = 85.789(3)°.
Volume	3459.8(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.504 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.653 mm ⁻¹
F(000)	1616
Crystal size	0.18 x 0.12 x 0.09 mm ³
Theta range for data collection	1.292 to 25.004°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 18, -24 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	30568
Independent reflections	12128 [R(int) = 0.0678]
Completeness to theta = 25.242°	97.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12128 / 121 / 973
Goodness-of-fit on F ²	1.030
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0630, wR2 = 0.1634
R indices (all data)	R1 = 0.0794, wR2 = 0.1750
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.036 and -0.432 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with $U_{iso}(H) = 1.2 U_{eq}(C)$ using a riding model. A numerical absorption correction was performed (Tmin (max: 0.8547/0.9501)). There are two crystallographically independent Fe complexes and four crystallographically independent perchlorate anions in the asymmetric unit. One of the anions is disordered in three orientations and was refined using a split model.

After structure refinement there are small residual electron density maxima that corresponds to disordered methanol molecules, for which no reasonable structure model can be found. Therefore, the data were corrected for disordered solvent using Squeeze in Platon.

4.6.2.2 ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

Die Mößbauer-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(4\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**41**) bei 80 K und 300 K enthalten zwei Dubletts mit jeweils derselben Isomerieverschiebung δ_{IS} aber unterschiedlicher Quadrupolaufspaltung ΔE_{Q} , die einem Eisen(II)-Ion im low-spin-Zustand zugeordnet werden können (Abb. 4.6.6).

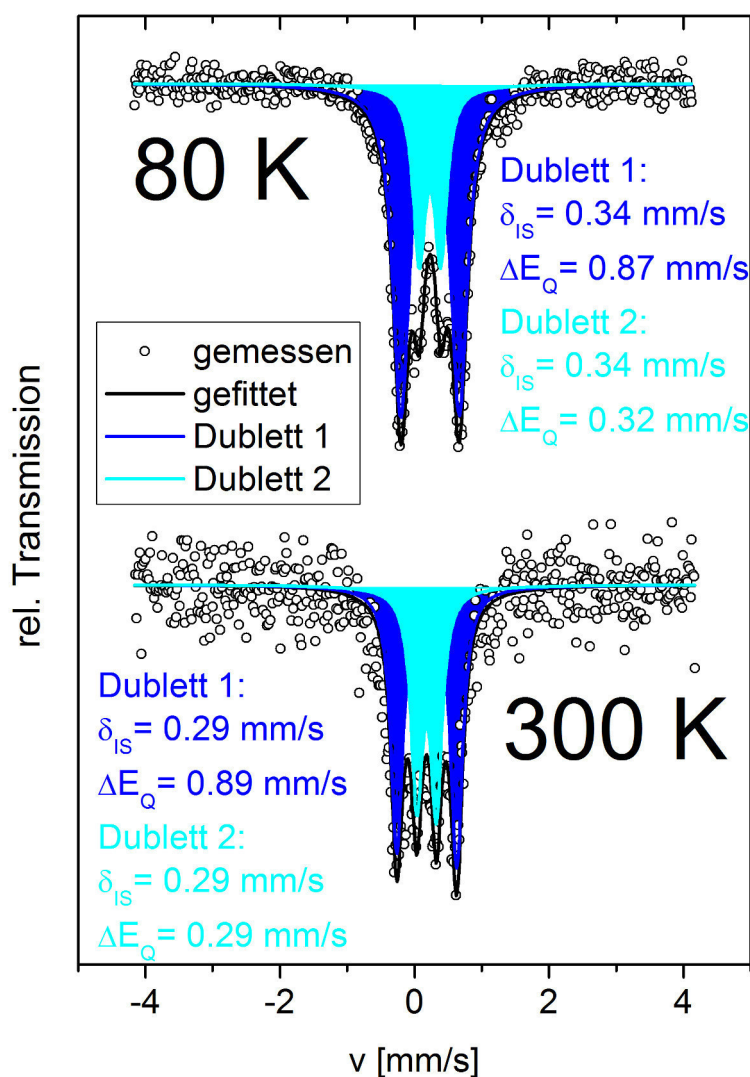


Abbildung 4.6.6: Mößbauer-Spektrum von Komplex **41** bei 80 K.

Die Quadrupolaufspaltung resultiert aus einer Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Quadrupolmoment des Kerns und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort. Je größer die Inhomogenität am Kernort, desto größer ist der Wert für ΔE_{Q} . Für Übergangsmetallkomplexe bedeutet dies, dass eine ungleiche Ladungsverteilung in den d-Orbitalen zu einer großen Quadrupolaufspaltung führt.^[42,44] Das Dublett 1

besitzt einen relativ großen Wert für ΔE_Q von 0.87 mm/s. Solch ein großer Wert ist auf eine ungleiche Ladungsverteilung im t_{2g} -Set zurückzuführen,^[177] die aus dem starken π -Akzeptor-Charakter des 4-Phenylazobipyridin-Liganden resultiert. An der π -Rückbindung sind nur zwei der drei t_{2g} -Orbitale beteiligt, sodass in dem d_{xz} -Orbital und dem d_{yz} -Orbital eine größere Elektronendichte vorliegt als im d_{xy} -Orbital.

Der Wert der Quadrupolaufspaltung des zweiten Dubletts ist wesentlich geringer, sodass angenommen werden könnte, dass der π -Akzeptorcharakter teilweise geschwächt wird. Wie aus dem Packungsdiagramm (Abb. 4.6.5) deutlich wurde, ist die Planarität eines der 4-Phenylazo-Bipyridin-Liganden aufgrund von Packungseffekten aufgehoben. Der π -Akzeptor-Charakter wird daher von Struktur 1 stark geschwächt und es resultieren zwei Dubletts im Mößbauer-Spektrum.

Bei tiefen Temperaturen liegen die Moleküle enger beieinander, sodass ein Großteil der Liganden in der nicht-planaren Anordnung vorliegen. Bei Raumtemperatur ist die Packung nicht so dicht, sodass das Verhältnis nahezu ausgeglichen ist.

4.6.3 Der Komplex

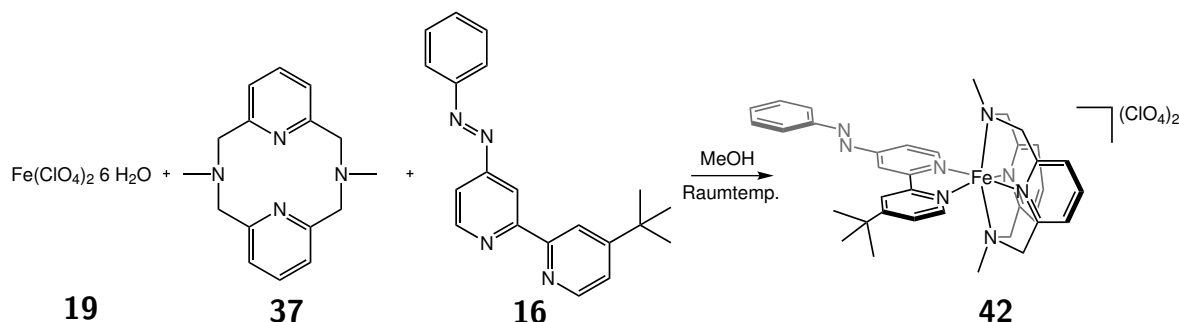


Abbildung 4.6.7: Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(4'\text{-}^t\text{Bu-4-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**42**)^[178].

Die Synthese des Pyridinophan-Komplexes **42** erfolgte analog zu der Synthese des Komplexes **41**. Eisen(II)-Perchlorat-Hexahydrat wurde als Eisenpräkursor eingesetzt und zusammen mit dem Pyridinophan-Liganden (**37**) 30 Minuten bei Raumtemperatur in Methanol gerührt. Anschließend wurde das 4'-*t*-Butyl-4-Phenylazo-2,2'-Bipyridin (**16**) gelöst hinzugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Das Reaktionsvolumen der Lösung wurde verringert, die Lösung mit der doppelten Menge an Diethylether versetzt und anschließend bei -20°C gelagert.

Es konnte ein dunkelblauer Feststoff erhalten werden.

4.6.3.1 ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

Das Mößbauer-Spektrum des Komplexes **43** bei 80 K ist charakteristisch für eine Eisen(II)-Spezies im low-spin-Zustand. Infolge des π -Akzeptor-Charakters des 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin-Liganden (**16**) wird die Elektronendichte lediglich aus dem d_{xz} - und dem d_{yz} -Orbital verringert. Aus dieser ungleichen Elektronendichteverteilung im t_{2g} -Set resultiert die relativ große Quadrupolaufspaltung von 0.88 mm/s (Abb. 4.6.8).^[177]

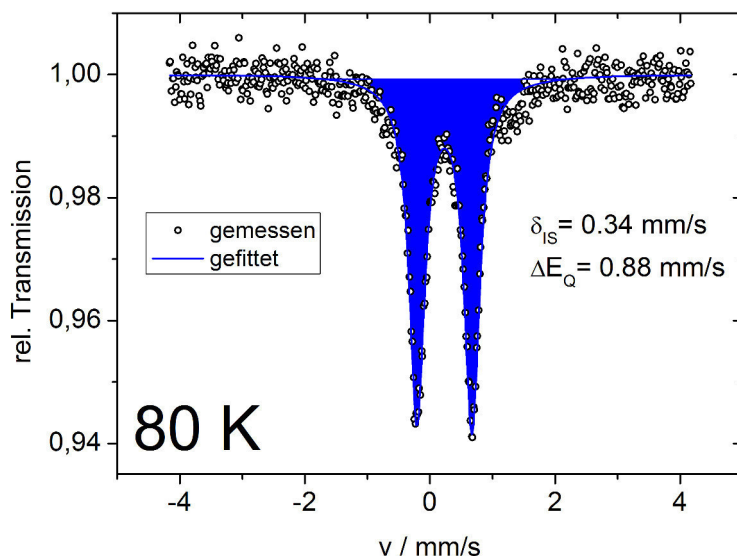


Abbildung 4.6.8: Mößbauer-Spektrum von Komplex **42** bei 80 K.

4.6.3.2 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels UV/Vis-Spektroskopie

Um die Schalteigenschaften der Verbindung mittels UV/Vis-Spektroskopie zu untersuchen, wurde eine $1.98 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des Komplexes in Acetonitril hergestellt und über fünf Zyklen abwechselnd jeweils 15 min mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm und 440 nm belichtet.

Das unbelichtete Spektrum enthält sechs charakteristische Banden (Abb. 4.6.9, schwarz). Die intensivste Bande mit einem Extinktionskoeffizienten von $25900 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bei 326 nm kann dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des Phenylazobipyridins zugeordnet werden. Die Banden bei 400 nm mit einem ϵ -Wert von $5740 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ und bei 446 nm mit einem ϵ -Wert von $5920 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ können MLCT-Übergängen aus den d-Orbitalen des Eisen(II)-Ions in die π^* -Orbitale des Pyridinophan-Liganden zugeordnet werden.^[178] Die im Vergleich zu diesen Banden deutlich intensivere Bande bei 600 nm ($\epsilon = 9160 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) resultiert aus einem MLCT-Übergang aus dem Eisen(II)-Ion in den 4'-*t*Bu-4-Phenylazo-2,2'-Bipyridin-Liganden (**16**).

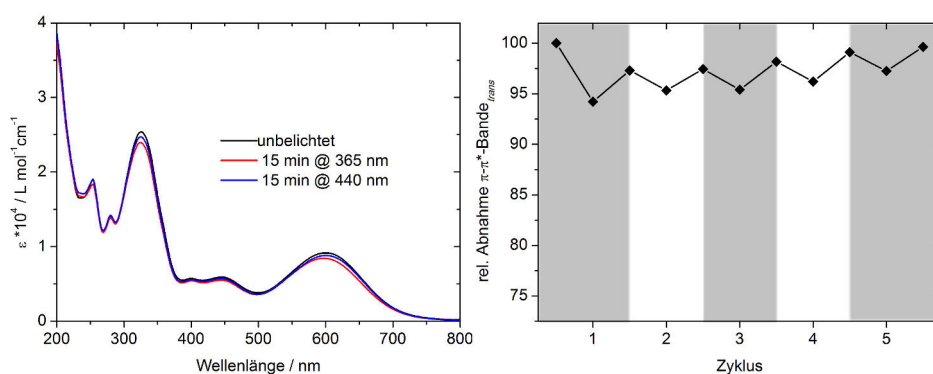


Abbildung 4.6.9: UV/Vis-Schaltexperiment an Komplex **42**.

Die Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einer minimalen Abnahme aller Banden. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Phenylazobipyridins nimmt um 5 % ab. Durch eine Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm kann fast wieder der Ausgangszustand erreicht werden. Eine Zunahme des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs nach der Belichtung mit 365 nm kann nicht beobachtet werden, da die MLCT-Banden des Übergangs vom Metallzentrum in den Pyridinophan-Liganden die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande überlagern.

Um den Schaltvorgang genauer quantifizieren zu können, wurde versucht, den Schaltvorgang NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

4.6.3.3 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels NMR-Spektroskopie

Für die Quantifizierung der Photoisomerisierung des Phenylazobipyridin-Liganden mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie wurden 0.12 mg des Komplexes in 550 μL CD_3CN gelöst und bei einer Frequenz von 600 MHz vermessen. Nach der ersten Messung wurde die Probe für 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet und unter Rotlicht direkt nach der Belichtung in das Gerät eingeführt. Aufgrund der hohen Extinktionskoeffizienten der Absorbanzen im Bereich von 200-800 nm konnten ausschließlich gering konzentrierte Lösungen des Komplexes **42** vermessen werden, da nur bei diesen eine vollständige Durchdringung der Probe mit UV-Licht gewährleistet war. Das obere schwarze Spektrum in Abb. 4.6.10 zeigt den aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums der unbelichteten Probe. Die Signale bei 9.36 ppm, 8.99 ppm, 8.52 ppm, 8.17 ppm, 8.13 ppm, 7.93 ppm, 7.71 ppm und 7.66 ppm können dem Phenylazobipyridin-Liganden **16** zugeordnet werden. Die überlappenden Triplets bei 7.88 ppm und die überlagernden Dubletts bei 7.40 ppm resultieren aus dem Resonanzsignal der Protonen in 4- bzw. 3-Position des Pyridinophanliganden **37**.

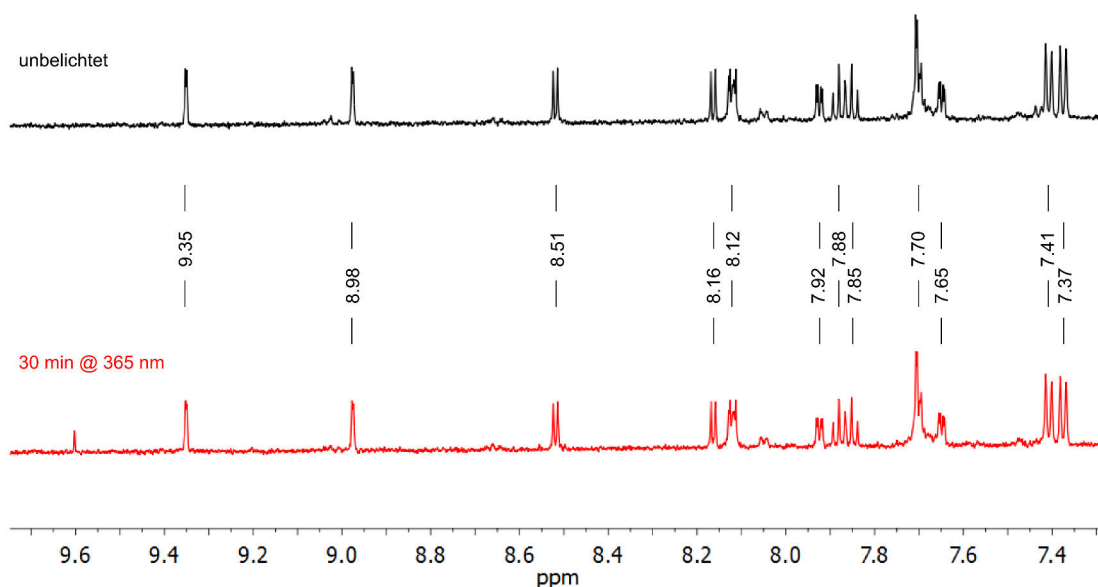


Abbildung 4.6.10: NMR-Schaltexperiment an Komplex **42**.

Nach Belichtung der Probe mit Licht der Wellenlänge von 365 nm werden keine deutlichen Veränderungen im Spektrum sichtbar. Durch Isomerisierung des Azoliganden in die *cis*-Konfiguration wird ein Hochfeld-Shift aller Azobipyridin-Signale erwartet. Es erscheint lediglich ein neues Signal bei 9.6 ppm, das aber keiner Spezies zugeordnet werden konnte. Trotz einer Verlängerung der Belichtungszeit auf 90 Minuten konnte im ^1H -NMR-Spektrum kein Signal des *cis*-Isomers detektiert werden.

Dieses Ergebnis könnte auf zwei unterschiedliche Aspekte zurückzuführen sein: Entweder ist die Rückisomerisierung des koordinierten *cis*-4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin-Liganden (**16**) zu schnell oder die photoinduzierte Isomerisierung war nicht erfolgreich. Letzteres ist eher unwahrscheinlich, da der Ligand **16** zuvor bereits in Acetonitril mittels Licht reversibel geschaltet werden konnte.

4.6.4 Der Komplex

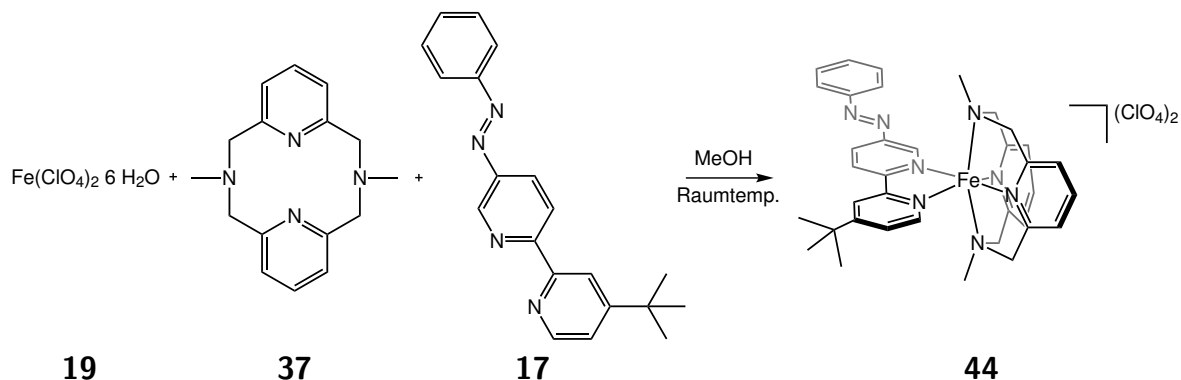


Abbildung 4.6.11: Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(4'\text{-}^t\text{Bu-5-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**44**)^[178].

Analog zu den beiden vorangegangenen Pyridinophan-Komplexen wurde Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat als Eisensalz verwendet, welches in Methanol gelöst, mit einer Lösung des Pyridinophan-Liganden **37** in Methanol versetzt und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt wurde. Im Anschluss wurde eine Lösung des Azoliganden **17** hinzugegeben und nach einer Stunde der entstandene Feststoff abfiltriert. Der Komplex **44** wurde als dunkelgrüner Feststoff erhalten.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Komplexsynthesen mit dem methylierten Pyridinophan-Liganden **37** fiel der Komplex **44** aus der Reaktionslösung aus. Die Komplexe **41** und **42** konnten erst durch Zugabe von Diethylether und anschließender Lagerung bei -20°C als Feststoff isoliert werden.

4.6.4.1 Kristallstruktur

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine methanolische Lösung konnten dunkelgrüne Kristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Abb. 4.6.12).

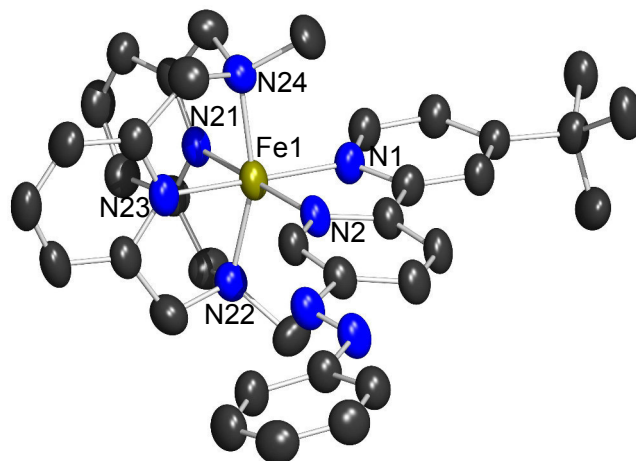


Abbildung 4.6.12: Ellipsoidale Darstellung der Kristallstruktur des Komplexes **44** (Die H-Atome und die Perchlorat-Gegenionen wurden aus Gründen der Übersicht weggelassen).

Die Verbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Die Kristallstruktur des Komplexes **44** zeigt, dass die von den sechs Stickstoffdonoratomen erzeugte Koordinationsumgebung stark vom idealen Oktaeder abweicht (Abb.4.6.12). Der Pyridinophan-Ligand koordiniert bisphenoidal und die freigebliebenen *cis*-ständigen Koordinationsstellen werden durch den 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipy-Liganden (**17**) besetzt.

Die Bindungslängen der Fe-N_{py}-Bindungen betragen 1.896 -1.969 Å. Die Bindungen zu den Stickstoffdonoren des Azobipyridin-Liganden sind exakt gleich lang. Wie auch schon im Komplex [Fe(L-N₄Me₂)(4-Phenylazobipy)](ClO₄)₂ (**41**) sind die Eisen-Amin-Bindungen mit 2.060 bzw. 2.066 Å am längsten. Alle sechs Metall-Ligand-Bindungslängen sind charakteristisch für ein Eisen(II)-Ion im low-spin-Zustand.^[2,169] Die Verzerrung im Vergleich zum idealen Oktaeder wird in dem N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkel von 160.8° am deutlichsten. Ein Aufsummieren der Absolutbeiträge der Winkeldifferenzen der zwölf kleinsten Oktaederwinkel zu 90° liefert eine durchschnittliche oktaedrische Verzerrung von 6.7°.^[179,180]

Der Pyridinophan-Komplex **44** mit dem 4'-*t*Butyl-5-Phenylazobipyridin-Liganden unterscheidet sich in seinem Packungsverhalten deutlich von Komplex **41**, der den 4-Phenylazobipyridin-Liganden enthält (Abb.4.6.13). Das π - π -stacking der Phenyla-

zoeinheiten untereinander wird durch die *tert*-Butylgruppe verhindert. Die Phenylazobipyridine schichten sich so übereinander, dass die *tert*-Butylgruppen jeweils die maximale Entfernung voneinander aufweisen. Der Abstand zwischen zwei Phenylazobipyridin-Liganden beträgt 4.430 Å und ist somit um 1.041 Å größer als im [Fe(L-N₄Me₂)(4-Phenylazobipy)](ClO₄)₂-Komplex (**41**). Der Abstand zwischen zwei Pyridinophan-Einheiten ist mit 3.717 Å ein wenig geringer als der Abstand zwischen den Phenylazobipyridin-Liganden.

Die *tert*-Butylgruppe sorgt für einen hohen Grad an Ordnung im Kristallgitter, da sich die Coliganden lediglich nur auf eine Art und Weise im Raum ausrichten können.

In den Tabellen 4.8 und 4.9 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel bzw. die Strukturverfeinerungsdaten aufgeführt.

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von Komplex **44**.

Fe(1)-N(23)	1.896(3)	Fe(1)-N(2)	1.969(3)
Fe(1)-N(21)	1.902(3)	Fe(1)-N(24)	2.060(4)
Fe(1)-N(1)	1.969(3)	Fe(1)-N(22)	2.066(4)
N(23)-Fe(1)-N(21)	86.45(13)	N(1)-Fe(1)-N(24)	95.50(15)
N(23)-Fe(1)-N(1)	176.41(14)	N(2)-Fe(1)-N(24)	98.44(14)
N(21)-Fe(1)-N(1)	96.62(13)	N(23)-Fe(1)-N(22)	83.29(15)
N(23)-Fe(1)-N(2)	95.21(13)	N(21)-Fe(1)-N(22)	82.83(14)
N(21)-Fe(1)-N(2)	177.97(14)	N(1)-Fe(1)-N(22)	98.92(14)
N(1)-Fe(1)-N(2)	81.76(13)	N(2)-Fe(1)-N(22)	96.20(14)
N(23)-Fe(1)-N(24)	83.00(15)	N(24)-Fe(1)-N(22)	160.76(13)
N(21)-Fe(1)-N(24)	82.90(14)		

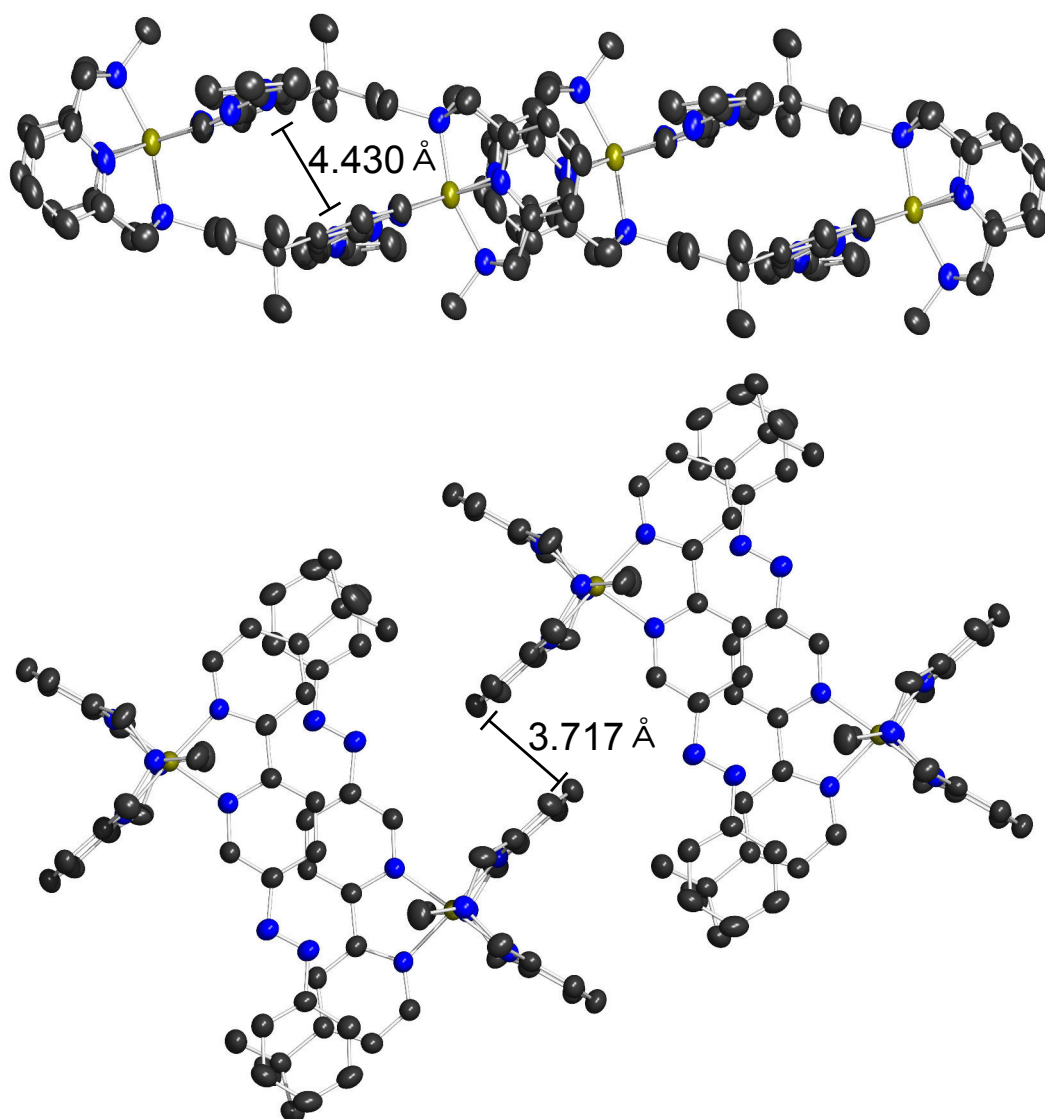


Abbildung 4.6.13: Seitenansicht (oben) und Draufsicht (unten) des Packungsdiagramms von Komplex 44.

Tabelle 4.9: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Komplex **44**.

Identification code	felix123
Empirical formula	$C_{36}H_{40}Cl_2FeN_8O_8$
Formula weight	839.51
Temperature	170(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.8310(7) Å α = 80.943(4)°. b = 12.1685(7) Å β = 77.485(4)°. c = 13.3358(7) Å γ = 89.873(5)°.
Volume	1849.90(18) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.507 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.616 mm ⁻¹
F(000)	872
Crystal size	0.1 x 0.12 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	1.585 to 25.003°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	14851
Independent reflections	6454 [R(int) = 0.0888]
Completeness to theta = 25.242°	96.5%
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6454 / 0 / 501
Goodness-of-fit on F ²	1.052
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0659, wR2 = 0.1729
R indices (all data)	R1 = 0.0842, wR2 = 0.1866
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.583 and -0.845 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model.

4.6.4.2 ^{57}Fe -Mößbauer-Spektroskopie

Das Mößbauer-Spektrum des Komplexes **44** bei 80 K ist charakteristisch für eine Eisen(II)-Spezies im low-spin-Zustand. Eine Quadrupolaufspaltung von 0.73 mm/s zeigt, dass die π -Akzeptoreigenschaft des 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipyridin-Liganden (**17**) nicht so ausgeprägt ist wie die des 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin-Liganden (**16**).

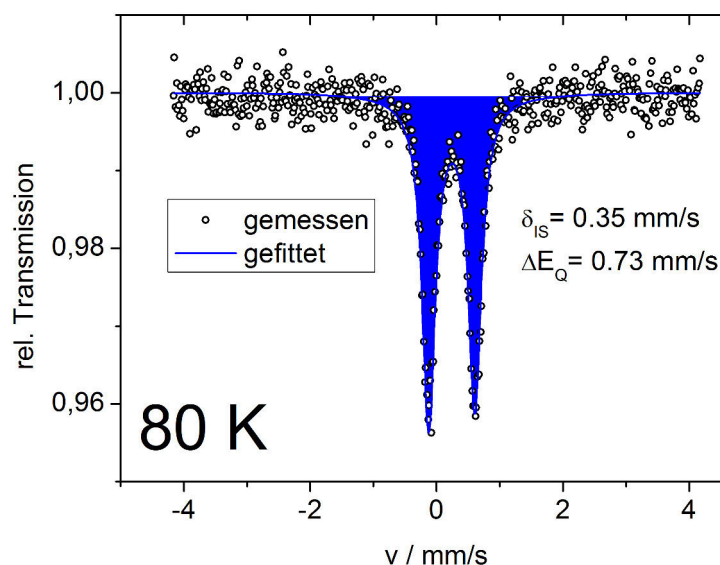


Abbildung 4.6.14: Mößbauer-Spektrum von Komplex **44** bei 80 K.

4.6.4.3 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels UV/Vis- und NMR-Spektroskopie

Für die Untersuchung der Schalteigenschaften mittels der UV/Vis-Spektroskopie wurde eine $1.38 \cdot 10^{-5}$ M Lösung des $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(4'\text{-}t\text{Bu-5-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ **44** in CH_3CN hergestellt und über fünf Zyklen abwechselnd jeweils 15 min mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm und 440 nm belichtet.

Das UV-Spektrum der unbelichteten Probe (Abb. 4.6.15, schwarz) zeigt vier Absorptionsbanden im Bereich von 200-750 nm. Bei 347 nm liegt mit einem Extinktionskoeffizienten von $37600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ die intensive $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des Phenylazobipyridin-Liganden. Die Bande bei 425 nm mit einem ϵ -Wert von $9060 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ kann einem MLCT-Übergang vom Eisen(II)-Ion in den Pyridinophan-Liganden zugeordnet werden.^[178] Die MLCT-Bande des Elektronenübergangs aus den d-Orbitalen des Eisenzentrums in die π^* -Orbitale des Phenylazobipyridin-Liganden erscheint bei 603 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $2770 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Eine Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einer Abnahme der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande des *trans*-Isomers um ungefähr 25 %. Bei nahezu al-

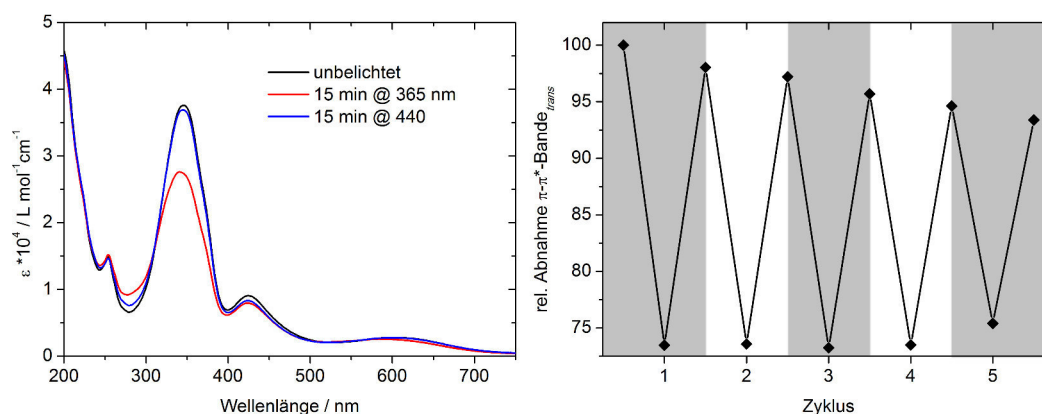


Abbildung 4.6.15: UV/Vis-Schaltexperiment an **44**.

len Banden ist eine Abnahme der Intensität festzustellen. In diesem Bereich liegt der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang des *cis*-Isomers. Durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 440 nm wird nahezu wieder das Ausgangsspektrum erhalten. Während jedes durchlaufenen Zyklus sinkt die Schalteffizienz, sodass nach dem fünften Zyklus nur noch 93 % der Ausgangsintensität erhalten werden.

4.6.4.4 Untersuchung des Schaltverhaltens mittels NMR-Spektroskopie

Um die Schalteffizienz genauer quantifizieren zu können, wurde die photoinduzierte Isomerisierung mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Dazu wurden 0.10 mg des Komplexes in 550 μL CD_3CN gelöst und bei einer Frequenz von 600 MHz vermessen. Da die Absorptionsbanden einen hohen Extinktionskoeffizienten besitzen, mussten geringe Konzentrationen vermessen werden, damit das UV-Licht die Probe vollständig durchdringt. Nach der ersten Messung wurde die Probe für 30 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet und vermessen. Nach dieser Messung wurde die Probe mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm belichtet und erneut vermessen.

Das schwarze Spektrum in Abb. 4.6.16 zeigt den aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums der unbelichteten Probe. Die Signale bei 9.12 ppm, 8.92 ppm, 8.80 ppm, 8.59 ppm, 8.21 ppm, 7.93 ppm, 7.66 ppm, 7.62 ppm und 6.67 ppm werden durch den Phenylazobipyridin-Liganden (**17**) erzeugt. Die aromatischen Protonen des Pyridinophan-Liganden (**37**) in 4- bzw. 3-Position des Pyridins treten bei 7.88 ppm bzw. bei 7.41 ppm auf.

Die Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm führt zu einer drastischen Änderung im Spektrum. Die Signale des Phenylazobipyridin-Liganden (**17**) werden stark verbreitert und es erscheinen neue Signale bei 9.70 ppm, 9.66 ppm, 9.61 ppm

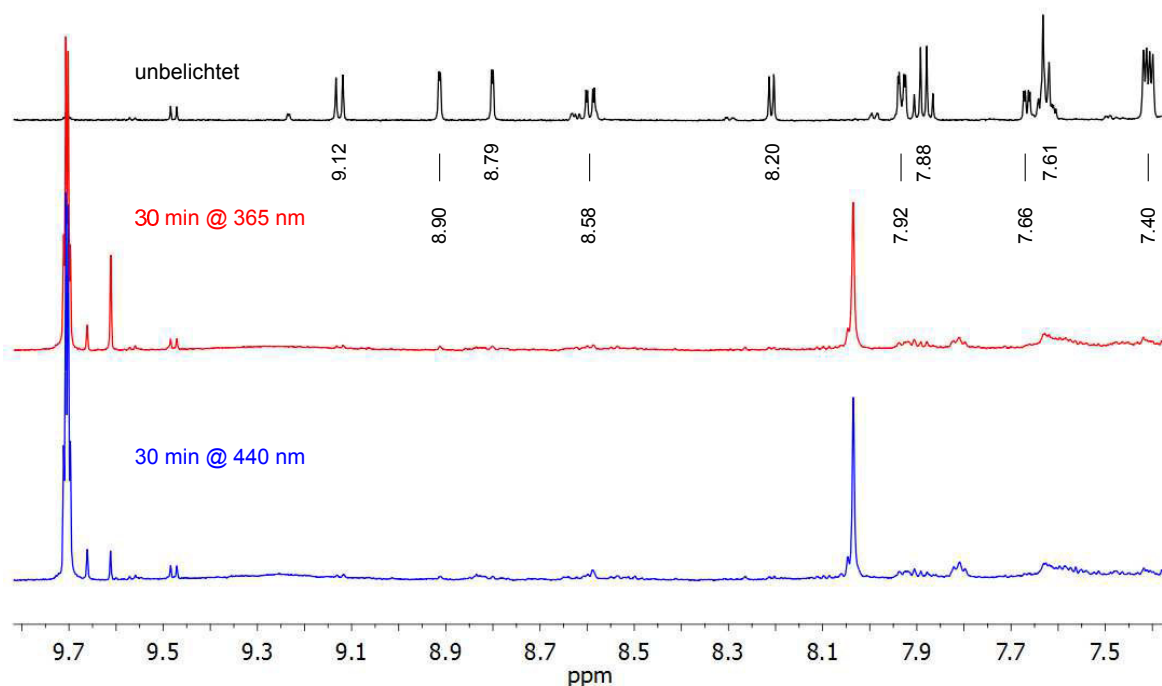


Abbildung 4.6.16: $^1\text{H-NMR}$ -Schaltexperiment an Komplex 44.

und 8.09 ppm. Zusätzlich hat sich das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verschlechtert, so dass angenommen werden muss, dass eine paramagnetische Probe vorliegt. Neben der deutlichen Änderung im NMR-Spektrum konnte beobachtet werden, dass sich die Probenlösung nach der Belichtung entfärbte.

Nach der Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm konnte keine Veränderung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums festgestellt werden. Die Intensität der nach der ersten Belichtung entstehenden Signale verändert sich lediglich. Eine Zuordnung der neu hinzukommenden Signale konnte anhand des Kopplungsmusters nicht erfolgen.

Nach diesem Schaltexperiment wurde einen Tag später ein erneutes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, indem keine Änderung zum blauen Spektrum aus Abb. 4.6.16 zu erkennen war. Die Bildung der paramagnetischen Spezies ist somit irreversibel.

4.6.5 Zusammenfassung und Diskussion der Experimente an den Pyridinophan-Komplexen

Die Darstellung der drei neuen Eisen(II)-low-spin-Komplexe mit dem methylierten Pyridinophan-Liganden und einem photoschaltbaren Phenylazobipyridin-Liganden analog zu der Vorschrift von M. GRAF^[178] war unkompliziert und mühelos. Nach dem Zusammengeben der Edukte fiel der Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'-t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**44**) aus der Reaktionslösung aus. Die beiden Komplexe mit dem 4-Phenylazobipyridin-Liganden **45** bzw. mit 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin-Liganden **42** konnten nach Einengen der Reaktionslösung und anschließender Fällung mithilfe eines Überschusses an Diethylether erhalten werden.

Von zwei der drei Komplexe konnten mittels Diffusion von Diethylether in eine methanolische Lösung des Komplexes Einkristalle erhalten werden, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Im Fall des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'-t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**41**) wurde die Kristallpackung durch ein starkes π - π -stacking der Phenylazo-Einheit des photoschaltbaren Liganden dirigiert. Daraus resultierten zwei unterschiedliche Signale im Mößbauer-Spektrum. Die Einführung der *tert*-Butylgruppe im Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'-t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (**44**) ordnete die Moleküle im Packungsdiagramm so, dass diese sterisch anspruchsvollen *tert*-Butyl-Gruppen maximal voneinander entfernt waren.

Die Mößbauer-Spektren der drei Komplexe wiesen eine große Quadrupolaufspaltung im Bereich von 0.73-0.88 mm/s auf, sodass vermutlich bei jeder Verbindung aufgrund der π -Akzeptoreigenschaften der Phenylazobipyridin-Liganden eine ungleiche Ladungsverteilung im t_{2g} -Set vorliegt.

Die Schaltexperimente, die mittels der UV/Vis-Spektroskopie verfolgt wurden, zeigten, dass die π - π^* -Absorptionsbande des Phenylazobipyridin-Liganden reversibel mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge hin- und hergeschaltet werden konnte. Beim 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipyridin-Liganden (**17**) war diese Änderung in der Absorbanz des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs wesentlich stärker ausgeprägt als beim 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin-Liganden (**16**).

Da alle Komplexe bei Raumtemperatur im diamagnetischen low-spin-Zustand vorlagen, konnte die photoinduzierte Isomerisierung der Phenylazobipyridin-Liganden mithilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Für Komplex **42** konnte kein *cis*-Isomer im ¹H-NMR-Spektrum der mit 365 nm belichteten Probe detektiert werden. Dies lässt

auf eine äußerst kurze Lebensdauer des *cis*-Isomers des koordinierten Liganden schließen. Bei dem Belichtungsexperiment des Komplexes **44** wurde nach der Bestrahlung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm ein ^1H -NMR-Spektrum einer paramagnetischen Substanz erhalten. Bei paramagnetischen Substanzen resultiert aus der Verringerung der Relaxationszeit eine Verbreiterung der Signale.^[164] Bei dieser paramagnetischen Verbindung könnte es sich um den Komplex $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{CD}_3\text{CN})(\text{ClO}_4)_2]$ handeln, dessen undeutertes Analogon bei Raumtemperatur teilweise paramagnetische Eigenschaften aufweist.^[175] Dieser paramagnetische Zustand ist irreversibel. Aus den Erkenntnissen dieses NMR-Experimentes muss davon ausgegangen werden, dass im UV/Vis-Experiment des Komplexes **44** nur der freie Ligand mittels Licht isomerisiert wurde, da dieser nach der ersten Belichtung dekoordinierte.

Die Experimente an den neuen Eisen(II)-low-spin-Verbindungen mit dem methylierten Pyridinophan-Liganden (**37**) ermöglichten die Untersuchung des photoinduzierten Isomerisierungsverhalten der Phenylazobipyridin-Liganden. Durch diese Versuche konnte festgestellt werden, dass die Lebensdauer des koordinierten 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin-Liganden (**16**) sehr kurz ist, sodass in Zukunft durch Einführung geeigneter Substituenten versucht werden muss, den push-pull-Charakter dieser photoschaltbaren Verbindung zu verringern (Vgl. 4.1.3).

Die Ligandenfeldstärke des 4'-*t*Bu-5-Phenylazobipyridin-Liganden (**17**) ist durch die Einführung der Phenylazo-Einheit in 5-Position verringert, sodass es während der Belichtung der Komplexlösung zur Dekoordination des photoschaltbaren Liganden kommt. Aus diesem Grund müsste die Ligandenfeldstärke des Liganden durch geeignete Funktionalisierung am 2,2'-Bipyridin-Grundgerüst vergrößert werden.

Die Pyridinophan-Liganden bilden sehr stabile Komplexe und könnten durch die Wahl eines geeigneten photoschaltbaren Liganden als perfekte Coliganden für die Synthese neuer LD-LISC-Komplexe dienen.

4.7 Realisierung des LD-CISSS-Effektes an Eisen(II)-Systemen

Der Light-Driven Coordination-Induced Spin-State-Switching-Effekt (LD-CISSS) wurde an Nickel(II)-Porphyrin-Komplexen erstmals durch HERGES *et al.* gezeigt.^[71,72,98,99] (s. 2.4.3) Die Entdeckung des ersten bei Raumtemperatur in homogener Lösung bistabilen Moleküls eröffnet eine mögliche Anwendung als MRT-Kontrastmittel.

Bei diesem sogenannten Record-Player-Molekül ändert sich die Koordinationsumgebung des Nickel(II)-Ions von quadratisch-planar in der *trans*-Konfiguration der Azopyridin-Schalteinheit in eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung nach Belichtung mit 500 nm. Bei diesem Wechsel der Koordinationszahl von vier nach fünf erfolgt ein Spinübergang von diamagnetisch zu paramagnetisch.

In dieser Arbeit sollte ein LD-CISSS-System auf Basis eines Eisen(II)-Metallzentrums entwickelt werden. Eisen ist im Gegensatz zu Nickel nicht toxisch und die Differenz der Spinmultiplizität zwischen dem low-spin- und dem high-spin-Zustand ist für das Eisen(II)-Ion doppelt so groß wie für das Nickel(II)-Ion. Für die Anwendung z. B. als MRT-Kontrastmittel bedeutet dies einen größeren Kontrast im MRT-Bild zwischen den beiden Spinzuständen. Da die Koordinationszahl des Eisen-Metallzentrums zwischen fünf und sechs reversibel geschaltet werden muss, ist es notwendig, ein neues Komplexdesign zu entwickeln (Abb. 4.7.1).

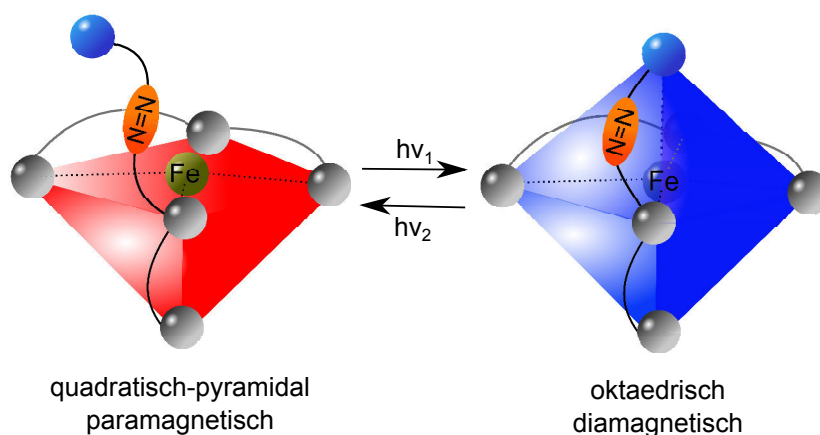


Abbildung 4.7.1: Prinzip des LD-CISSS-Effektes an Eisen(II)-Komplexen.

In der quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung befindet sich das Eisenzentrum im paramagnetischen high-spin-Zustand und in der oktaedrischen Koordinationsgeometrie liegt das System im diamagnetischen low-spin-Zustand vor. Dieses Design

kann durch verschiedene Ansätze realisiert werden: Entweder durch die Funktionalisierung eines pentapodalen Ligandensystems mit einer schaltbaren Koordinationseinheit oder durch ein anderes heteroleptisches Design. In der vorliegenden Arbeit wurde ein heteroleptisches Design gewählt, das aus einem photochemisch inerten, tridentaten Coliganden und einem photoschaltbaren Liganden, dessen Koordinationszahl zwischen zwei und drei reversibel geschaltet werden kann, besteht (Abb. 4.7.2).

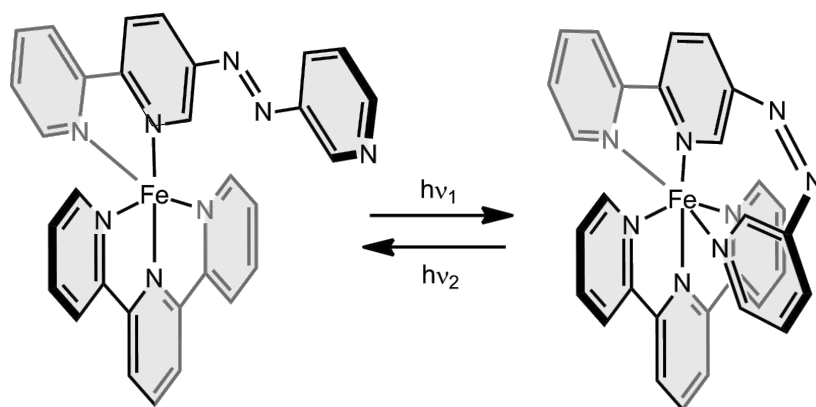


Abbildung 4.7.2: Heteroleptisches Komplexdesign zur Realisierung des LD-CISSS-Effektes.

Als photoinaktiver Coligand sollte das tridentate, meridional koordinierende 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) dienen. Für die Vervollständigung der oktaedrischen Koordinationsumgebung sollte ein Azo-Analogon des terpy-Liganden synthetisiert werden. Dieses sogenannte „azoterpy“ sollte photochemisch zwischen einer κ^2 - und einer κ^3 -Koordination reversibel geschaltet werden. Die lichtinduzierte Änderung der Koordinationszahl von fünf auf sechs würde mit einer Änderung des Spinzustandes des Eisen(II)-Zentrums von paramagnetisch zu diamagnetisch einhergehen (Abb. 4.7.1).

Die große Herausforderung dieses Projektes bestand zum einen in der Umsetzung bzw. Weiterentwicklung der vorgeschlagenen Ligandensynthese^[121] und zum anderen in der Darstellung des heteroleptischen Eisen(II)-Komplexes. Für Eisen(II) sind bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur wenige heteroleptische Komplexe mit einem terpy-Liganden und einem anderen tridentaten Liganden literaturbekannt,^[181,182] wohingegen die Synthese solcher heteroleptischer Polypyridyl-Komplexe mit Ruthenium(II) als Zentralatom etabliert ist.^[183–188]

4.7.1 Synthese des azoterpy-Liganden

Die Synthese des photoschaltbaren azoterpy-Liganden **46** sollte ausgehend von 5-Brom-2,2'-Bipyridin (**47**) in einer dreistufigen linearen Synthese erfolgen (Abb. 4.7.3, schwarze Route).^[121] Aus kommerziellen, sowie synthetischen, Gründen mussten dieser Route drei weitere Syntheseschritte hinzugefügt werden (Abb. 4.7.3, graue Route), sodass die Zielverbindung **46** in einer linearen sechsstufigen Synthese erhalten werden sollte. Zum einen konnte das Brombipyridin **47** kommerziell nicht erworben werden und zum anderen konnte die Synthese des Bipyridinhydrazids **48** nur ausgehend von dem iodierten Bipyridin **49** erfolgen.

Das 2-Brompyridin (**9**) sollte durch Stannylierung zum 2-(Trimethylstannyl)pyridin (**8**) umgesetzt werden, welches in einer STILLE-Kupplung mit 2,5-Dibrompyridin (**50**) das 5-Brom-2,2'-Bipyridin (**47**) liefern sollte. Nach einem Austausch des Bromidrestes gegen die bessere Abgangsgruppe Iodid in Verbindung **49** sollte eine Kupfer-katalysierte ULLMANN-Kupplung mit *N*-Boc-Hydrazid das gewünschte Bipyridin-*N*-Boc-hydrazid (**48**) ergeben. Dieses sollte im darauffolgenden Schritt in einer BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion mit 3-Brompyridin das Hydrazid **51** liefern, welches nach Abspaltung der Schutzgruppe im sauren Milieu durch Quecksilberoxid zur Azoverbindung **46** oxidiert werden sollte.

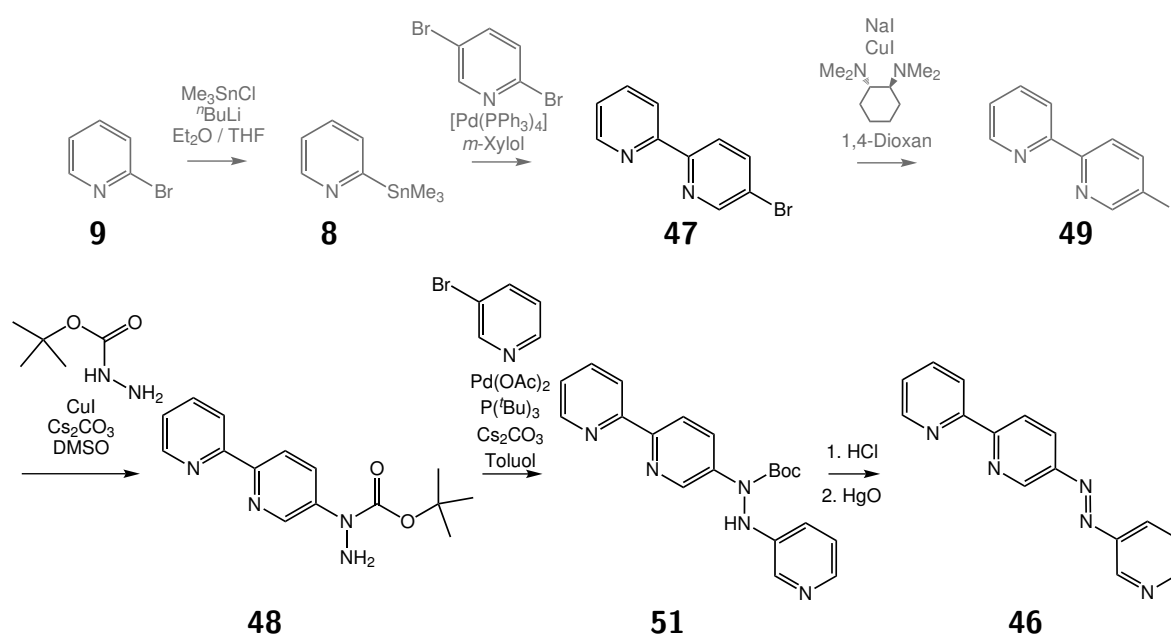


Abbildung 4.7.3: Vorgeschlagene Synthesestrategie^[121] zur Synthese des azoterpy-Liganden (schwarz), notwendige Erweiterung zur Darstellung von **48** (grau).

Die direkte Bromierung von 2,2'-Bipyridin^[189] führte nicht zur Zielverbindung **47**. Das ¹H-NMR-Spektrum weist daraufhin, dass keine Umsetzung zur gewünschten Zielverbindung stattgefunden hatte.

Analog zu BROTSCHI *et al.* wurde das 5-Brom-2,2'-Bipyridin (**47**) ausgehend von 2-Brompyridin (**9**) in einer zweistufigen Synthese durch eine STILLE-Kupplungsreaktion synthetisiert.^[128] Mit 2,5-Dibrompyridin (**50**) wird hierbei selektiv nur der Bromidrest in 2-Position des Pyridins substituiert, da dort die Elektronendichte wesentlich geringer ist als an 5-Position.

Im darauffolgenden Schritt wurde eine ULLMANN-Reaktion zwischen dem 5-Brom-2,2'-Bipyridin (**47**) und dem Boc-hydrazid durchgeführt.^[190] Dazu wurde unter Schutzgasatmosphäre das Brombipyridin **47** zusammen mit dem Boc-Hydrazid, Caesiumcarbonat als Base und Kupferiodid als Katalysator in DMSO bei 80°C gerührt. Um die katalytische Aktivität des Kupfer-Katalysators zu steigern, wurde dem Reaktionsansatz 4-Hydroxy-*L*-Prolin hinzugegeben. Allerdings konnte anhand des ¹H-NMR-Spektrums des Rohproduktes erkannt werden, dass keine Umsetzung eingetreten war.

In der verwendeten Synthesevorschrift nach JIANG *et al.*^[190] wurde die Kupplungsreaktion zwischen einem Boc-Hydrazid und unterschiedlichen Halogenpyridinen durchgeführt. Bei der Verwendung von Iodpyridin als Edukt war die Zugabe des Prolins für die erfolgreiche Synthese nicht notwendig. Daher wurde 5-Brom-2,2'-Bipyridin (**47**) in einer Kupfer-katalysierten Austauschreaktion durch die Zugabe von Kupferiodid, Natriumiodid und *trans*-*N,N'*-Dimethyl-1,2-cyclohexylamin in 5-Iod-2,2'-bipyridin(**49**) analog zu BROTSCHI *et al.*^[128] überführt.

Um einen Syntheseschritt einzusparen, wurde das 2,5-Diiodpyridin in der STILLE-Kupplungsreaktion mit 2-(Trimethylstannyl)pyridin (**8**) eingesetzt, um direkt das 5-Iod-2,2'-Bipyridin (**49**) zu erhalten. Es konnte zwar die gewünschte Zielverbindung erhalten werden, jedoch musste die Reaktionsdauer im Vergleich zur STILLE-Kupplung mit dem Bromid-Analogen erhöht werden. Darüber hinaus war die Ausbeute der STILLE-Kupplung mit dem 2,5-Diiodpyridin deutlich geringer, sodass sich für die erste Syntheseroute entschieden wurde.

Durch eine ULLMANN-Kupplungsreaktion zwischen 5-Iod-2,2'-Bipyridin (**49**) und Boc-Hydrazid konnte das Bipyridin-*N*-Boc-hydrazid **48** erhalten werden. Den darauffolgenden Schritt stellte eine BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplungsreaktion analog zu HECHT *et al.*^[191] zwischen dem Hydrazid **48** und 3-Brompyridin (**52**) dar. Auch unter Einsatz verschiedener Palladium-Katalysatoren^[192] wies das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes daraufhin, dass keine Umsetzung zur Verbindung **51** stattgefunden hat.

Das Verfolgen der linearen Syntheseroute bewies sich als mühsam, um die gewünschte Zielverbindung zu erhalten. Da die BUCHWALD-HARTWIG-Kreuzkupplung bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich war, wurde eine alternative Darstellung des azoterpy-Liganden entwickelt. Abgeleitet aus der alternativen Synthesestrategie der Phenylazobipyridine (vgl. Kapitel 4.1) wurde ein neuer konvergenter Syntheseweg ausgearbeitet (Abb. 4.7.4).

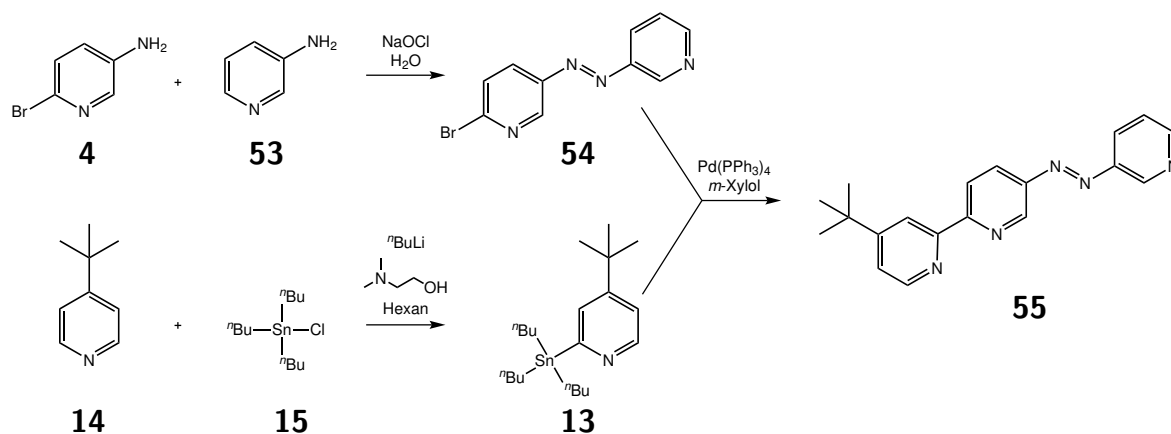


Abbildung 4.7.4: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung des *tert*-Butyl-funktionalisierten azoterpy-Liganden.

Die Ausgangsverbindung stellte 5-Amino-2-brompyridin (**4**) dar, welches in einer oxidativen Kupplung mit 3-Aminopyridin (**53**) zu 5-(Pyrid-3-ylazo)-2-brompyridin (**54**) analog zu THIES *et al.* umgesetzt wurde.^[98] Um die Löslichkeit der Liganden bzw. der zu synthetisierenden Komplexe zu erhöhen, wurde als zweite Pyridinkomponente das 4-*tert*-Butylpyridin (**14**) eingesetzt, welches mit Tri-*n*-Butyl-Zinnchlorid (**15**) zu 2-(Tri-*n*-butylstannyl)pyridin (**13**) stannyliert wurde. Im dritten Syntheseschritt wurden die synthetisierten Verbindungen **54** und **13** in einer STILLE-Kupplungsreaktion zur gewünschten Zielverbindung, dem *tert*-Butylazoterpy-Liganden (**55**), zusammengeführt.

4.7.1.1 Schaltverhalten des *tert*-Butyl-azoterpy-Liganden (55)

Für die Realisierung des LD-CISSS-Effektes ist es von essentieller Bedeutung, dass der Azoligand sich in hohen Isomerisierungsraten reversibel mittels Licht schalten lässt, daher wurde vor den Koordinationsexperimenten des azoterpy-Liganden an ein Eisen(II)-Zentrum zunächst das Schaltverhalten des Liganden in Acetonitril untersucht (Abb. 4.7.5).

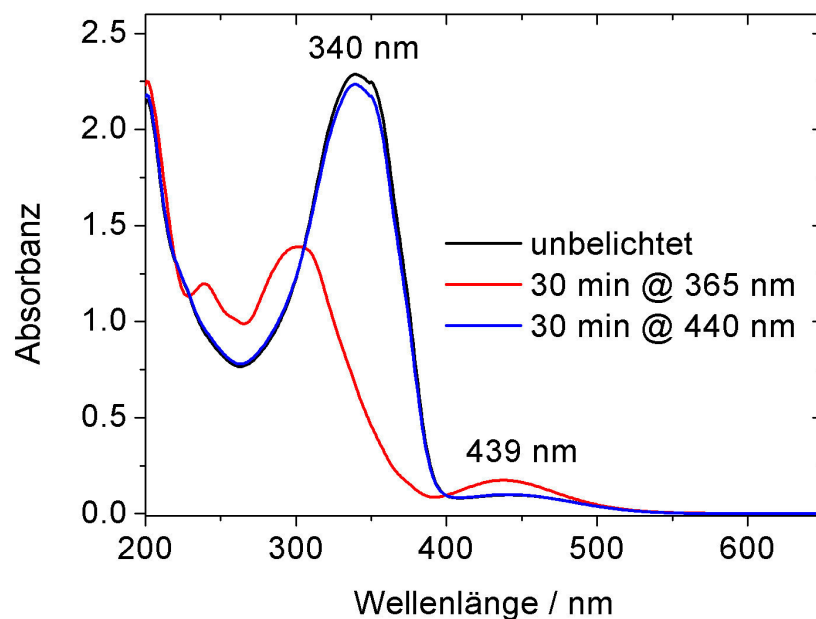


Abbildung 4.7.5: Photoisomerisierung des *tert*-Butyl-azoterpy-Liganden **55** in Acetonitril.

Das UV-Spektrum weist bei 340 nm das Absorptionsmaximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des *trans*-Isomers auf. Durch eine 30-minütige Belichtung der Probe mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm wird das *trans*-Isomer in das *cis*-Isomer überführt. Anhand der relativen Abnahme der Intensität des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs wird deutlich, dass zu einem Großteil das *cis*-Isomer gebildet werden konnte. Das Maximum des symmetrieverbotenen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs wird deutlich bei 439 nm sichtbar. Eine Bestrahlung dieser Probe mit Licht einer Wellenlänge von 440 nm induziert die Isomerisierung in die *trans*-Konfiguration. Da der *tert*-Butyl-azoterpy-Ligand (**55**) sich zum einen zum Großteil in das *cis*-Isomer umwandelt und zum anderen die photoinduzierte Rückisomerisierung nahezu vollständig verläuft, kann dieser als sehr guter Photoschalter bezeichnet werden. Damit ist der Ligand bezüglich seiner photoschaltbaren Eigenschaften sehr gut für die Spinschaltung in Lösung geeignet.

4.7.2 Komplexsynthesen

In der Einleitung dieses Kapitels wurde bereits erwähnt, dass die Synthese heteroleptischer Polypyridyl-Komplexe mit einem Ruthenium(II)-Ion als Metallzentrum etabliert ist.^[183–188] Da Ruthenium im Periodensystem der Elemente unter Eisen steht, wurde versucht, die heteroleptischen Eisen(II)-Komplexe analog zu der Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe darzustellen. Dazu sollte ausgehend von einem Eisen(III)-Salz ein Eisen(III)-Präkursor synthetisiert werden. Im darauffolgenden Schritt sollte die Reduktion des Eisenzentrums zur Oxidationsstufe +II und die gleichzeitige Koordination eines bidentaten Coliganden erfolgen, um einen heteroleptischen Eisen(II)-Polypyridyl-Komplex zu erhalten (Abb. 4.7.6). Dieser Syntheseschritt sollte zunächst mit dem 2,2'-Bipyridin als bidentatem Coliganden erfolgen, um die Reaktionsparameter der Reaktion zu evaluieren. Im Anschluss sollten diese Reaktionsparameter auf die Komplexierung mit dem azoterpy-Liganden angewendet werden.

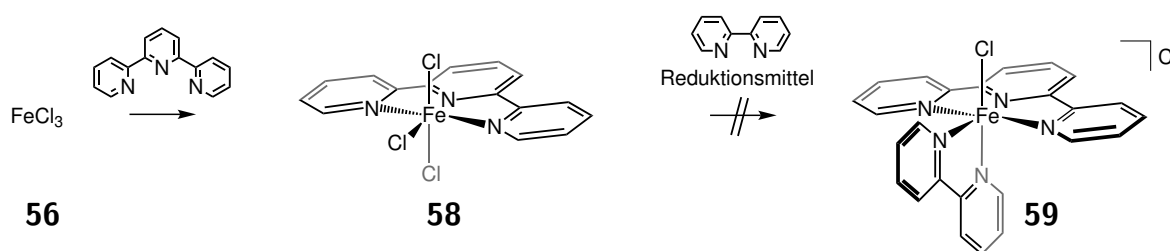


Abbildung 4.7.6: Synthesestrategie zur Darstellung heteroleptischer Eisen(II)-Komplexe ausgehend von Eisen(III).

Durch Umsetzung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid (**56**) mit Terpyridin (**57**) wurde der Komplex $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ (**58**) erhalten.^[193] Im darauffolgenden Schritt wurde versucht, das Eisenzentrum mittels Triethylamin zu reduzieren und eine gleichzeitige Koordination eines Bipyridins durchzuführen.^[183] Der Komplex $[\text{FeCl}(\text{tpy})(\text{bpy})]$ (**59**) müsste aufgrund des schwachen Chlorido-Liganden im paramagnetischen high-spin-Zustand vorliegen, jedoch konnte im Mößbauer-Spektrum des erhaltenen Feststoffes keine Eisen(II)-high-spin-Spezies detektiert werden.

Da Ruthenium(III) ein besseres Oxidationsmittel als Eisen(III) ist, müssten für das Eisen-Ion stärkere Reduktionsmittel als NEt_3 oder NaBH_4 , wie z. B. KC_8 , eingesetzt werden. Allerdings ist es schwierig vorauszusagen, ob der Einsatz von stärkeren Reduktionsmitteln das Eisenzentrum nicht weiter reduziert als zu Eisen(II).

Da die Reduktion des Eisen(III)-Metallzentrums nicht erfolgreich war, sollte zunächst das Koordinationsverhalten des azoterpy-Liganden untersucht werden. Dafür sollte der homoleptische Komplex $[\text{Fe}(\text{}^t\text{Bu-azotpy})_2]^{2+}$ (**60**) synthetisiert werden. Um ei-

ne κ^3 -Koordination des azoterpy-Liganden zu gewährleisten, ist es notwendig, den ^tBu-azoterpy-Liganden (**55**) vor der Zugabe zum Metallsalz in die *cis*-Konfiguration zu überführen. Dazu wurde der Reaktionsansatz stetig mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt werden. Wie zuvor in Kapitel 4.7.1.1 gezeigt, verläuft die photoinduzierte Isomerisierung des Liganden **55** in Acetonitril mit einer hohen Effizienz, sodass dieses als Lösungsmittel verwendet wurde (Abb. 4.7.7).

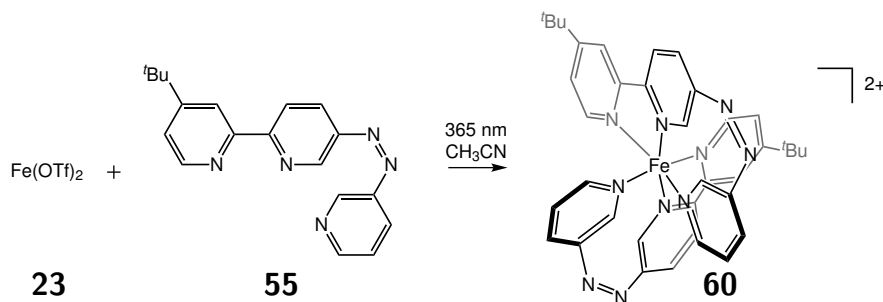


Abbildung 4.7.7: Koordinationsversuch des ^tBu-azoterpy-Liganden (**55**) unter Belichtung mit 365 nm.

Der Ligand **55** wurde in Acetonitril gelöst und eine Stunde mit 365 nm belichtet, daraufhin wurde dieser zu einer Lösung aus Eisen(II)triflat (**23**) hinzugegeben und zwei Stunden unter Belichtung gerührt. Um den Komplex **60** auszufällen, wurden der Lösung zwei Äquivalente Natriumtetraphenylborat hinzugefügt. Aus einer Fällung einer konzentrierten CH₃CN-Lösung mit Diethylether konnte ein grüner Feststoff isoliert werden. Die Elementaranalyse ergab, dass die Substanz mit Triflat verunreinigt war, welches nicht abgetrennt werden konnte.

Obwohl der ^tBu-azoterpy-Ligand **55** in die *cis*-Konfiguration geschaltet wurde, war der Koordinationsversuch nicht erfolgreich. Daher wurden computergestützte Geometrieoptimierungen an dem heteroleptischen Zielkomplex [Fe(azoterpy)(terpy)]²⁺ mittels der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) durchgeführt. Diese DFT-Rechnungen sollten Hinweise liefern, warum die Komplexbildung des *cis*-azoterpy-Liganden fehlschlug.

In Abb. 4.7.8 sind drei verschiedene Ansichten gewählt, um die Probleme des Designs zu erläutern. Durch die Betrachtung der Azoeinheit in der linken Ansicht in Abb. 4.7.8 fällt auf, dass die Pyridinringe an der Azoeinheit nahezu koplanar sind. Im freien *cis*-Azobenzol sind die Phenylringe allerdings gegeneinander verdreht^[57,194], sodass im *cis*-Isomer das Molekül aus der Planarität herausgezwungen wird.

Wie in Abschnitt 2.4.3 beschrieben, ist es wichtig, dass die schaltbare Pyridin-Einheit senkrecht auf der äquatorialen Ebene des Komplexes angeordnet ist. In der Ansicht von oben (s. Abb. 4.7.8, Mitte) wird ersichtlich, dass der zusätzlich koordinierende

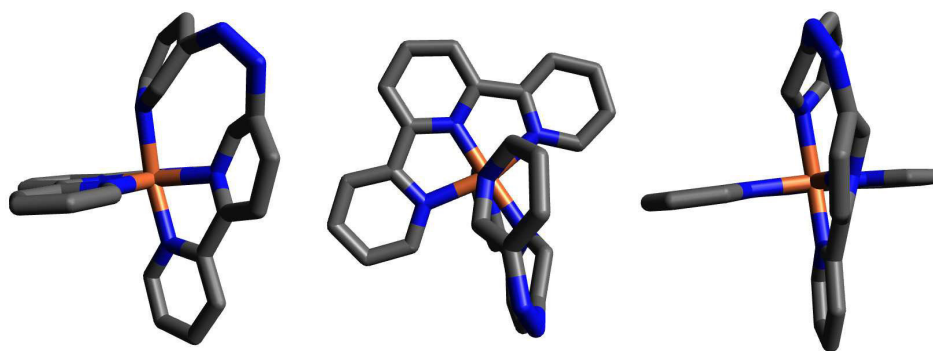


Abbildung 4.7.8: Drei verschiedene Ansichten des mittels DFT-Rechnungen geometrieoptimierten Komplexes $[\text{Fe}(\text{azoterpy})(\text{terpy})]^{2+}$.

Azopyridin-Ring des azoterpy-Liganden gegenüber der äquatorialen Ebene gekippt ist. Für den Fall einer Koordination dieser schaltbaren Einheit ist das erzeugte Ligandenfeld aufgrund der geringen Orbitalüberlappung zwischen Metallzentrum und Ligand schwach, sodass der Komplex vermutlich nicht im low-spin-Zustand vorliegen würde. Die rechte Ansicht in Abb. 4.7.8 liefert einen weiteren Hinweis für das Fehlschlagen der κ^3 -Koordination des azoterpy-Liganden. Im idealen Fall ist ein koordinierter Bipyridinligand aufgrund der optimalen Orbitalüberlappung und der Erhaltung der Konjugation nahezu planar. In der koordinierten *cis*-Konfiguration des azoterpy-Liganden sind die beiden Pyridinringe der Bipyridineinheit gegeneinander verdreht. Der Ligand wird aufgrund der Koordination in diese energetisch ungünstige Konfiguration der Bipyridineinheit gezwungen.

Die DFT-Rechnungen an der Zielverbindung zeigten, dass der azoterpy-Ligand in der *cis*-Konfiguration nicht als mononukleierender, meridional koordinierender, tridentater Ligand eingesetzt werden kann. Bei einer Koordination der Bipyridineinheit des *trans*-Liganden und anschließender Überführung in die *cis*-Konfiguration würde sich die Pyridineinheit von dem Eisen(II)-Zentrum wegdrehen, so dass die oktaedrische Konfiguration nicht durch den Pyridinring abgeschlossen werden würde.

Für die Weiterverfolgung des LD-CISSS-Designs mit einem tridentaten Coliganden und einem Liganden, der zwischen einer κ^2 - und einer κ^3 -Koordination reversibel geschaltet werden kann, muss ein neues Ligandendesign entworfen werden, welches in der *cis*-Konfiguration weniger gespannt ist als der azoterpy-Ligand.

Für ein heteroleptisches Komplexdesign mit zwei unterschiedlichen tridentaten Liganden ist es wichtig, dass die Bildung des homoleptischen Komplexes verhindert wird. Da für das Eisen(II)-Ion bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur wenige heteroleptische terpy-Komplexe bekannt sind^[181,182,195], sollten andere tridentate Coliganden, von de-

nen heteroleptische Eisen(II)-Komplexe bereits synthetisiert wurden^[182], in Betracht gezogen werden.

Der in der vorliegenden Arbeit verfolgte LD-CISSS-Ansatz für Eisen(II)-Komplexe ist für die Forschung der Spinschaltung sehr spannend, da es dadurch möglich wäre, ein bei Raumtemperatur in homogener Lösung magnetisch bistabiles Molekül auf der Basis von Eisen(II) zu synthetisieren. Nicht nur eine mögliche Anwendung als MRT-Kontrastmittel wäre dadurch denkbar, sondern durch eine entsprechende Funktionalisierung des photochemisch inerten Coliganden wäre es möglich, diese LD-CISSS-Komplexe in Monolagen auf Oberflächen zu fixieren. Mit einem solchen Design könnte der LD-CISSS-Effekt auf Oberflächen nachgewiesen und somit der Spinzustand eines Metallzentrums auf einer Oberfläche reversibel geschaltet werden.

4.8 Fixierung von Eisen(II)- und Eisen(III)-Komplexen an einer Goldoberfläche

Spincrossover-Systeme bieten besondere Eigenschaften, die das Interesse verschiedener Zweige der Industrie wecken (s. Kapitel 2.5).^[1,18,114–117] Ein elektronisches Bauteil soll bei kleinster Größe eine enorm hohe Funktionalität aufweisen. Für die Realisierung dieses Ziels sind Moleküle die kleinstmöglichen Informationsträger. Neben der Synthese stellt der Aufbau geordneter Strukturen dieser SCO-Moleküle auf unterschiedlichen Oberflächen eine große Herausforderung für die aktuelle Forschung dar. Geordnete Strukturen von Übergangsmetallkomplexen konnten sowohl durch Physisorption als auch durch Chemisorption auf Oberflächen aufgebracht und spektroskopisch untersucht werden.^[89,112,113,196–201]

In der Arbeitsgruppe TUCZEK wird der Aufbau geordneter Strukturen auf einer Oberfläche durch sogenannte Self-Assembled-Monolayers (SAMs) verfolgt. Diese SAMs bilden aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen geordnete Monolagen auf Oberflächen.^[202–205] Für die Fixierung der Moleküle auf einer Goldoberfläche wird die hohe Affinität des Schwefels zu Gold bzw. die besonders hohe Stabilität der Au-S-Bindung von ~ 45 kcal/mol ausgenutzt.^[203,206] Dazu wird ein bifunktionaler Linker benötigt, der neben dem Donoratom, welches an das Metallzentrum koordiniert, noch eine Thiofunktion enthält. *Trans*-ständig zu diesem Linker soll ein Ligand koordiniert werden, der eine IR-aktive Sonde darstellt. Diese Sonde soll die Charakterisierung der Monolage mittels Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) gewährleisten. Bei dieser oberflächenspezifischen Schwingungsspektroskopie können nur Schwingungen beobachtet werden, bei denen sich eine Komponente des Übergangsdipolmoments senkrecht zur Oberfläche während der Schwingung ändert. Die oktaedrische Koordinationsumgebung wird durch einen planaren, tetradentaten Liganden abgeschlossen (Abb.4.8.1).

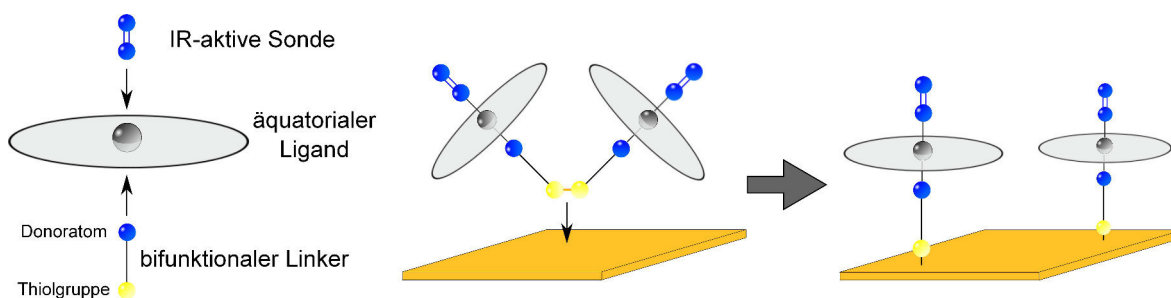


Abbildung 4.8.1: Strategie zur Fixierung von SCO-Komplexen auf einer Goldoberfläche.

4.8.1 Eisen(II)-Komplexe für die Oberflächenfixierung

Da der Großteil an Spincrossover-Verbindungen ein Eisen(II)-Metallzentrum, das von sechs Stickstoffdonoren umgeben ist^[2,15], enthält, wurde zunächst ein tetradentater, meridional-kordinierender Ligand, der ausschließlich Stickstoff als Donoratom aufweist, benötigt. Durch eine Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. S. SCHINDLER der Universität Gießen fanden wir einen in das Konzept passenden Liganden, den o-bpy-Liganden (o-bpy = 1,2-Bis(2,2'-Bipyridyl-6yl)-Ethan). Von diesem Liganden waren bislang nur Kupfer(II)-Komplexe bekannt.^[207] Dieser Ligand besteht aus zwei 2,2'-Bipyridin-Einheiten, die an der 6-Position über eine Ethylenbrücke verknüpft sind.

Die erste Zielverbindung stellte der Eisen(II)-Komplex mit zwei Isothiocyanat-Liganden dar, um zunächst die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung zu untersuchen. Es wurde angenommen, dass der neue Komplex Spincrossover-Eigenschaften besitzt, da das Metallzentrum von denselben Ligandeneinheiten umgeben ist, wie jenes im bekannten Spincrossover-Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ ^[9,16]. Der einzige Unterschied zu der literaturbekannten Verbindung lag in der Konstitution der Donoreinheiten. Die Isothiocyanat-Coliganden liegen in der Zielverbindung *trans*-ständig vor. Die Veröffentlichung der magnetischen Eigenschaften des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bapbpy})]$ (bapbpy = *N*-(6-(6-(Pyridin-2-ylamino)Pyridin-2-yl)Pyridin-2-yl)Pyridin-2-Amin) durch BONNET *et al.* bestärkte diese Annahme (Abb. 4.8.2, Mitte).^[22] Der bapbpy-Ligand besteht aus einer 2,2'-Bipyridyl-Einheit, die an beiden *ortho*-Positionen über eine Aminfunktion mit zwei Pyrid-2-yl-Resten verbunden ist. Dieser Komplex zeigte einen stufenweisen Spinübergang mit Hysterese. Die Koordinationsgeometrie des bapbpy-Ligand erzwingt ebenfalls die *trans*-ständige Konfiguration der NCS-Coliganden.

Die Synthese und die Charakterisierung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{o-bpy})]$, sowie die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften, wurden im Rahmen der Diplomarbeit durchgeführt. Mößbauer-Spektroskopie und Suszeptibilitätsmessungen mit einem PPMS[®]-Magnetometer zeigten, dass der NCS-Komplex bis 2 K im paramagnetischen high-spin vorliegt. Um das Ligandenfeld zu vergrößern wurden stärkere, axiale Liganden (Pyridin und Imidazol) eingesetzt und deren magnetische Eigenschaften untersucht. Auch die Untersuchungen an diesen Komplexen ergaben, dass die Verbindungen unabhängig vom axialen Liganden bis 2 K paramagnetisch sind.

Aus diesen Erkenntnissen zogen wir das Fazit, dass der o-bpy-Ligand nur ein schwaches Ligandenfeld erzeugt und selbst die Koordination starker axialer Liganden nicht zu der Synthese einer Spincrossover-Verbindung führen kann.

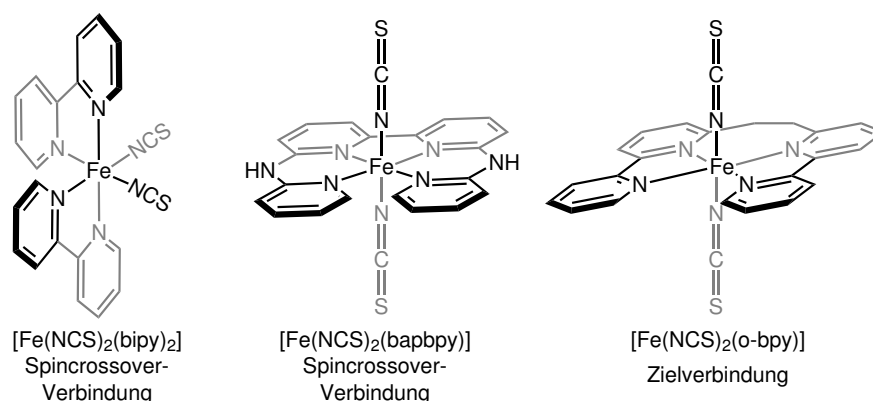


Abbildung 4.8.2: Strukturformeln der Komplexe $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bapbpy})]$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{o-bpy})]$.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mittels DFT-Berechnungen Geometrieoptimierungen der synthetisierten Komplexe durchgeführt, um Hinweise für die überraschenden magnetischen Eigenschaften der $[\text{Fe}(\text{o-bpy})(\text{L})_2]$ -Komplexe zu finden. Sandra KISSLINGER aus der Arbeitsgruppe SCHINDLER der Universität Gießen synthetisierte ebenfalls den Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{o-bpy})]$ und ihr gelang es mittels Diffusion von Diethylether in eine methanolische Lösung des Komplexes Einkristalle der Verbindung zu erhalten, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren. Dadurch konnte die berechnete Struktur des NCS-Komplexes mit der experimentellen Kristallstruktur verglichen werden. Aus dem Vergleich ging hervor, dass die gewählte Funktional- und Basissatz-Kombination aus B3LYP^[208,209]/6-311g^[210,211] für die Atome C, H, N, S und lanl2dz^[212] für das Fe-Atom für die Systeme geeignet sind.

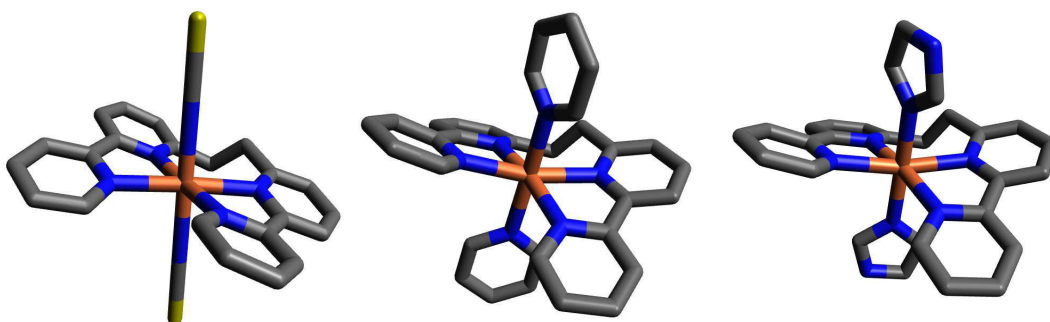


Abbildung 4.8.3: Geometrieoptimierte Strukturformeln des high-spin-Zustands der synthetisierten o-bpy-Komplexe.

In Abb. 4.8.3 sind die optimierten high-spin-Strukturen der synthetisierten Komplexe gezeigt. Im Fall des NCS-Komplexes sind die Bipyridyleinheiten aufgrund der starren Ethylenbrücke gegeneinander gekippt, sodass die freien Elektronenpaare der Stickstoffdonoratome nicht direkt auf das Eisenzentrum gerichtet sind. Daraus resultieren nur

schwache Wechselwirkungen zwischen Metallzentrum und Donoratom, sodass nur ein schwaches Ligandenfeld erzeugt wird.

Durch die Koordination der stärkeren axialen Liganden Pyridin und Imidazol ändert sich die Koordinationsgeometrie des äquatorialen Liganden. Nun sind die Bipyridyl-Einheiten gegeneinander stark verdrillt. Auch in diesem Fall können die Metallorbitale und die Ligandenorbitale nicht ideal überlappen, sodass auch in diesen Fällen nur high-spin-Verbindungen entstehen. Die Ethylenbrücke verhindert optimale Wechselwirkungen zwischen dem tetradentaten Liganden und dem Metallzentrum.

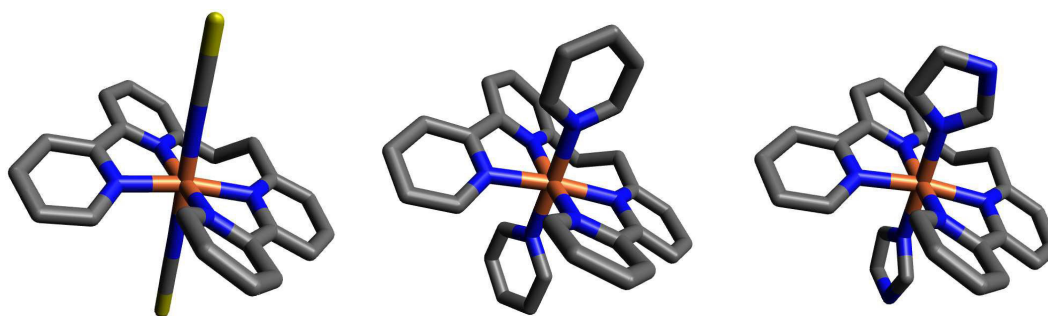


Abbildung 4.8.4: Geometrieoptimierte Strukturformeln des hypothetischen low-spin-Zustands der synthetisierten o-bpy-Komplexe.

Aus den Geometrieoptimierungen der hypothetischen low-spin-Zustände wird deutlich, dass dieser Zustand für die o-bpy-Komplexe energetisch sehr ungünstig ist (Abb. 4.8.4). Um das für den low-spin-Zustand benötigte starke Ligandenfeld zu erhalten, müssen die Pyridineinheiten der einzelnen Bipyridyl-Komponenten gegeneinander „einknicken“. Durch diese Koordinationengeometrie ist die Aromatizität der Bipyridin-Einheiten nicht mehr gegeben und somit energetisch sehr ungünstig. Nur durch das Falten der Bipyridine sind die Pyridindonoren direkt auf das Metallzentrum gerichtet und können ein starkes Ligandenfeld erzeugen.

Die starre Ethylenbrücke verhindert, dass der o-bpy-Ligand ein starkes Ligandenfeld erzeugt. Im Fall des bapbpy-Liganden sorgen die sekundären Amineinheiten für die notwendige Flexibilität im äquatorialen Gerüst, sodass der low-spin-Zustand erhalten werden kann.

Durch die experimentellen und theoretischen Ergebnisse an den $[\text{Fe}(\text{o-bpy})\text{L}_2]$ -Komplexen konnte gezeigt werden, dass es mit diesem tetradentaten Liganden aus sterischen Gründen nicht möglich ist, Spincrossover-Komplexe zu erhalten. Da die Fixierung von Spincrossover-Komplexen ein Ziel dieser Arbeit war, wurde der o-bpy-Ansatz verworfen und ein anderes Komplexdesign bestehend aus einem Eisen(III)-Metallzentrum und einem tetradentaten N_2O_2 -Donorset untersucht.

4.8.2 Eisen(III)-Komplexe für die Oberflächenfixierung

Im Rahmen der Diplomarbeit wurden Eisen(III)-Komplexe mit dem tetradentaten Liganden acen (acen = Bis(acetylacetylen)-ethylendiimin) für die Spinschaltung in Lösung und für die Oberflächenfixierung untersucht. Für die Spinschaltung in Lösung sind die $[\text{Fe}(\text{acen})\text{L}_2]^+$ -Komplexe nicht geeignet, da gezeigt werden konnte, dass die photoinduzierte Isomerisierung des Liganden keine Auswirkung auf das magnetische Moment der Probe besitzt.

Für die Oberflächenfixierung sind diese Schiff'sche Base-Liganden jedoch sehr interessant, da bereits seit Mitte der Neunzigerjahre $[\text{Fe}(\text{salen})]^+$ -Komplexe mit zwei unterschiedlichen axialen Liganden bekannt sind.^[213] Zwei der von CHIANG *et al.* vorgestellten Systeme enthalten zum einen eine IR-aktive Sonde, Isothiocyanat bzw. Azid, und zum anderen einen Pyridin-Liganden in axialer Position. Dieses Komplexdesign entspricht nahezu dem am Anfang des Kapitels genannten Zieldesign. Der Pyridin-Ligand musste lediglich gegen ein Pyridin-4-thiol ersetzt werden.

Vor der Koordination des bifunktionalen Linkers muss die Thiolfunktion entsprechend geschützt werden, damit der Ligand ausschließlich über das Pyridindonoratom koordiniert. Im Arbeitskreis TUCZEK hat sich die Synthese zweikerniger Komplexe, die über ein 4,4'-Dipyridyl-disulfid verbrückt sind, als effizient erwiesen.^[198] Bei der Annäherung dieser zweikernigen Komplexe an eine Goldoberfläche wird die Disulfidbrücke aufgrund der hohen Goldaffinität des Schwefels zum Großteil aufgebrochen^[198,214], sodass der Komplex über eine Thiolatfunktion auf der Goldoberfläche chemisorbiert (Vgl. Abb. 4.8.1).

Da die acen-Komplexe mit IR-aktiven Sonden als axiale Liganden nicht rein erhalten werden konnten, wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von Hannah BRANDENBURG diese Strategie mit dem N_2O_2 -Liganden salpn verfolgt (salpn = *N,N'*-Bis(salicylidyl)-*o*-phenylendiimin).^[215-217]

Dieser Typ von Schiff'sche-Base Liganden wird stets aus einer Kondensationsreaktion zwischen zwei Äquivalenten Diketon und einem Äquivalent Diamin synthetisiert. Das Koordinationsverhalten solcher Liganden wurde insbesondere von Herrn Prof. Dr. Ernst G. JÄGER und Frau Prof. Dr. B. WEBER eingehend untersucht.^[218] Die Umsetzung mit wasserfreiem Eisen(III)chlorid liefert den Präkursor $[\text{Fe}(\text{salpn})\text{Cl}]$.^[216] Durch die Zugabe von Silbertriflat zu dem gelösten Präkursor fiel Silberchlorid aus der Komplexlösung aus, sodass im Anschluss Natriumthiocyanat hinzugegeben werden konnte, um den Komplex $[\text{Fe}(\text{salpn})(\text{NCS})]$ rein zu erhalten (Abb. 4.8.5).

Bevor die Synthese des zweikernigen Komplexes erfolgte, wurde zunächst versucht, Py-

ridin als zweiten axialen Liganden an den $[\text{Fe}(\text{salpn})(\text{NCS})]$ -Komplex zu koordinieren. In der Synthesevorschrift der asymmetrischen $[\text{Fe}(\text{salen})]$ -Komplexe von CHIANG *et al.*^[213] wird der Komplex in Chloroform gelöst und mit einem 40-fachen Überschuss an Pyridin versetzt. Rühren über Nacht bei Raumtemperatur und anschließende Fällung mit *n*-Pentan führten zum gewünschten Produkt.

Für die Synthese eines asymmetrischen $[\text{Fe}(\text{salpn})]$ -Komplexes war diese Vorschrift nicht erfolgreich. Die schwingungsspektroskopische Analyse ergab, dass kein zusätzlicher axialer Ligand koordiniert werden konnte. Weder eine Verlängerung der Reaktionszeit noch das Erhitzen unter Rückfluss in Chloroform lieferten die Zielverbindung. Erst das achtstündige Erhitzen in Pyridin lieferte den asymmetrischen Komplex $[\text{Fe}(\text{salpn})(\text{NCS})(\text{py})]$.

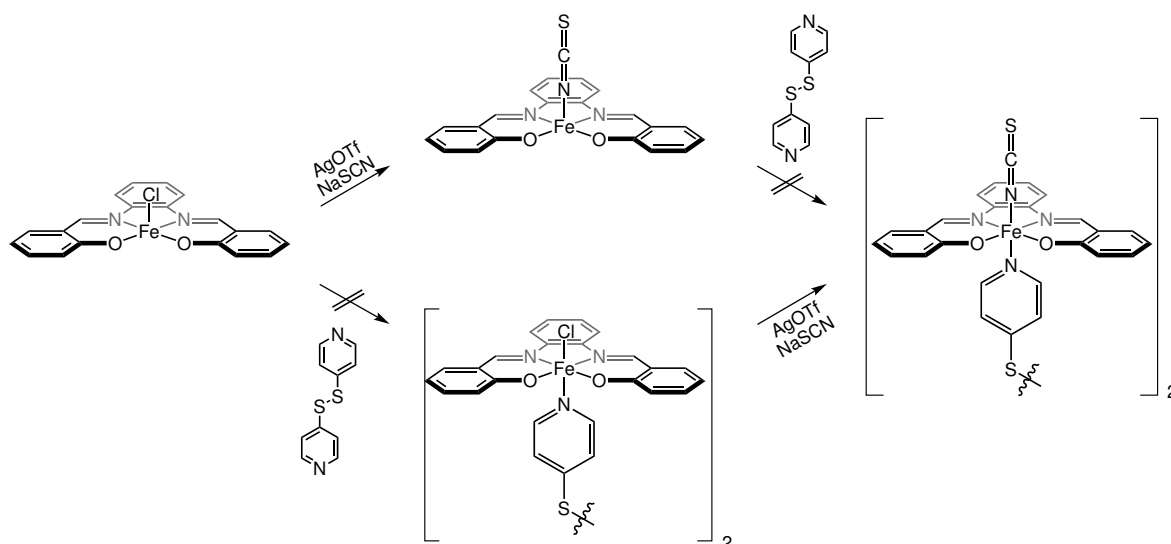


Abbildung 4.8.5: Strategie zur Synthese der $[\text{Fe}(\text{salpn})]$ -Komplexe mit zwei unterschiedlichen axialen Liganden.

Unter drastischen Bedingungen war es also möglich, einen $[\text{Fe}(\text{salpn})]$ -Komplex mit einer IR-aktiven Sonde und einem Pyridinliganden als axialen Liganden zu synthetisieren. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde der Komplex $[\text{Fe}(\text{salpn})(\text{NCS})]$ mit 0.5 Äquivalenten Aldrithiol versetzt und 7 d in Chloroform unter Rückfluss erhitzt. Die Synthese des zweikernigen Komplex war jedoch nicht erfolgreich. Ein Grund für das Fehlschlagen der Synthese könnte sein, dass bei der Koordination des Isothiocyanat-Liganden das Eisenzentrum aus der äquatorialen Ebene herausgezogen wird und in Folge dessen sich die Phenylringe des salophen-Liganden nach unten „durchbiegen“. Diese Änderung hat zur Folge, dass die freie sechste Koordinationsstelle des Eisenzentrums sterisch schwerer zugänglich ist.

Um dieses Problem zu umgehen, wurde versucht, den zweikernigen Komplex des Chlorido-Präkursors zu synthetisieren, da der Chlorido-Ligand aufgrund der schwächeren Ligandenfeldstärke das Eisenzentrum nicht so stark aus der äquatorialen Ebene herauszieht. Nach der Synthese dieses zweikernigen Komplexes sollte dann der Chloridoligand analog zum ersten Syntheseweg gegen den Isothiocyanatliganden ausgetauscht werden. Jedoch erfolgte auch im Fall des $[\text{Fe}(\text{salpn})\text{Cl}]$ -Komplexes keine Bildung des zweikernigen Komplexes.

Im Rahmen der Bachelorarbeit konnte neben dem Komplex $[\text{Fe}(\text{salpn})(\text{NCS})]$ auch das Azido-Analogon $[\text{Fe}(\text{salpn})\text{N}_3]$ synthetisiert werden. Leider war auch hier die Synthese eines zweikernigen Komplexes nicht erfolgreich.

Das Konzept mit den tetradentaten Iminliganden scheiterte daran, dass durch die erste axiale Koordination die Änderung der Koordinationsgeometrie des äquatorialen Liganden dazu führt, dass die sechste Koordinationsstelle sterisch abgeschirmt wird. Daher wurde von H. JACOB ein pentadentates Design mit dem Liganden salten (salten=4-Azaheptamethylen-1,7-bis(salicylidenimin)) bzw. ein inverses salten-System entwickelt, mit dem es in der Arbeitsgruppe TUCZEK gelang, einen Eisen(III)-Komplex in Form eines Self-Assembled-Monolayers (SAMs) auf einer Goldoberfläche zu fixieren.^[198]

5 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse zusammengefasst und eine Schlussfolgerung gezogen. Viele der Resultate sind für weiterführenden Arbeiten hilfreich, sodass abschließend ein möglicher Ausblick vorgestellt wird.

5.1 Zusammenfassung

Beginnend mit einer Zusammenfassung der Synthese und Charakterisierung der neuen photoschaltbaren Liganden auf Basis des 2,2'-Bipyridins und deren einfache bzw. zweifache Koordination an Eisen(II)-Ionen werden im Anschluss die Auswirkungen der Phenylazo-Einheit auf das Spincrossover-Verhalten im Festkörper resümiert. Des Weiteren werden die Resultate zur Spinschaltung in Lösung und in einer PMMA-Matrix zusammengefasst. Daraufhin erfolgt die Zusammenfassung der Resultate im Bereich der Pyridinophan-Komplexe.

Neben den neuen Eisen(II)-Komplexen mit den Phenylazobipyridin-Liganden konnte der neue Ligand „azoterpy“ erfolgreich synthetisiert werden. Allerdings zeigten DFT-Berechnung an dem Zielkomplex $[\text{Fe}(\text{azoterpy})(\text{terpy})]^{2+}$, dass die notwendige κ^3 -Koordination des Liganden aus sterischen Gründen nicht erfolgen kann.

Darüberhinaus konnte gezeigt werden, dass der Ligand „o-bpy“ ein zu schwaches Ligandenfeld erzeugt, um Eisen(II)-Spincrossover-Komplexe für die Oberflächenfixierung zu erhalten. Ferner war es im Rahmen einer Bachelorarbeit möglich, einen asymmetrischen Eisen(III)-Komplex mit zwei unterschiedlichen axialen Liganden zu synthetisieren. Jedoch war die Funktionalisierung dieses Komplexes mit einer Thiolfunktion für die Oberflächenfunktionalisierung nicht erfolgreich.

5.1.1 Phenylazobipyridin-Liganden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte eine neue, schnellere und günstigere Syntheseroute für die Darstellung unterschiedlicher 4- und 5-Phenylazobipyridine (**2,1,16,17**) entwickelt werden. Die vorherige lineare, neunstufige Syntheseroute konnte durch eine konvergente dreistufige Syntheseroute ersetzt werden. Die Untersuchungen des

Schaltverhaltens der Liganden zeigten, dass sowohl Acetonitril als auch Toluol als Lösungsmittel für die photoinduzierte Isomerisierung der Liganden geeignet sind. Durch Bestrahlung der jeweiligen Probe mit elektromagnetischer Strahlung einer Wellenlänge von 365 nm wird das 5-Phenylazobipyridin (**1**) zu über 90 % in das *cis*-Isomer umgewandelt, wohingegen das 4-Phenylazobipyridin (**2**) nur zu 40 % in das *cis*-Isomer überführt werden konnte. Die *tert*-Butyl-funktionalisierten Phenylazobipyridine (**16,17**) verhalten sich ähnlich wie die unfunktionalisierten Liganden. Neben der geringeren Isomerisierungsausbeute in die *cis*-Konfiguration besitzt das *cis*-Isomer der 4-Phenylazobipyridine (**2,16**) eine geringere Halbwertszeit als die 5-Phenylazobipyridine (**1,17**). Dieses Verhalten wurde durch den push-pull-Effekt erklärt. Das Schaltverhalten der untersuchten photoschaltbaren Liganden war nach einem anfänglichen Ausbeuteverlust an *trans*-Isomer über mehrere Zyklen stabil.

5.1.2 [Fe(H₂B(pz)₂)₂(Phenylazobipy)]-Komplexe (**21,33,22**)

Die Synthese der [Fe(H₂B(pz)₂)₂(Phenylazobipy)]-Komplexe (**21,22**) verlief analog zu der literaturbekannten Syntheseroute ausgehend von Eisen(II)-perchlorat-Hexahydrat.^[138] Der Spinübergang im Komplex [Fe(H₂B(pz)₂)₂(4-Phenylazobipy)] (**21**) verläuft in zwei Schritten. Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie konnte der sowohl der graduelle Abschnitt als auch der abrupte Teil des Spinübergangs nachvollzogen werden. Das LIESST-Verhalten des Komplexes konnte im Festkörper, im KBr-Pressling und im sublimierten Film nachgewiesen werden.

Der Komplex [Fe(H₂B(pz)₂)₂(4'-*t*Bu-4-Phenylazobipy)] (**61**) konnte nicht dargestellt werden. Da nach dem Zusammengeben der Edukte kein Feststoff aus der Lösung ausfiel, wurden unterschiedliche Lösungsmittelgemische gewählt, um den Komplex auszufällen. Jedoch wurde die Zielverbindung nicht erhalten.

Im Gegensatz zu der vorherigen Verbindung **61** fiel der Komplex [Fe(H₂B(pz)₂)₂(4'-*t*Bu-5-Phenylazobipy)] (**62**) aus der Reaktionslösung aus. Die Suszeptibilitätsmessung wies einen unvollständigen Spinübergang in den low-spin-Zustand auf. Des Weiteren enthält die Spinübergangskurve ein Plateau im Bereich von 2-87 K. Der metastabile high-spin-Zustand kann sowohl durch abruptes Abkühlen als auch durch Licht „eingefangen“ werden.

Mit der Synthese und Charakterisierung der [Fe(H₂B(pz)₂)₂(Phenylazobipy)]-Komplexe (**21,33,22**) konnte gezeigt werden, dass die Einführung der Phenylazobipyridin-Einheit drastische Auswirkungen auf die intra-, sowie intermolekulare Wechselwirkungen besitzt.

5.1.3 $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25,24**)

Die $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25,24**) konnten in einer Ein-Topf-Reaktion in Acetonitril erhalten werden. Wie im Fall der Stammverbindung $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ handelt es sich bei beiden Komplexen **25** und **24** um Spincrossover-Verbindungen. Die Spinübergangstemperatur ist im Vergleich zu der Stammverbindung zu höheren Temperaturen verschoben.

Im Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) beginnt die Umwandlung vom low-spin- in den high-spin-Zustand ab 250 K. Bei 400 K ist der Spinübergang noch nicht abgeschlossen.

Für den $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ -Komplex (**24**) kann die Spinübergangstemperatur besser abgeschätzt werden, da der Spinübergang bei 400 K nahezu abgeschlossen ist. Mit einer Spinübergangstemperatur von 295 K ist diese um 83 K in Richtung höherer Temperaturen im Vergleich zum Stammsystem $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{bipy})_2]$ verschoben.^[9,16]

Auch im Fall dieser NCS-Komplexe werden durch die Phenylazoeinheit sowohl die intramolekularen als auch die intermolekularen Wechselwirkungen im Vergleich zur Stammverbindung grundlegend verändert.

Wohingegen im SQUID-Experiment an beiden Verbindungen der LIESST-Effekt nicht nachgewiesen werden konnte, war dieser Nachweis im KBr-Pressling im Tieftemperatur-UV/Vis-Experiment erfolgreich. Gemäß dem „inverse energy-gap-law“^[157] sind die Relaxationszeiten vom metastabilen high-spin-Zustand in den low-spin-Zustand für die $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2]$ -Komplexe wesentlich kürzer als die der $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2(\text{L})]$ -Komplexe. Im SQUID-Experiment konnte während der Belichtung zwar eine Zunahme des magnetischen Momentes beobachtet werden, allerdings relaxierte das System nach Ausschalten der Lichtquelle sofort wieder in den Ausgangszustand zurück. Um das LIESST-Verhalten mit einer weiteren Methode bestätigen zu können, wurden Resonanz-Raman-Spektren der Verbindungen aufgenommen. Anhand der C=N-Streckschwingung des Isothiocyanat-Coliganden konnte auf diese Weise sowohl der Spinübergang als auch der LIESST-Effekt demonstriert werden.

5.1.4 Spinschaltung in Lösung und in PMMA-Matrices

Die $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe (**25,24**) wiesen im Festkörper die optimale Spinübergangstemperatur zur Spinschaltung in Lösung auf. Für den Nachweis des LD-LISC-Effektes am Komplex $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) wurde die Verbindung in Dichlormethan gelöst und ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen. Nach dem Belichten der Probenküvette war der Komplex nicht mehr intakt. Vermutlich wurden

durch das Bestrahlen der Lösung Chlor-Radikale aus dem Dichlormethan generiert, die den Komplex zersetzen.

Da die $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{L})_2]$ -Komplexe (**25,24**) nur in chlorierten Lösungsmitteln löslich waren, musste die Löslichkeit der Verbindungen durch die Verwendung der Coliganden Trishydridocyanoborat (NCBH_3) und Triphenylcyanoborat (NCBPh_3) in unpolaren Lösungsmitteln, wie z. B. Toluol, erhöht werden. Durch die Substitution der Isothiocyanat-Liganden durch zwei (NCBH_3)-Coliganden konnte die Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril gewährleistet werden. Um die Löslichkeit in Toluol zu erreichen, wurde das Triphenylcyanoborat verwendet. Der Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**30**) war in geringen Mengen löslich, sodass ein UV/Vis-Experiment in Toluol durchgeführt werden konnte. Das Resultat dieses Schaltexperimentes war sehr vielversprechend, da nach der photoinduzierten Isomerisierung der Phenylazobipyridine eine Abnahme des $\text{Fe}\rightarrow\text{bipy}$ -MLCT-Übergangs im Spektrum festgestellt wurde, was auf einen Spinübergang vom low-spin- in den high-spin-Zustand hindeutete.

Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des Komplexes in Toluol konnte jedoch kein NMR-Experiment nach der EVANS-Methode^[50] an der Verbindung durchgeführt werden, sodass die Löslichkeit der Komplexe durch die Einführung einer *tert*-Butylgruppe in das Grundgerüst des 2,2'-Bipyridins weiter erhöht werden sollte. Durch diese Funktionalisierung der photoschaltbaren Liganden konnte das Ziel, die Löslichkeit in Toluol, für beide Komplexe $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4'\text{-}^t\text{Bu-4-Phenylazobipy})_2]$ (**31**) und $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4'\text{-}^t\text{Bu-5-Phenylazobipy})_2]$ (**32**) erreicht werden. In den Schaltexperimenten an dem Komplex $[\text{Fe}(\text{NCBPh}_3)_2(4'\text{-}^t\text{Bu-4-Phenylazobipy})_2]$ (**31**) konnte die Abnahme der $\text{Fe}\rightarrow\text{bipy}$ -MLCT-Absorptionsbande ebenfalls detektiert werden. Im Folgenden sollte dann mithilfe der NMR-Spektroskopie nach der EVANS-Methode^[50] der Einfluss der photoinduzierten Isomerisierung der Phenylazobipyridine auf das magnetische Moment der Probe analysiert werden.

Die EVANS-Messungen ergaben, dass das magnetische Moment der Probe nach der Belichtung bei beiden Komplexen entgegen der Erwartung geringfügig abnahm. Dieses Ergebnis deutet auf eine Dekomposition der Komplexe während der Belichtung hin. Es wird vermutet, dass die NCBPh_3 -Coliganden im Laufe des Schaltexperimentes dekoordinieren und entweder durch einen Bipyridinliganden ersetzt werden oder die in der *cis*-Konfiguration vorliegende Azoeinheit an das Metallzentrum koordiniert.

Um eine mögliche Dekomposition der Komplexe während des Schaltexperimentes zu vermeiden, wurden die Komplexe $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ (**25,24**) in eine PMMA-Matrix eingebettet. Im Fall des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(4\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**25**) konnte

nur eine geringe Photoisomerisierung des koordinierten Liganden festgestellt werden. Im UV/Vis-Experiment des Komplexes $[\text{Fe}(\text{NCS})_2(5\text{-Phenylazobipy})_2]$ (**24**) konnte die Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs mittels Licht reversibel geschaltet werden, jedoch könnte der Komplex durch die Lagerung in Dichlormethan zuvor dekomponiert sein, sodass nur der freie 5-Phenylazobipyridin-Ligand (**1**) photoisomerisierte.

Aus diesen Experimenten ging hervor, dass das Photoisomerisierungsverhalten der koordinierten Phenylazobipyridin-Liganden genauer analysiert werden musste, um einen Grund für diese Ergebnisse zu erhalten.

5.1.5 Eisen(II)-low-spin-Verbindungen mit Phenylazo-Bipyridin-Liganden

Die synthetisierten Verbindungen zur Spinschaltung in Lösung wiesen ein geringes magnetisches Moment auf, sodass das Isomerisierungsverhalten der koordinierten Phenylazobipyridine nicht mithilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden konnte. Zu diesem Zweck musste ein Komplexdesign gefunden werden, das durch die Koordination eines Phenylazobipyridin-Liganden eine Eisen(II)-Verbindung im diamagnetischen low-spin-Zustand liefert. Die von Herrn Prof. Dr. H.-J. KRÜGER untersuchten Pyridinophan-Liganden erfüllten die gestellten Anforderungen, sodass drei neue low-spin-Eisen(II)-Komplexe mit dem methylierten Pyridinophan-Liganden (**37**) und jeweils einem Phenylazobipyridin-Liganden synthetisiert werden konnten.

Von zweien dieser drei Komplexe konnten Einkristalle für die Einkristallstrukturanalyse erhalten werden, die Aufschluss über das Packungsverhalten der Verbindungen gaben. Ein Vergleich der Mößbauer-Spektren zeigte, dass der 4'- t Bu-4-Phenylazobipyridin-Ligand (**16**) im Vergleich zum 4'- t Bu-5-Phenylazobipyridin-Liganden (**17**) der bessere π -Akzeptor ist.

Die Schaltexperimente an den neuen Komplexen demonstrierten, dass der 4'- t Bu-5-Phenylazobipyridin-Ligand (**17**) während der Belichtung dekoordiniert und dass das *cis*-Isomer des koordinierten 4'- t Bu-4-Phenylazobipyridin-Liganden (**16**) eine sehr kurze Lebensdauer aufwies.

Durch die Synthese und Charakterisierung der Pyridinophan-Komplexe konnte erstmals das Schaltverhalten der koordinierten Phenylazobipyridine (**16,17**) untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Experimente helfen somit bei dem Design und der Synthese neuer Komplexe zur Spinschaltung in Lösung.

5.1.6 Der „azoterpy“-Ligand

Die lineare sechsstufige Syntheseroute zur Synthese des azoterpy-Liganden (**46**) führte nicht zu der gewünschten Zielverbindung, da die BUCHWALD-HARTWIG-Kupplung zwischen dem Bipyridin-*N*-Boc-hydrazid (**48**) und dem 3-Brompyridin (**52**) nicht erfolgreich war.

Daher wurde eine statistische Reaktionsroute verfolgt, die aus drei konvergenten Syntheseschritten bestand. Eine asymmetrische oxidative Kupplung zwischen dem 2-Brom-5-Aminopyridin (**4**) und dem 3-Aminopyridin (**53**) stellte den ersten und sogleich entscheidenden Schritt in dieser Syntheseroute dar. Nach der erfolgreichen säulenchromatographischen Trennung der entstandenen Produkte wurde in einer anschließenden STILLE-Reaktion der *t*Bu-azoterpy-Ligand (**55**) erhalten.

Die Schalteigenschaften des neuen Liganden waren sehr gut, sodass ein Komplexierungsversuch zum homoleptischen Komplex unternommen wurde, der jedoch nicht erfolgreich war. DFT-Rechnungen an dem heteroleptischen Zielkomplex $[\text{Fe}(\text{azotpy})(\text{tpy})]^{2+}$ zeigten, dass der azoterpy-Ligand nicht in der für den LD-CISSS-Effekt benötigten κ^3 -Koordination aus sterischen Gründen koordinieren kann. Daher musste dieses Ligandendesign verworfen werden.

5.1.7 SCO-Komplexe zur Oberflächenfixierung

Für die Oberflächenfixierung von Spincrossover-Verbindungen wurden sowohl Eisen(II)- als auch Eisen(III)-Systeme untersucht.

Im Fall der Eisen(II)-Komplexe sollte der Ligand o-bpy als tetradentater Ligand in der äquatorialen Ebene dienen. Auf den zwei axialen Positionen sollten zum einen eine IR-aktive Sonde und zum anderen ein bifunktionaler Linker mit Donoratom und Thiolfunktion koordiniert werden, um eine neue Spincrossover-Verbindung zu erhalten. Jedoch belegten DFT-Rechnungen, dass der o-bpy-Ligand nur ein sehr schwaches Ligandenfeld erzeugt. Die verbrückende Ethylengruppe zwischen den Bipyridin-Einheiten ist zu starr, um eine optimale Überlappung zwischen den Metallorbitalen und den Ligandenorbitalen zu gewährleisten. Aus diesem Grund konnten mit dem Liganden o-bpy nur Komplexe erhalten werden, die im high-spin-Zustand vorliegen.

Für die Eisen(III)-Systeme zur Oberflächenfixierung wurde ein ähnliches Komplexdesign verfolgt. Die axialen Koordinationsstellen sollten wie zuvor durch zwei unterschiedliche Liganden besetzt werden. In der äquatorialen Ebene sollte ein Imin-Ligand mit einem N_2O_2 -Donorset eingesetzt werden. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Hannah BRANDENBURG gelang es, einen $[\text{Eisen(III)}(\text{salophen})]$ -Komplex mit einem

Isothiocyanat-Anion und einem Pyridin-Molekül als axiale Liganden zu synthetisieren. Die Synthese des für die Oberflächenfixierung benötigten zweikernigen Komplexes war jedoch nicht erfolgreich.

Bei der Koordination eines axialen Liganden wird das Eisen(III)-Zentralion aus der äquatorialen Ebene herausgezogen. Infolgedessen biegt sich der Imin-Ligand nach unten und verdeckt die sechste Koordinationsstelle des Metallzentrums. Diese Änderung erschwert die Koordination eines sechsten Liganden.

5.2 Ausblick

In der Zusammenfassung wurden alle wichtigen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zusammengetragen. Basierend auf diesen Erkenntnissen können nun neue Strategien zur Spinschaltung in Lösung und zur Fixierung von Spincrossover-Molekülen auf Oberflächen entwickelt werden.

5.2.1 Spinschaltung in Lösung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zeigten, dass die $[\text{Fe}(\text{NCX})_2(\text{Phenylazobipy})_2]$ -Komplexe aufgrund ihrer Photolabilität nicht geeignet für die Spinschaltung in Lösung sind. Des Weiteren zeigten die Belichtungsexperimente an den Pyridinophan-Komplexen, dass der Ligand 5-Phenylazobipy (**1**) unter Bestrahlung dekoordiniert. Das *cis*-Isomer des 4-Phenylazobipyridin-Liganden (**2**) besitzt im koordinierten Zustand eine sehr kurze Lebenszeit. Unter der Annahme, dass dieses Ligandendesign beibehalten werden soll, müsste die Ligandenfeldstärke des 5-Phenylazobipyridin-Liganden (**1**) durch weitere Substituenten, wie z. B. -OMe, -NMe₂, erhöht werden. Im Fall des 4-Phenylazobipyridin-Liganden (**2**) müsste versucht werden, die Halbwertszeit des *cis*-Isomers ebenfalls durch geeignete Substituenten zu erhöhen. Da die geringe Halbwertszeit auf einen starken push-pull-Charakter zurückzuführen ist, müsste in diesem Fall die Elektronendichte am Phenylrest mit Substituenten, wie z. B. -CN oder -NO₂, verringert werden.

Da die monoanionischen Coliganden während der Belichtung dekoordinieren, sollten diese gegen anionische Chelatliganden ausgetauscht werden. Dieser Coligand sollte idealerweise zweifach negativ geladen sein, sodass dieser nur einmal an das Eisenzentrum koordinieren kann. Ein möglicher, zweifach anionischer Ligand wäre das Bis(benzimidazolat) (Abb. 5.2.1, links).

Aufbauend auf den Pyridinophan-Komplexen wäre es möglich, durch Verwendung ei-

nes schwächeren, bidentaten photoschaltbaren Coliganden neue LD-LISC-Komplexe zu synthetisieren. Zusätzlich könnten auch andere Pyridinophan-Liganden eingesetzt werden als der methylierte Makrozyklus.

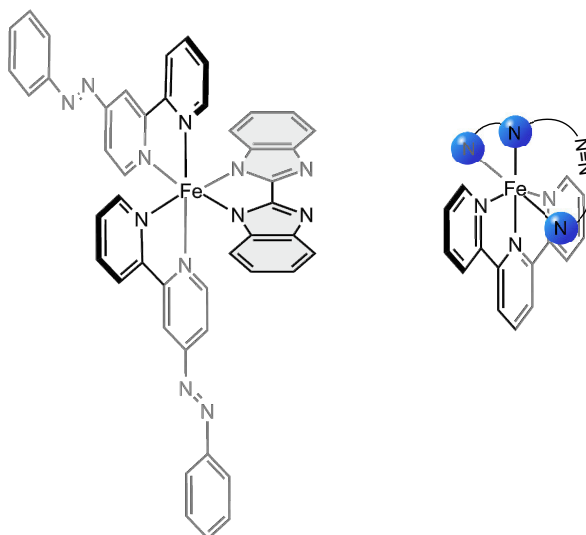


Abbildung 5.2.1: Neue Zielverbindungen für die Spinschaltung in Lösung: $[\text{Fe}(\text{bi}(\text{bzim}))(\text{Phenylazobipy})_2]$ (links), LD-CISSL-Ansatz mit neuen tridentaten Liganden (rechts).

Hinsichtlich des LD-CISSL-Effektes an Eisen(II)-Verbindungen muss das azoterpy-Design aus sterischen Gründen verworfen werden und ein neues Design DFT-gestützt entwickelt werden. Dabei ist zu beachten, dass bei der Isomerisierung des Liganden in die *cis*-Konfiguration und die anschließende Koordination des zusätzlichen Liganden keine Spannung im Molekül entsteht.

Des Weiteren sollte der verwendete Coligand keine allzu hohe Tendenz besitzen, homoleptische Komplexe zu bilden. Unter anderem sind sowohl für den terpy-Liganden als auch für tridentate Liganden mit dem Donorset PNP heteroleptische Eisen(II)-Komplexe bekannt.^[181,182]

Dieses heteroleptische Komplexdesign mit zwei tridentaten Liganden, von denen einer zwischen einer κ^2 - und einer κ^3 -Koordination reversibel geschaltet werden kann, wäre auch für die Spinschaltung auf Oberflächen interessant, da es mit einem bifunktionalen Coliganden möglich wäre, den LD-CISSL-Effekt auf der Oberfläche nachzuweisen.

5.2.2 SCO-Komplexe zur Oberflächenfixierung

Bezüglich der Fixierung von Spincrossover-Komplexen auf Goldoberflächen könnten andere Fixierungsmöglichkeiten in Betracht gezogen werden, da die Synthese asym-

metrischer Komplexe mit zwei unterschiedlichen axialen Liganden nicht erfolgreich war. Als Fixierungsmöglichkeiten könnte die HUISGEN-„click“-Reaktion zwischen einem Azid und einem Alkin dienen. Dazu würde eine Goldwafer mit einem azidterminierten Alkanthiol präfunktionalisiert und im Anschluss wird dieser Wafer in eine Lösung eines alkinfunktionalisierten Moleküls eingelegt. Aus den beiden Komponenten bildet sich ein Triazol-Ring, wodurch das Molekül auf der Oberfläche fixiert ist (Abb. 5.2.2, links).^[219–221]

Eine weitere Möglichkeit, die alkinterminierten Moleküle auf einer Goldoberfläche zu fixieren, wäre die Funktionalisierung einer Triazatriangulen-Plattform (TATA-Ansatz, Abb. 5.2.2, rechts).^[222,223] Nach der Deprotonierung des Alkins reagiert dieses mit dem zentralen Kohlenstoffatom des TATA-Moleküls. Nach dieser Methode konnte bereits in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. R. HERGES und Prof. Dr. O. MAGNUSSEN durch H. JACOB die Fixierung und die photoinduzierte Isomerisierung eines organischen Moleküls auf einer Goldoberfläche nachgewiesen werden.^[224]

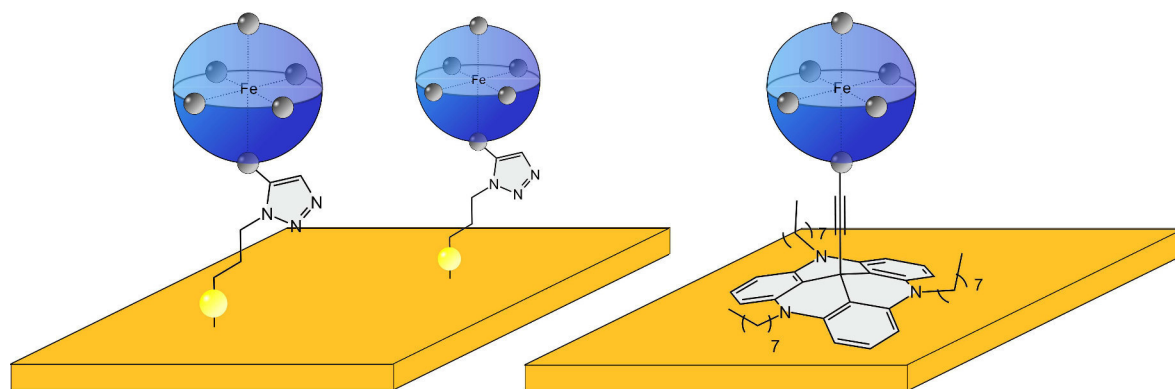


Abbildung 5.2.2: Schematische Darstellung der Oberflächenfunktionalisierung durch eine HUISGEN-„click“-Reaktion (links) und mittels des TATA-Ansatzes (rechts).

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Eisen(II)-Komplexsynthesen und STILLE-Kupplungsreaktionen wurden unter Schlenkbedingungen in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Handhabung der sauerstoff- bzw wasserempfindlichen Chemikalien erfolgte in einer Glovebox (Labmaster 130 der Fa. Braun).

Die verwendeten Lösungsmittel wurden wasser- und sauerstofffrei eingesetzt und vor dem Gebrauch über den folgenden Trocknungsmitteln in einer Inertgasatmosphäre (Argon bzw. Stickstoff) destilliert.

- Acetonitril, Dichlormethan, *n*-Hexan, *n*-Pentan und DMSO über Calciumhydrid
- Diethylether und Tetrahydrofuran über Lithiumaluminiumhydrid
- Ethanol und Methanol über Magnesium(m)ethanolat
- Toluol über Natrium
- Aceton über DrieriteTM

6.2 Chromatographieadsorbentien

Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Fa. Merck mit der Korngröße 0.04 - 0.063 mm durchgeführt.

6.3 Lichtquellen

Für die photoinduzierte Isomerisierung der Azoverbindungen wurden von der Fa. Sahlmann Photochemical Solutions bereitgestellte LEDs mit unterschiedlichen Wellenlängen verwendet. Die gesamte optische Leistung der dreifachen 365 nm-LED betrug 3300 mW und der dreifachen 440 nm-LED 1000 mW.

6.4 Geräte

6.4.1 Schwingungsspektroskopie

MIR-Spektren wurden an einem ATR-Spektrometer der Fa. Bruker in einem Bereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} aufgenommen.

Bei der Auswertung der IR-Spektren wurden zur Bezeichnung der Signalintensitäten folgende Abkürzungen verwendet: w (weak), m (medium), s (sharp), br (broad).

Die Raman-Spektren wurden an einem IFS 66/CS NIR-FT-Raman-Spektrometer mit Vorsatz FRA 106 der Fa. Bruker in einem Messbereich von 3300 cm^{-1} bis 20 cm^{-1} mit einer Auflösung von 20 cm^{-1} aufgenommen.

Die Resonanz-Raman-Spektren wurden an einem XY-Vielkanal-Raman-Spektrometer mit Dreifachmonochromator und CCD-Detektor der Fa. DILOR aufgenommen. Als Strahlungsquelle wurde ein Ar/Kr-Laser mit Wellenlängen zwischen 488 und 514 nm verwendet.

6.4.2 Elementaranalysen

Der prozentuale Anteil der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel wurden mit dem Gerät CHNS-O-Elementaranalysator EURO EA 3000 Series der Fa. Euro Vector bestimmt. Die Halogenidwerte wurden nach Veraschung der Substanz durch Titration gegen Silbernitrat bestimmt.

6.4.3 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance 400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer ^1H -Frequenz von 400.13 MHz (^{13}C : 110.62 MHz) oder einem Bruker Avance 600 Puls FT-Spektrometer bei einer Frequenz von 600.13 MHz aufgenommen. Alle Spektren wurden bei einer Temperatur von 300 K aufgenommen. Als Referenzierung diente das jeweilige Lösungsmittel-Signal.

Bei der Auswertung der ^1H -NMR stehen die Abkürzungen s, d, t, q, quint und m für die jeweiligen Signalformen Singulett, Dublett, Triplett, Quartett, Quintett und Multiplett.

Die Abkürzungen C_p , C_s , C_t und C_q in der Auswertung der ^{13}C -Spektren beschreiben, ob es sich bei dem jeweiligen Kohlenstoffatom um ein primäres, sekundäres, tertiäres oder quartäres Kohlenstoffatom handelt.

Die NMR-spektroskopischen Messungen nach EVANS wurden mit dem Bruker Avance

400 Puls Fourier Transform Spektrometer bei einer Protonen-Resonanzfrequenz von 400.13 MHz gemessen.

Die deuterierten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre gelagert. Als Referenz wurde Tetramethylsilan verwendet. Die Vorbereitung der Probe erfolgte in der Glovebox.

Vor jeder Messung wurde die Probe auf 300.0 K temperiert und zunächst 40 Dummy-Scans durchgeführt. Das Magnetfeld wurde manuell auf das TMS-Signal des Referenzröhrchens gelockt.

6.4.4 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem UV/Vis-Spektrometer Cary 5000 der Fa. Varian in einem Bereich von 175 cm^{-1} bis 3300 cm^{-1} aufgenommen.

Die Lösungen wurden in Quarzküvetten mit einem Durchmesser von 1 cm vermessen.

6.4.5 ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie

Die Aufnahme der ^{57}Fe -Mößbauerspektren erfolgte in einem selbst konstruierten Spektrometer in linearer Transmissionsgeometrie. Das „Mößbauer Drive System MR260A“ und der „Mößbauer Velocity Transducer MVT-1000“ der Wissenschaftlichen Elektronik GmbH Starnberg diente als Antrieb. Als radioaktive Strahlungsquelle wurde ^{57}Co in einer Rhodiummatrix mit einer Anfangsaktivität von 25 mCi verwendet. Zur Kontrolle der Temperatur wurde ein „ITC502 Temperature Controller“ mit einem „Continous flow cryostat CF506“ der Fa. Oxford Instruments eingesetzt. Alle Verschiebungen sind relativ zu α -Eisen angegeben. Die Spektren wurden mit der Software „Environment for fitting“ gefittet. Die Linienbreite der Spektren der Signale wurden mit dem Programm „Peak Fot V4“ ermittelt.

6.4.6 Magnetische Suszeptibilitätsmessungen

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität ohne Belichtung in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K wurden an einem PPMS[®] der Fa. Quantum Design durchgeführt.

Magnetische Suszeptibilitätsmessungen im Bereich von 2 - 400 K und unter Belichtung wurden an einem Quantum Design MPMS-5 SQUID-Magnetometer mit einem 5 T Magneten durchgeführt. LIESST-Experimente an den Verbindungen wurden mithilfe

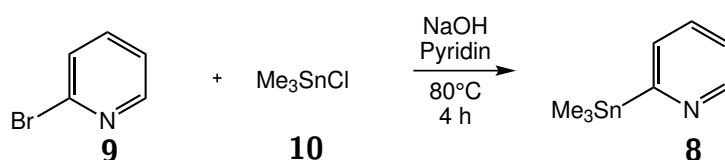
einer Glasfaserleiter (FOSH, Quantum Design) mit einer 200 W Hg(Xe)- Bogenlampe mit Filtrerrad, Shutter und einer mehradrigen Faser (LOT Oriol) durchgeführt.

6.4.7 Computerchemische Berechnungen

Die theoretischen Berechnungen wurden mithilfe des Programmpakets Gaussian 09 Revision D.01 durchgeführt.^[225] Sofern nicht anders angegeben wurden B3LYP^[208,209] als Funktional eingesetzt und 6-311g^[210,211] für C, H, N, S, LANL2DZ^[212] für Fe dienten als Basissatz.

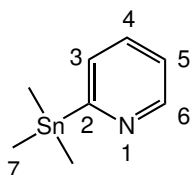
6.5 Ligandensynthesen zur Darstellung der Phenylazo-2,2'-bipyridine

6.5.1 Synthese von 2-(Trimethylstannyl)pyridin (**8**)^[128]

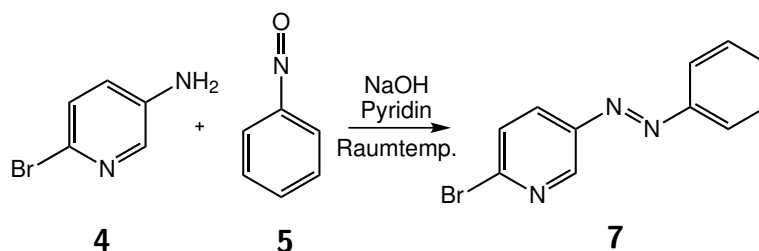


Zu einer Lösung von 10 mL (25.0 mmol) *n*-Butyllithium in 12 mL Diethylether wurde bei -78°C eine Lösung von **9** (2.44 mL, 25.0 mmol) in 25 mL Diethylether hinzugegeben und für 1 h gerührt. Im Anschluss wurde **10**, gelöst in 25 mL THF, tropfenweise hinzugeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad entfernt. Nachdem die Lösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde die Reaktion mit ges. NH_4Cl -Lsg. gequenchet. Die organ. Extrakte wurden nacheinander mit Wasser, ges. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach anschließender Destillation bei vermindertem Druck wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 3.18 g (13.0 mmol, 53 %) Lit:^[128] 93 %.



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 8.53 (d, $^3J = 4.9$ Hz, 1H, *H*-6), 7.35-7.21 (m, 2H, *H*-4, *H*-5), 6.98-6.87 (m, 1H, *H*-3), 0.13 (s, 9H, *H*-7) ppm.

6.5.2 Synthese von 2-Brom-5-(Phenylazo)pyridin (**7**)^[226]

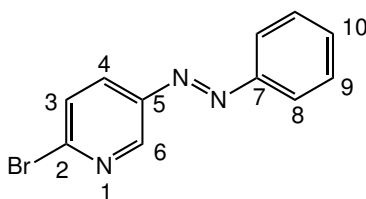
In einem 250 mL Rundkolben wurden 1.50 g (8.67 mmol) 5-Amino-2-Brompyridin (**4**) und 947 mg (8.85 mmol) Nitrosobenzol (**5**) in 60 mL Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurden 347 mg (8.67 mmol) Natriumhydroxid, gelöst in 7 mL Wasser, hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der Ansatz mit 60 mL Wasser versetzt und zweimal mit je 150 mL Toluol extrahiert. Die organ. Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt.

Der dunkelbraune Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel(Cy/EE:1/3, 2%TEA) aufgereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.68 g (6.42 mmol, 74 %).

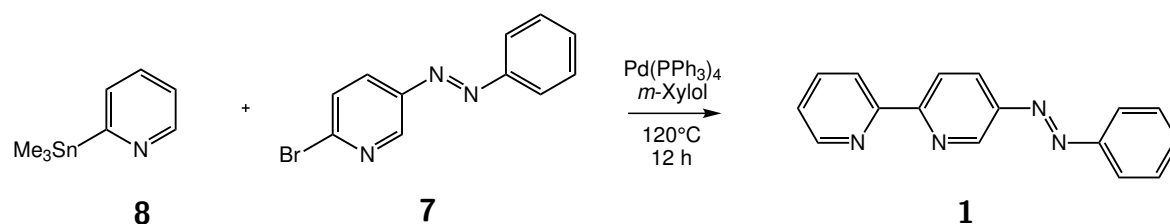
Elementaranalyse: ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{Br}$)

	C%	H%	N%	Br ⁻ %
berechnet	50.4	3.1	16.0	30.5
gemessen	50.7	3.2	15.6	27.7



¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 8.96 (dd, 4J = 2.6 Hz, 5J = 0.60 Hz, 1H, H-6), 8.01 (dd, 1H, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.6 Hz, H-4), 7.97-7.90 (m, 2H, H-8), 7.62 (dd, 3J = 8.5 Hz, 5J = 0.60 Hz 1H, H-3), 7.57 - 7.51 (m, 3H, H-9, H-10) ppm.

¹³C-NMR(75 MHz, CDCl_3) δ = 152.4 (C_q , C-2), 148.2 (C_t , C-6), 147.2 (C_q , C-10), 144.1 (C_q , C-5), 132.2 (C_t , C-10), 129.4 (C_t , C-9), 129.1 (C_t , C-3), 128.8 (C_t , C-4), 123.3 (C_t , C-8) ppm.

6.5.3 Synthese von 5-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**1**)^[128]

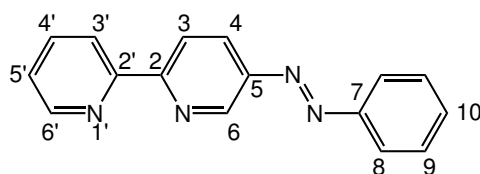
In einem 50mL Schlenkkolben wurden 642 mg (2.65 mmol) 2-Brom-5-(phenylazo)pyridin **63** in 30 mL *m*-Xylol gelöst und 450 μL (2.40 mmol) 2-Trimethylstannylpyridin (**8**) hinzugegeben und für 1 h Stickstoff durch die Lösung geleitet. Dieser Lösung wurden 31.0 mg (26 nmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ hinzugegeben, für 15 min Stickstoff durch die Lösung geleitet und im Anschluss für 12 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in 40 mL 2M NaOH-Lösung gegeben und die wässr. Phase dreimal mit je 70 mL Toluol extrahiert. Nach dem Vereinen der organ. Extrakte wurden diese über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt.

Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Cy/EE: 1/3; 1 % TEA).

Ausbeute: 468 mg (1.79 mmol, 68 %)

Elementaranalyse: ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_4$)

	C%	H%	N%
berechnet	73.8	4.7	21.5
gemessen	74.1	4.7	21.7

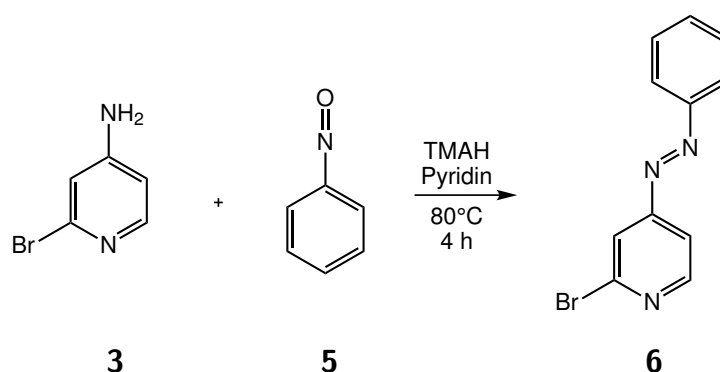


¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈, TMS) δ = 9.36 (dd, ⁴*J* = 2.4 Hz, ⁵*J* = 0.7 Hz, 1H, *H*-6), 8.74 (dd, ³*J* = 8.6 Hz, ⁵*J* = 0.7 Hz, 1H, *H*-3), 8.65 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 1H, *H*-3'), 8.49 (ddd, ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 1H, *H*-6'), 8.02 (dd, ³*J* = 8.5 Hz, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1H, *H*-4), 7.90 (m, 2H, *H*-8), 7.22 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz,

$^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, 1H, $H-4'$), 7.15 (m, 3H, $H-9, H-10$), 6.72 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 1H, $H-5'$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, CDCl_3) $\delta = 158.0$ (C_q , $C-2$), 155.5 (C_q , $C-2'$), 152.8 (C_q , $C-7$), 149.5 (C_t , $C-6'$), 147.9 (C_q , $C-5$), 147.5 (C_t , $C-6$), 137.2 (C_t , $C-4'$), 131.9 (C_t , $C-10$), 129.4 (C_t , $C-4$), 127.6 (C_t , $C-9$), 124.3 (C_t , $C-5'$), 123.1 (C_t , $C-7$), 121.8 (C_t , $C-3$), 121.7 (C_t , $C-3'$) ppm.

6.5.4 Synthese von 2-Brom-4-(Phenylazo)pyridin(6)^[226]

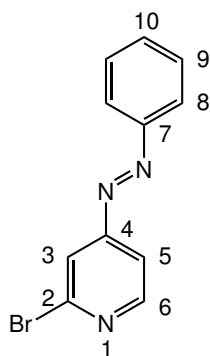


In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 2.00 g (11.6 mmol) 2-Brom-4-Aminopyridin (**3**) in 75 mL Pyridin gelöst und 33.3 mL (92.8 mmol) einer 25% wässr. Tetramethylammoniumhydroxid-Lösung hinzugegeben. Sobald eine Temperatur von 80°C erreicht war, wurden der Lösung 1.24 g (11.6 mmol) Nitrosobenzol (**5**) hinzugegeben und 30 min bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung einmal mit 100 mL und dreimal mit 50 mL Toluol extrahiert. Die vereinigten organ. Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Cy/EE: 1/3; 1 % TEA).

Ausbeute: 2.28 g (8.70 mmol, 75 %)

Elementaranalyse: ($\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_3\text{Br}$)

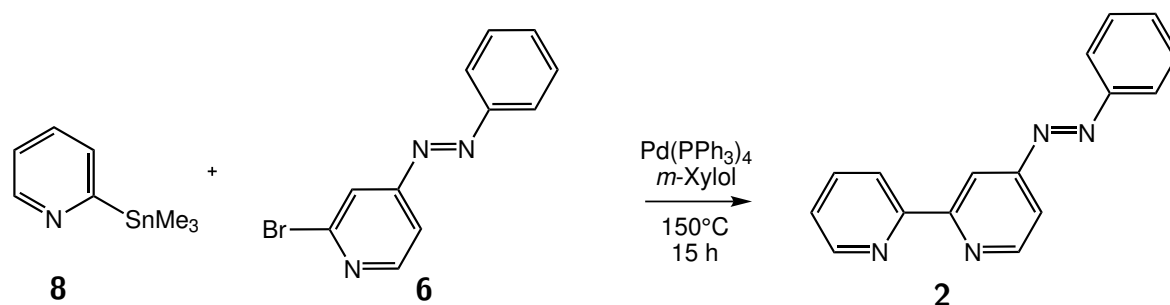
	C%	H%	N%	Br ⁻ %
berechnet	50.4	3.1	16.0	30.5
gemessen	50.4	3.1	15.5	26.7



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 8.55 (dd, $^3J = 5.2$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, 1H, *H*-6), 8.02 - 7.96 (m, 2H, *H*-8), 7.89 (dd, 1H, $^4J = 1.7$ Hz, $^5J = 0.6$ Hz, *H*-3), 7.70 (dd, 1H, $^3J = 5.2$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1H, *H*-5), 7.55 (m, 3H, *H*-9, *H*-10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 158.9 (C_q , *C*-4), 152.3 (C_q , *C*-7), 151.5 (C_t , *C*-6), 143.3 (C_q , *C*-2), 133.1 (C_t , *C*-10), 129.5 (C_t , *C*-9), 123.8 (C_t , *C*-8), 120.5 (C_t , *C*-3), 116.6 (C_t , *C*-5).

6.5.5 Synthese von 4-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin(2)^[128]

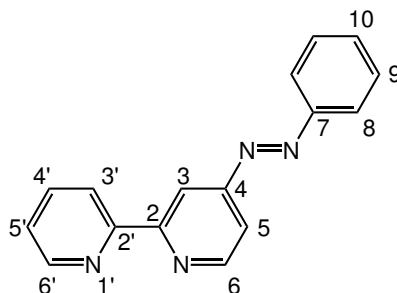


In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 1.10 mL (6.20 mmol) 2-Trimethylstannylpyridin (**8**) in 15 mL *m*-Xylol gelöst. Dazu wurden 1.80 g (6.90 mmol) 2-Brom-4-(phenylazo)-pyridin (**6**) hinzugegeben und 1 h Stickstoff durch die Lösung geleitet. Im Anschluss wurden im Gegenstrom 80.0 mg (1 mol%) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ hinzugegeben und für 15 min erneut Stickstoff durch die Leitung geleitet. Daraufhin wurde der Ansatz 15 h bei 140°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz in 100 mL 2M NaOH-Lösung gegeben und die wässr. Phase zweimal mit je 300 mL Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Cy/EE: 1/3; 1 % TEA).

Ausbeute: 1.43 g (5.50 mmol, 80 %)

Elementaranalyse: (C₁₆H₁₂N₄)

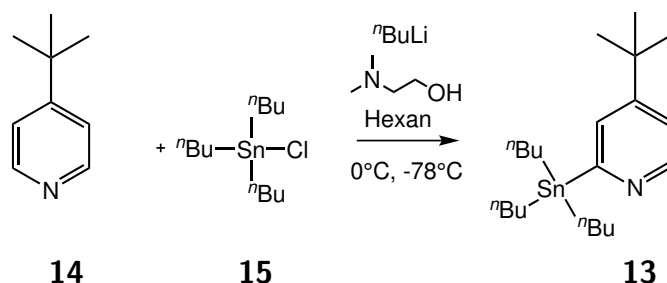
	C%	H%	N%
berechnet	73.8	4.7	21.5
gemessen	73.4	4.6	21.0



¹H-NMR (400 MHz, Toluol-*d*₈) δ : 9.31 (dd, ⁴*J* = 1.9 Hz, ⁵*J* = 0.7 Hz, 1H, *H*-3), 8.65 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 1H, *H*-3'), 8.61 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁵*J* = 0.7 Hz, 1H, *H*-6), 8.51 (ddd, ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 1H, *H*-6'), 7.88 (m, 2H, *H*-8), 7.46 (dd, ³*J* = 5.1 Hz, ⁴*J* = 1.9 Hz, 1H, *H*-5), 7.24 (ddd, ³*J* = 8.0 Hz, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.8 Hz, 1H, *H*-4'), 7.12 (m, 3H, *H*-9, *H* 10), 6.73 (ddd, ³*J* = 7.5 Hz, ³*J* = 4.7 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, 1H, *H*-5') ppm.

¹³C-NMR(75 MHz, CDCl₃) δ = 158.6 (C_q, C-4), 158.3 (C_q, C-2'), 155.8 (C_q, C-2), 152.5 (C_q, C-7), 150.8 (C_t, C-6), 149.5 (C_t, C-6'), 137.2 (C_t, C-4'), 132.5 (C_t, C-10), 129.4 (C_t, C-9), 124.2 (C_t, C-3'), 123.6 (C_t, C-5'), 121.4 (C_t, C-8), 116.3 (C_t, C-3), 114.1 (C_t, C-5) ppm.

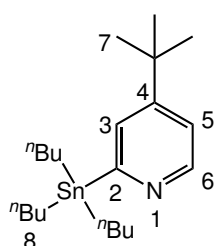
6.5.6 Synthese von 2-(Tributylstannyl)pyridin(13)^[227]



In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 2.25 mL (22.5 mmol) *N,N*-Dimethylethanolamin in 50 mL *n*-Hexan gelöst und auf 0°C gekühlt. Dieser

Lösung wurden 18.0 mL (45.0 mmol) 2.5M *n*-Butyllithium-Lösung hinzugegeben und für 20 min gerührt. Im Anschluss wurden dem Ansatz 2.20 mL (15.5 mmol) 4-*t*-Butylpyridin (**14**) hinzugegeben und 1 h bei 0°C gerührt. Nach dem Abkühlen der Lösung auf -70°C, wurden dieser 9.25 mL (30.0 mmol) Tributylzinnchlorid (**15**) hinzugegotft. Das Kühlbad wurde entfernt und die Lösung wurde für 2 h gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion mit 100 mL wässr. NH₄Cl-Lsg gequencht. Die wässr. Phase wurde mit Ether extrahiert und die vereinigten organ. Extrakte über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak* entfernt.

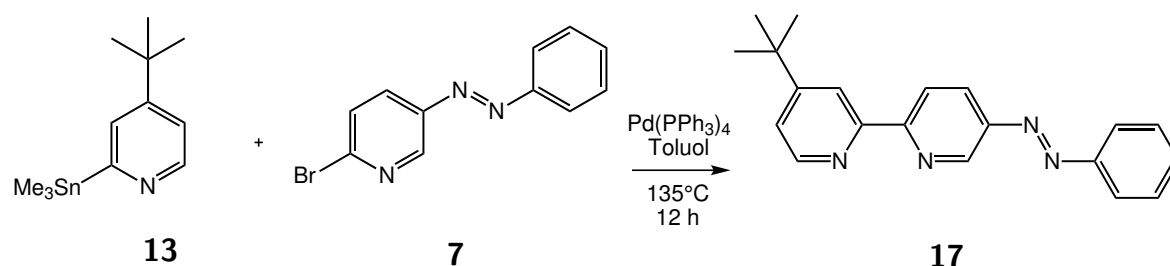
Ausbeute: 10.8 g (25.0 mmol, 169 %, Sn(*n*Bu)₄ als Verunreinigung), Lit:^[227] 188 %.



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS) δ = 8.62 (dd, ³*J* = 5.35 Hz, ⁵*J* = 0.84 Hz, 1H, *H*-6), 7.38 (dd, ⁴*J* = 2.22 Hz, ⁵*J* = 0.84 Hz, 1H, *H*-3), 7.09 (dd, ³*J* = 5.35 Hz, ⁴*J* = 2.22 Hz, 1H, *H*-5), 1.70-0.70 (m, 36H, *t*Bu + *n*Bu) ppm.

6.5.7 Synthese von

4'-*t*-Bu-5-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**17**)^[228]



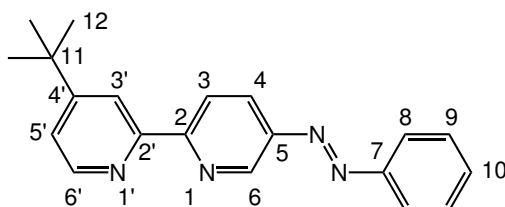
In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 800 mg (3.05 mmol) 2-Brom-(5-Phenylazo)pyridin (**7**) zusammen mit 176 mg (153 μ mol) [Pd(PPh₃)₄] eingewogen und in 20 mL Toluol 20 min gerührt. Im Anschluss wurden dieser Lösung 1.29 g (3.05 mmol) (2-Tributylzinn)pyridin (**13**) hinzugegeben und die Lösung für 12 h bei 135°C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension über Celite filtriert, der Rückstand mit Toluol gewaschen und anschließend mit ges. NaHCO₃-Lsg versetzt. Die

wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organ. Extrakte über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (Cy / EE: 3/1; 2 % TEA und Cy/EE: 10/1; 2 % TEA) aufgereinigt.

Ausbeute: 614 mg (1.94 mmol, 64 %).

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

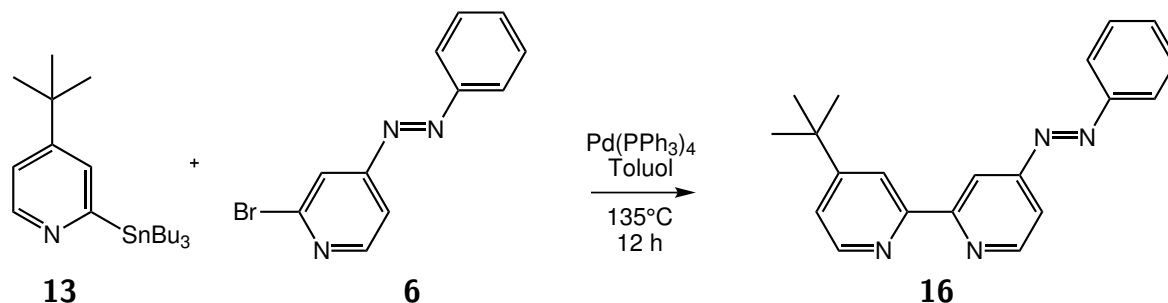
	C%	H%	N%
berechnet	75.9	6.4	17.7
gemessen	76.2	6.6	17.6



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8) δ (400 MHz, Toluol- d_8): 9.41 (dd, $^4J = 2.38$ Hz, $^5J = 0.72$ Hz, 1H, $H-6$), 8.91 (dd, $^4J = 2.00$ Hz, $^5J = 0.74$ Hz, 1H, $H-3'$), 8.85 (dd, $^3J = 8.56$ Hz, $^5J = 0.72$ Hz, 1H, $H-3$), 8.54 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^5J = 0.74$ Hz, 1H, $H-6'$), 8.06 (dd, $^3J = 8.56$ Hz, $^4J = 2.38$ Hz, 1H, $H-4$), 7.90 (m, 2H, $H-8$), 7.15 (m, 3H, $H-9$, $H-10$), 6.91 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^4J = 2.01$ Hz, $H-5'$), 1.14 (s, 9H, $H-12$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Toluol- d_8) $\delta = 160.7$ (C_q , $C-2'$), 158.9 (C_q , $C-2$), 155.8 (C_q , $C-4'$), 153.2 (C_q , $C-7$), 149.7 (C_t , $C-6'$), 148.1 (C_q , $C-5$), 147.7 (C_t , $C-$), 131.6 (C_t , $C-$), 129.2 (C_t , $C-$), 127.4 (C_t , $C-$), 123.5 (C_t , $C-8$), 121.9 (C_t , $C-$), 121.4 (C_t , $C-3'$), 118.9 (C_t , $C-5'$), 34.8 (C_q , $C-11$), 30.5 (C_s , $C-12$) ppm.

6.5.8 Synthese von

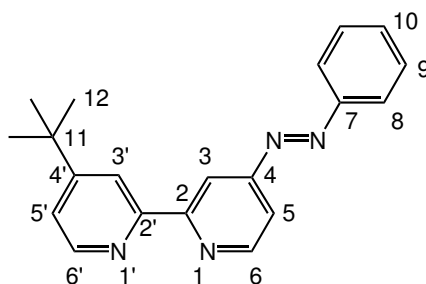
4'-*t*-Bu-4-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**16**)^[228]

In einem 50 mL Schlenkcolben wurden 800 mg (3.05 mmol) 2-Brom-(4-Phenylazo)pyridin (**7**) zusammen mit 176 mg (153 μmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ eingewogen und in 20 mL Toluol 20 min gerührt. Im Anschluss wurden dieser Lösung 1.29 g (3.05 mmol) (2-Tributylzinn)pyridin (**13**) hinzugegeben und die Lösung für 12 h bei 135°C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension über Celite filtriert, der Rückstand mit Toluol gewaschen und anschließend mit ges. NaHCO_3 -Lsg versetzt. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organ. Extrakte über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i.Vak. entfernt und der Rückstand zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel (Cy/EE: 3/1; 2 % TEA und Cy/EE: 10/1; 2 % TEA) aufgereinigt.

Ausbeute: 233 mg (0.65 mmol, 42 %).

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

	C%	H%	N%
berechnet	75.9	6.4	17.7
gemessen	74.1	7.1	16.9

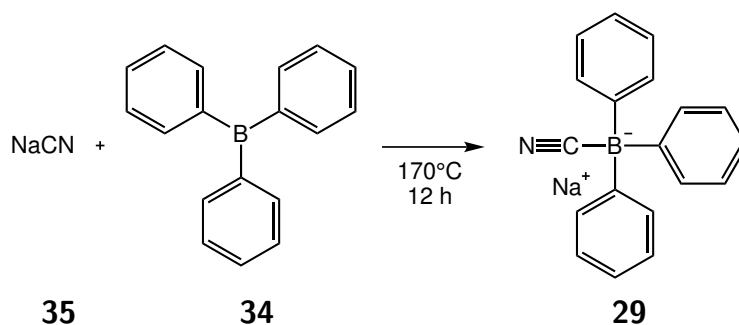


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Toluol- d_8) $\delta = 9.42$ (dd, $^4J = 1.93$ Hz, $^5J = 0.71$ Hz, 1H, $H-3$), 8.90 (dd, $^4J = 2.00$ Hz, $^5J = 0.76$ Hz, 1H, $H-3'$), 8.64 (dd, $^3J = 5.12$ Hz, $^5J = 0.71$ Hz, 1H, $H-6$), 8.56 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^5J = 0.76$ Hz, 1H, $H-6'$), 7.89 (m, 2H, $H-8$), 7.48 (dd, $^3J = 5.12$ Hz, $^4J = 1.93$ Hz, 1H, $H-5$), 7.12 (m, 3H, $H-9$, $H-10$), 6.92 (dd, $^3J = 5.15$ Hz, $^4J = 2.01$ Hz, 1H, $H-5'$), 1.15 (s, 9H, $H-12$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, Toluol- d_8) $\delta = 161.3$ (C_q , $C-4$), 158.8 (C_q , $C-2'$), 158.6 (C_q , $C-2$), 155.7 (C_q , $C-4'$), 152.6 (C_q , $C-7$), 150.6 (C_t , $C-6$), 149.4 (C_t , $C-6'$), 132.4 (C_t , $C-10$), 129.4 (C_t , $C-9$), 123.6 (C_t , $C-8$), 121.4 (C_t , $C-3'$), 118.4 (C_t , $C-5'$), 115.9 (C_t , $C-3$), 114.4 (C_t , $C-5$), 35.2 (C_q , $C-11$), 30.8 (C_s , $C-12$) ppm.

6.6 Synthese von

Natrium(Triphenylcyano)borat (**29**)^[143]



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 1.20 g (5.00 mmol) Triphenylboran (**34**) und 730 mg (15.0 mmol) Natriumcyanid (**35**) eingewogen, über 12 h auf 170°C erhitzt und währenddessen immer wieder manuell durchmischt. Nach dem Abkühlen wurden dem Gemisch 20 mL Diethylether hinzugefügt und für 3 h gerührt. Nachdem sich das nicht umgesetzte NaCN abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung mit einer Spritze entnommen und durch einen Spritzenfilter in einen 100 mL Schlenkkolben mit 35 mL Toluol gegeben. Im Anschluss wurde der Ether *i. Vak.* entfernt und es fiel ein farbloser Feststoff aus der gelben Lösung aus, welcher mit 7 mL Toluol gewaschen, abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.12 g (3.85 mmol, 77 %).

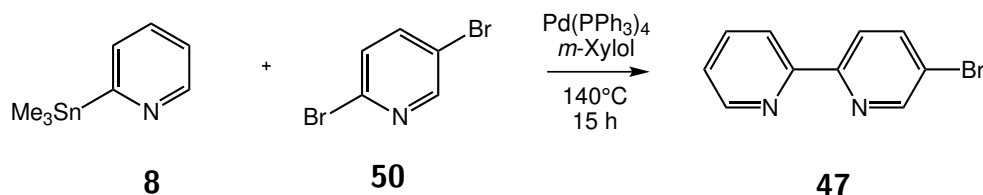
Elementaranalyse: ($\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{NBNa}$)

	C%	H%	N%
berechnet	78.4	5.2	4.8
gemessen	77.2	5.5	4.6

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD- d_4) $\delta = 7.30 - 7.24$ (m, 6H, H_{ortho}), 7.08 - 7.01 (m, 6H, H_{meta}), 6.97 - 6.91 (m, 3H, H_{para}) ppm.

6.7 Ligandensynthesen zur Darstellung des azoterpy-Liganden

6.7.1 Synthese von 5-Brom-2,2'-Bipyridin (**47**)^[128]



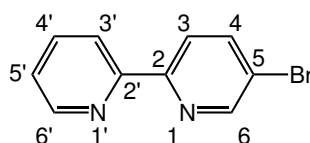
In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 1.69 g (6.90 mmol) 2-Trimethylstannylpyridin (**8**) in 30 mL *m*-Xylol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1.81 g (7.60 mmol) 2,5-Dibromopyridin (**50**) hinzugegeben und für 1 h N_2 durch die Lösung geleitet. Nach der Zugabe von 80 mg (6.90 μmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ wurde der Ansatz für 15 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz in 100 mL 2 M NaOH-Lsg. gegeben und die wässr. Phase zweimal mit 300 mL Toluol extrahiert und die organ. Phase über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cy/EE:1/3, 2%TEA) gereinigt.

Ausbeute: 700 mg (3.00 mmol, 43 %) Lit:^[128] 86 %.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}$)

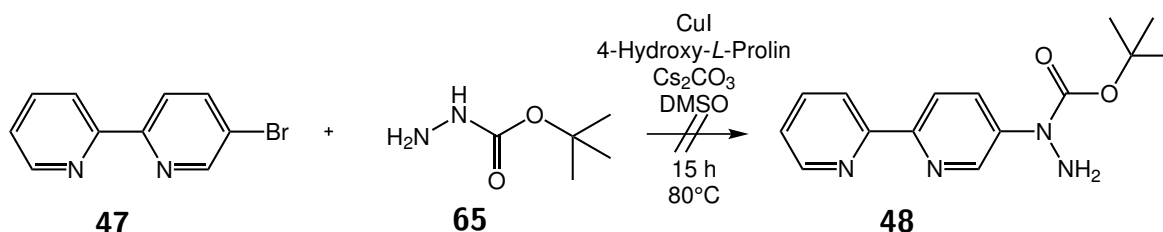
	C%	H%	N%	Br ⁻ %
berechnet	51.1	3.0	11.9	34.0
gemessen	51.7	2.9	12.2	32.6

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.72$ (dd, $^4J = 2.4$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, $H-6$), 8.67 (ddd, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz 1H, $H-6'$), 8.37 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz,



$^4J = 1.2$ Hz, $^5J = 0.9$ Hz 1H, $H-3'$), 8.32 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, 1H, $H-3$), 7.94 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, 1H, $H-4$), 7.81 (ddd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz 1H, $H-4'$), 7.32 (ddd, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 4.8$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz 1H, $H-5'$) ppm.

6.7.2 Versuch der Darstellung von 1-[(2,2'-Bipyridin)-5-yl]-1-*tert*-Butoxycarbonylhydrazid (**48**) ausgehend von 5-Brom-2,2'-Bipyridin (**64**)^[190]

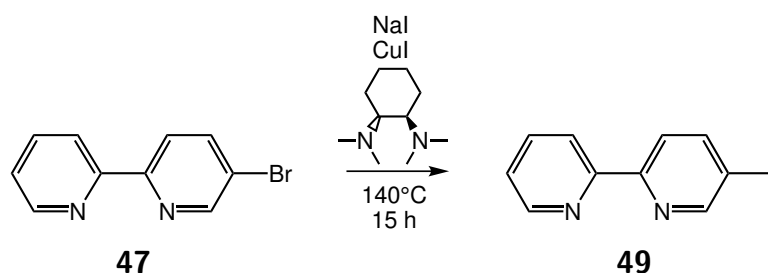


In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 300 mg (1.23 mmol) (5-Brom)-2,2'-bipyridin (**47**), 337 mg (2.55 mmol) *N*-Boc-Hydrazin (**65**), 23.4 mg (123 μ mol) CuI, 32.3 mg (246 μ mol) 4-Hydroxy-*L*-Prolin zusammen mit 801 mg (2.46 mmol) Cs₂CO₃ in 10 mL DMSO gelöst und 15 h bei 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 10 mL H₂O und 10 mL Ethylacetat versetzt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organ. Extrakte wurden vereint, mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes wies daraufhin, dass keine Umsetzung zur Zielverbindung **48** stattgefunden hat.

6.7.3 Synthese von 5-Iod-2,2'-Bipyridin (**49**)^[128]

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 445 mg (1.89 mmol) (5-Brom)-2,2'-bipyridin (**47**), 180 mg (950 μ mol) CuI und 567 mg (3.79 mmol) NaI zusammengegeben. Im Anschluss wurden 0.31 mL (1.89 mmol) *trans*-*N,N'*-Dimethyl-1,2-cyclohexandiamin und 20 mL 1,4-Dioxan hinzugegeben und 72 h auf 110°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 50 mL 25%-ige Ammoniak-Lsg. versetzt und im Anschluss in 500 mL Wasser gegeben. Die wässr. Phase wurde dreimal mit 50 mL DCM extrahiert

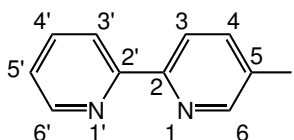


und die organ. Extrakte über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (Hex/EE: 8/2, 2% TEA) gereinigt.

Ausbeute: 520 mg (1.84 mmol, 98 %) Lit:^[128] 94 %.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{I}$)

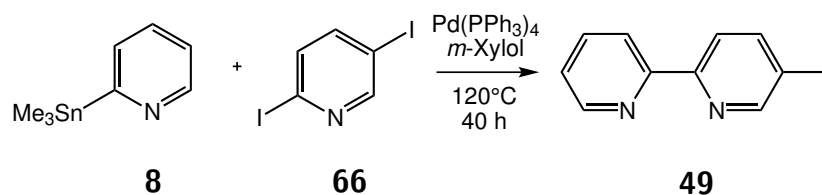
	C%	H%	N%	I-%
berechnet	42.6	2.5	9.9	45.0
gemessen	42.0	2.9	10.3	41.4



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ = 8.88 (dd, 4J = 2.1 Hz, 5J = 0.8 Hz, 1H, $H-6$), 8.67 (ddd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.8 Hz, 5J = 0.9 Hz 1H, $H-6'$), 8.37 (ddd, 3J = 8.0 Hz, 4J = 1.2 Hz, 5J = 0.9 Hz 1H, $H-3'$), 8.21 (dd, 3J = 8.4 Hz, 5J = 0.8 Hz, 1H, $H-3$), 8.12 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.1 Hz, 1H, $H-4$), 7.81 (ddd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.8 Hz 1H, $H-4'$), 7.32 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.2 Hz 1H, $H-5'$) ppm.

6.7.4 Synthese von (5-Iod)-2,2'-Bipyridin (49) ausgehend von 2,5-Diiodopyridin (66)^[128]

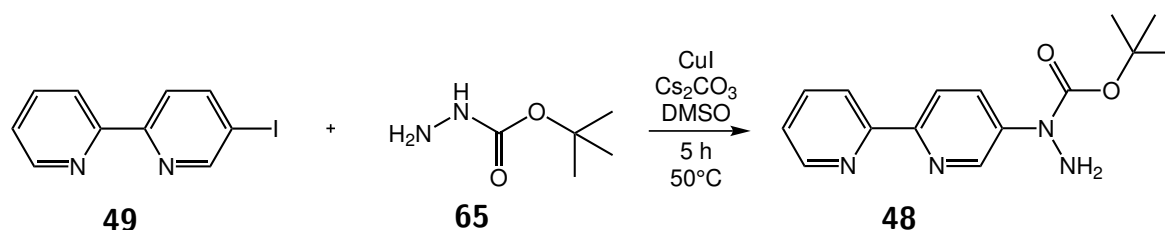
In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 2.43 g (10.0 mmol) 2-Trimethylstannylpyridin (**8**) mit 3.66 g (11.0 mmol) 2,5-Diiodopyridin (**66**) in 40 mL *m*-Xylol suspendiert. Durch diese Suspension wurde für 3 h Stickstoff geleitet und im Anschluss im N_2 -Gegenstrom 127 mg (1 mol%) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ hinzugegeben. Der Ansatz wurde 40 h auf 120°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 40 mL



2 M NaOH gegeben und die wässr. Phase mit Toluol extrahiert. Die organ. Extrakte wurden über MgSO_4 getrocknet und daraufhin das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (EE/Hex: 2/8/2% TEA) gereinigt.

Ausbeute: 427 mg (1.51 mmol, 15 %).

6.7.5 Synthese von 1-[(2,2'-Bipyridin)-5-yl]-1-*tert*-Butoxycarbonylhydrazid (**48**)^[190]

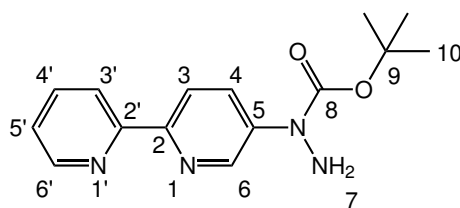


In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 1.34 g (4.80 mmol) (5-Iod)-2,2'-bipyridin (**49**), 754 mg (5.70 mmol) *N*-Boc-Hydrazin (**65**), 45.0 mg (230 μmol) CuI zusammen mit 2.32 g (7.10 mmol) Cs_2CO_3 in 10 mL DMSO gelöst und 5 h bei 50°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Reaktionsansatz mit 10 mL H_2O und 10 mL Ethylacetat versetzt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die organ. Extrakte wurden vereint, mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (EE/Benzin: 1/8 \rightarrow 1/2, 2% TEA).

Ausbeute: 459 mg (1.60 mmol, 33%).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$)

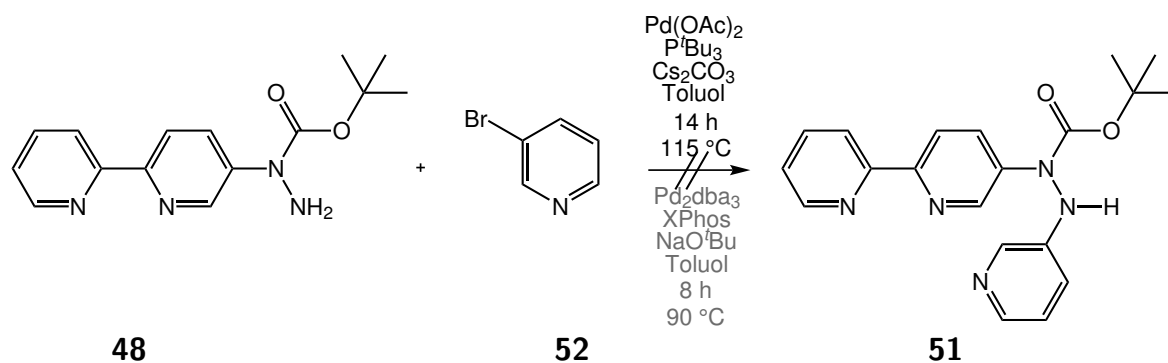
	C%	H%	N%
berechnet	62.9	6.3	19.6
gemessen	62.9	6.5	17.8



$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS) δ = 8.88 (dd, 4J = 2.6 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, H -6), 8.66 (ddd, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.8 Hz, 5J = 0.9 Hz 1H, H -6'), 8.35 (ddd, 3J = 4.6 Hz, 4J = 2.1 Hz, 5J = 1.1 Hz 1H, H -3'), 8.31 (d, 5J = 0.6 Hz, 1H, H -3), 7.97 (dd, 3J = 8.7 Hz, 4J = 2.6 Hz, 1H, H -4), 7.79 (ddd, 3J = 8.0 Hz, 3J = 7.5 Hz, 4J = 1.8 Hz 1H, H -4'), 7.27 (ddd, 3J = 7.5 Hz, 3J = 4.8 Hz, 4J = 1.1 Hz 1H, H -5'), 4.42 (s (br), 2H, H -7), 1.54 (s, 9H, H -10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ = 156.0 (C_q , C -2'), 154.8 (C_q , C -8), 151.5 (C_q , C -2), 149.2 (C_t , C -6'), 143.6 (C_t , C -6), 140.0 (C_q , C -5), 137.0 (C_t , C -4'), 130.3 (C_t , C -4), 123.4 (C_t , C -5'), 121.0 (C_t , C -3'), 120.4 (C_t , C -3), 83.0 (C_q , C -9), 28.4 (C_s , C -10) ppm.

6.7.6 Versuch der Darstellung von 2-(Pyridin-3-yl)-1-(2,2'-Bipyridin)-5-yl-1-*tert*-Butoxycarbonylhydrazid (**51**)^[191,192]



analog zu HECHT *et al.*^[191]:

In einem einem 50 mL Schlenk Kolben wurden 100 mg (350 μmol) Verbindung **67** zusammen mit 3.50 mg (20.0 nmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 4.80 mg (20 nmol) P^tBu_3 , 151 mg (470 mmol) Cs_2CO_3 und 48.5 mg (310 μmol) 3-Brompyridin (**52**) in 15 mL Toluol gelöst und für 14 h bei 115°C erhitzt und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der Rückstand wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert.

Das NMR-Spektrum des Rohproduktes wies daraufhin, dass keine Umsetzung zur Zielverbindung **51** stattgefunden hat.

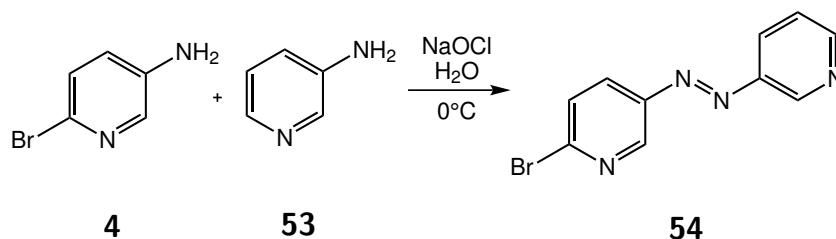
analog zu PRATT *et al.*^[192]:

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 6.40 mg (6.98 μmol) Pd₂dba₃ und 10.0 mg (14.0 μmol) XPhos zusammengegeben, in 5 mL Toluol suspendiert und für 10 min auf 60°C erhitzt. Im Anschluss wurde das Bochydrazid **67**, 47.0 mg (490 μmol) NaO^tBu und 50.2 mg (310 μmol) 3-Brompyridin (**52**) hinzugegeben und für 8 h auf 90°C erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Hex/EE:3/1/2% TEA) aufgereinigt.

Das NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes wies daraufhin, dass keine Umsetzung zur Zielverbindung **51** stattgefunden hat.

6.7.7 Synthese von

2-Brom-5-(Pyridin-3-yl-diazenyl)pyridin (**54**)^[229]

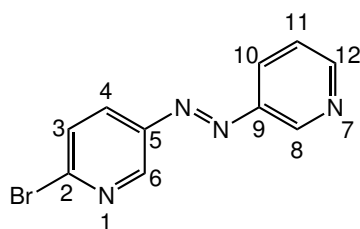


In einem 250 mL Rundkolben wurden 1.50 g (8.67 mmol) 2-Brom-5-Aminopyridin (**4**) und 816 mg (8.67 mmol) 3-Aminopyridin (**53**) in 100 mL dest. Wasser gelöst und auf 0°C gekühlt. Im Anschluss wurden dieser Lösung 20 mL (13.0 mmol) einer 5%-NaOCl-Lösung hinzuge tropft und 45 min bei 0°C gerührt. Die wässr. Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die organ. Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt. Der dunkelbraune Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel(Cy/EE:1/1, 2%TEA) aufgereinigt. Es wurde ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 254 mg (970 μmol , 11 %).

Elementaranalyse: (C₁₀H₇N₄Br)

	C%	H%	N%	Br ⁻ %
berechnet	45.7	2.7	21.3	30.4
gemessen	44.9	3.0	20.8	28.4

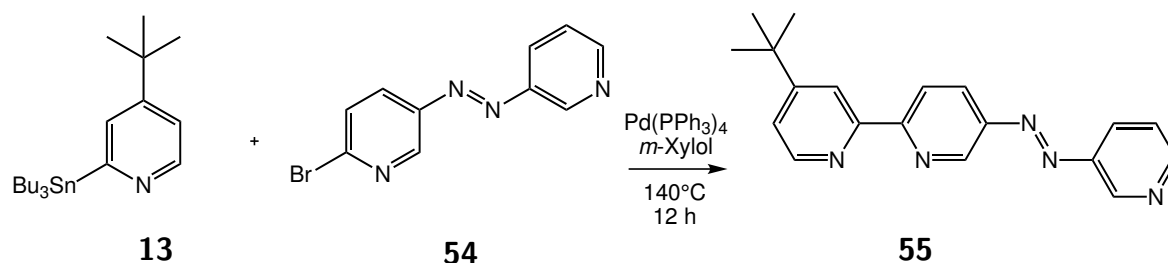


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 9.22 (dd, 4J = 2.2 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, H -8), 8.99 (dd, 4J = 2.6 Hz, 5J = 0.7 Hz, 1H, H -6), 8.76 (dd, 3J = 4.7 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, H -12), 8.18 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 2.2 Hz, 4J = 1.5 Hz, 1H, H -10), 8.04 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1H, H -10), 8.04 (dd, 3J = 8.5 Hz, 4J = 2.2 Hz, 1H, H -4), 7.65 (dd, 3J = 8.5 Hz, 5J = 0.7 Hz, 1H, H -3), 7.49 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 4J = 4.7 Hz, 5J = 0.6 Hz, 1H, H -11) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ = 152.8 (C_t , C -6), 148.5 (C_t , C -8), 148.0 (C_t , C -12), 147.7 (C_q , C -2), 147.1 (C_q , C -9), 145.1 (C_q , C -5), 129.0 (C_t , C -3, C -4), 127.0 (C_t , C -10), 124.3 (C_t , C -11) ppm.

6.7.8 Synthese von

4'-(*t*Bu)-5-(Pyridin-3-yl-diazenyl)-2,2'-Bipyridin (**55**)^[128]

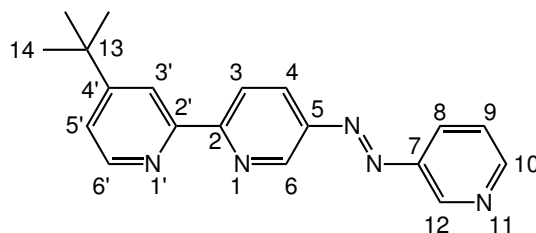


In einem 50 mL Schlenkcolben wurden 370 mg (1.41 mmol) 2-Brom-5-(pyridin-3-yl-diazenyl)pyridin (**54**) und 81.0 mg (70.0 μmol) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ in Toluol suspendiert und 30 min gerührt. Im Anschluss wurden 597 mg (1.41 mmol) 2-Tributylzinnpyridin (**13**) dieser Lösung hinzugegeben und für 16 h bei 135°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Ansatz über Celite filtriert und die organ. Phase mit ges. NaHCO_3 -Lsg. gewaschen. Die wässr. Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organ. Extrakte über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde *i. Vak.* entfernt der Rückstand an Kieselgel (Cy/EE:1/3, 2%TEA) säulenchromatographisch gereinigt.

Ausbeute: 150 mg (470 μmol , 33 %).

Elementaranalyse: (C₁₉H₁₉N₅)

	C%	H%	N%
berechnet	71.9	6.0	22.1
gemessen	66.1	5.3	19.4



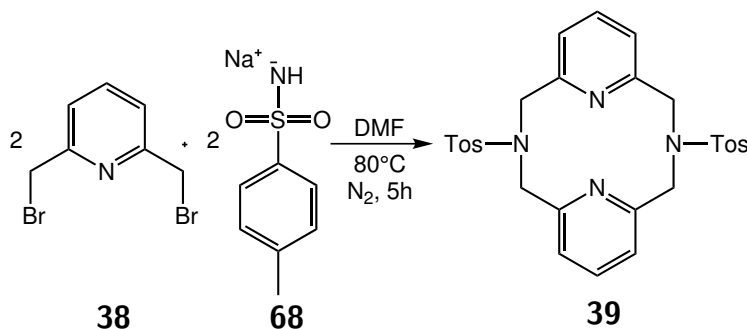
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 9.29 (dd, ⁴J = 2.4 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1H, H-12), 9.25 (dd, ⁴J = 2.4 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, H-6), 8.74 (dd, ³J = 4.7 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, H-10), 8.62 (dd, ³J = 5.2 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1H, H-6'), 8.59 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁵J = 0.6 Hz, 1H, H-3), 8.55 (dd, ⁴J = 1.9 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1H, H-3'), 8.27 (dd, ³J = 8.6 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, 1H, H-4), 8.20 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.4 Hz, ⁴J = 1.6 Hz, 1H, H-8), 7.47 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ³J = 4.7 Hz, ⁵J = 0.7 Hz, 1H, H-9), 7.36 (dd, ³J = 5.2 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 1H, H-5'), 1.41 (s, 9H, H-14) ppm.

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃) δ = 161.4 (C_q, C-2'), 159.1 (C_q, C-2), 155.1 (C_q, C-4'), 152.4 (C_t, C-10), 149.5 (C_t, C-6'), 148.0 (C_q, C-5), 147.9 (C_t, C-12), 147.8 (C_t, C-6), 147.7 (C_q, C-7), 127.4 (C_t, C-4), 127.0 (C_t, C-8), 124.2 (C_t, C-3), 121.9 (C_t, C-5'), 121.7 (C_t, C-3'), 119.0 (C_t, C-9), 35.2 (C_q, C-13), 30.8 (C_s, C-14) ppm.

6.8 Ligandensynthesen zur Darstellung des *N, N'*-Dimethyl-Pyridinophanliganden

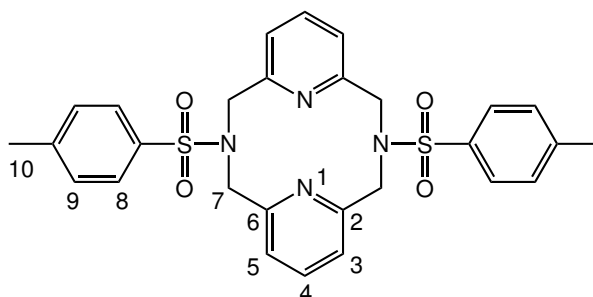
6.8.1 Synthese von

N, N'-Ditosyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (**39**)^[170]

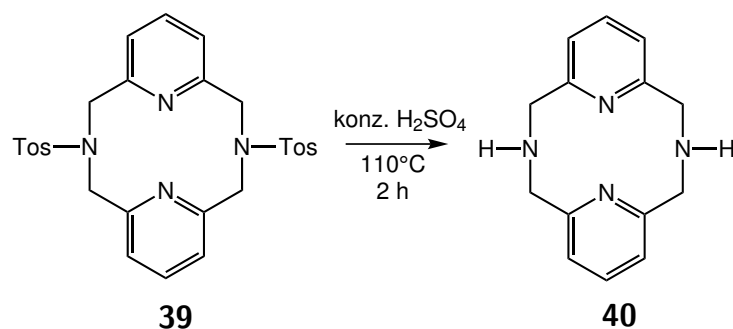


In einem 250 mL Schlenkcolben wurden 965 mg (5.00 mmol) Natriumtosylamid (**68** in 100 mL trockenem DMF gelöst und auf 80°C erhitzt. Über einen Tropftrichter wurden dieser Lösung 1.33 g (5.00 mmol) 2,6-Bis-(Bromomethyl)-pyridin (**38**), gelöst in 10 mL trockenem DMF, langsam hinzugegossen. Nach einer Stunde wurden der Lösung im N₂-Gegenstrom 966 mg (5.00 mmol) festes Natriumtosylamid zugegeben und 4 h bei 80°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Volumen der Lösung auf 30 mL verringert, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abfiltriert und nacheinander mit Wasser, Methanol und Ethanol gewaschen. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel (DCM/EE: (2-50%)) wurden zwei Fraktionen erhalten, wovon die zweite Fraktion die Zielverbindung beinhaltet.

Ausbeute: 254 mg (0.309 mmol, 19%), Lit: ^[170] 66 %.

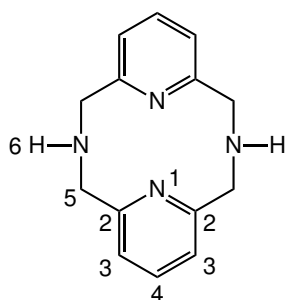


¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.78 (m, 4H, *H*-8), 7.40 - 7.29 (m, 6H, *H*-4,*H*-9), 7.20 - 7.08 (m, 4H, *H*-9), 4.47 (s, 8H, *H*-7), 2.46 (s, 6H, *H*-10) ppm.

6.8.2 Synthese von 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan(40)^[170,171]

In einem 50 mL Rundkolben wurden 340 mg (620 μmol) *N,N'*-Ditosyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (**39**) in 3.10 mL 90-%-H₂SO₄ suspendiert und 2 h bei 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 5 mL dest. Wasser versetzt und der Lösung anschließend unter Eiskühlung 20 mL 20-% Natronlauge hinzugegeben. Im Anschluss wurde die Lösung dreimal mit je 75 mL Chloroform extrahiert. Die organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt.

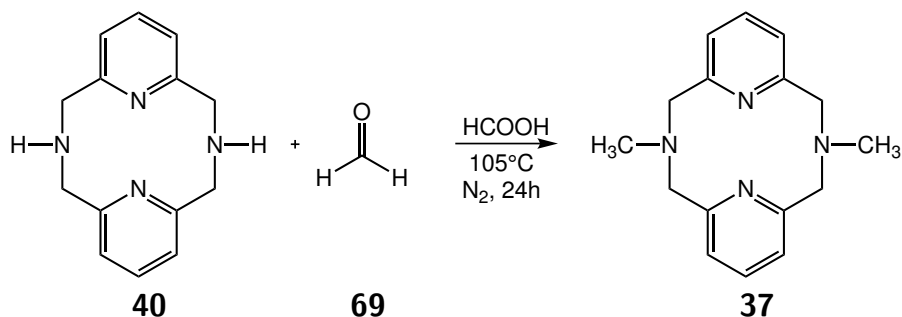
Ausbeute: 150 mg (0.62 mmol, 100 %), Lit: ^[170] 88 %.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.07 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, *H*-4), 6.49 (d, ³J = 7.6 Hz 4H, *H*-3), 3.94 (s, 8H, *H*-5), 3.27 (s, 2H, *H*-6) ppm.

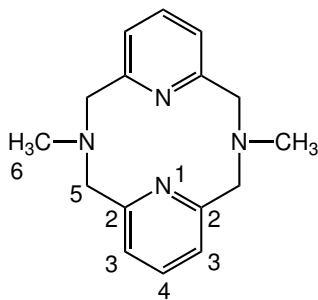
6.8.3 Synthese von

N, N'-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan(**37**)^[170]



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 52.0 mg (220 μ mol) 2,11-Diaza[3.3](2,6)pyridinophan (**40**) in 11.0 mL Ameisensäure und 2.20 mL 40-% Formaldehydlösung (**69**) suspendiert und 24 h bei 105°C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 1.25 mL konz. Salzsäure versetzt und der Ansatz bis zur Trockene eingengt. Im Anschluss wurden dem Feststoff 15 mL verd. Natronlauge hinzugegeben und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die organ. Extrakte wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel *i. Vak.* entfernt.

Ausbeute: 47.0 mg (180 μ mol, 80%), Lit: ^[170] 61 %.



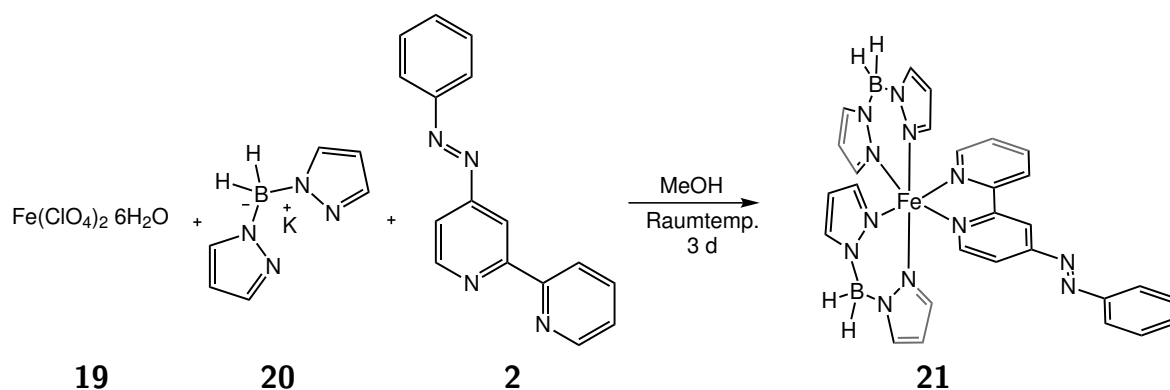
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.14 (t, ³J = 7.6 Hz, 2H, *H*-4), 6.77 (d, ³J = 7.6 Hz 4H, *H*-3), 3.85 (s, 8H, *H*-5), 2.71 (s, 6H, *H*-6) ppm.

6.9 Synthesen neuer

[Fe(H₂B(pz)₂)₂(L)]-Spincrossover-Komplexe

6.9.1 Synthese des Komplexes

[Fe(H₂B(pz)₂)₂((4-Phenylazo)-2,2'-Bipyridin)] (21)^[138]



Zu einer Lösung aus 150 mg (413 μ mol) Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat (**19**) in 5 mL Methanol wurden 154 mg (828 μ mol) Kaliumdihydro-bis(pyrazolyl)borat (**20**), gelöst in 5 mL Methanol, hinzugegeben und für 15 min gerührt. Das entstandene Kaliumperchlorat wurde abfiltriert und mit 5 mL Methanol gewaschen. Im Anschluss wurden dem Filtrat 108 mg (415 μ mol) 4-(Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**2**), gelöst in 10 mL warmen Methanol hinzugegeben und 3 d gerührt. Es bildete sich ein dunkelgrüner Niederschlag, der abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und *i. Vak.* getrocknet wurde.

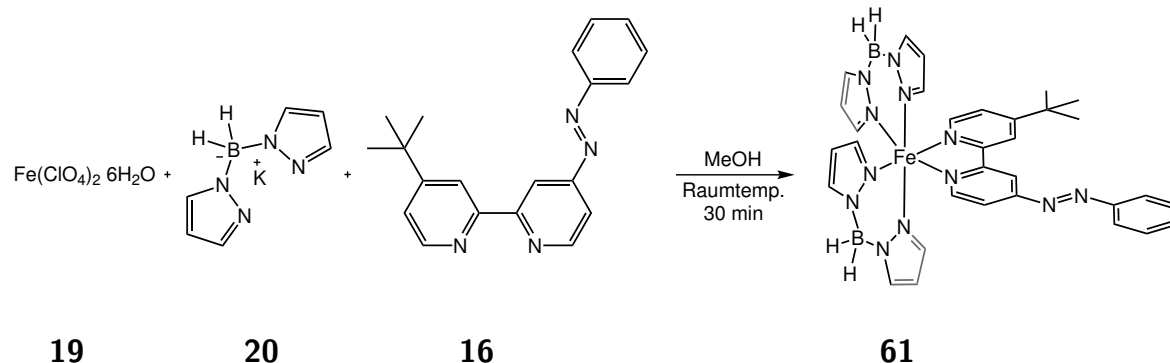
Ausbeute: 141 mg (230 μ mol, 56 %).

Elementaranalyse: (C₂₈H₂₈N₁₂B₂Fe)

	C%	H%	N%
berechnet	55.1	4.6	27.6
gemessen	54.7	4.6	27.3

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3106, 3060 (w, C-H arom. Valenzschw.), 2394, 2344, 2282 (m, B-H-Valenzschw.), 1402 (s, C-H-Deform.), 1147, 1050 (s, C-N-Valenzschw.).

6.9.2 Synthese des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2((4'\text{-}^t\text{Butyl-4-Phenylazo)-2,2'\text{-Bipyridin})]$ (**61**)^[138]



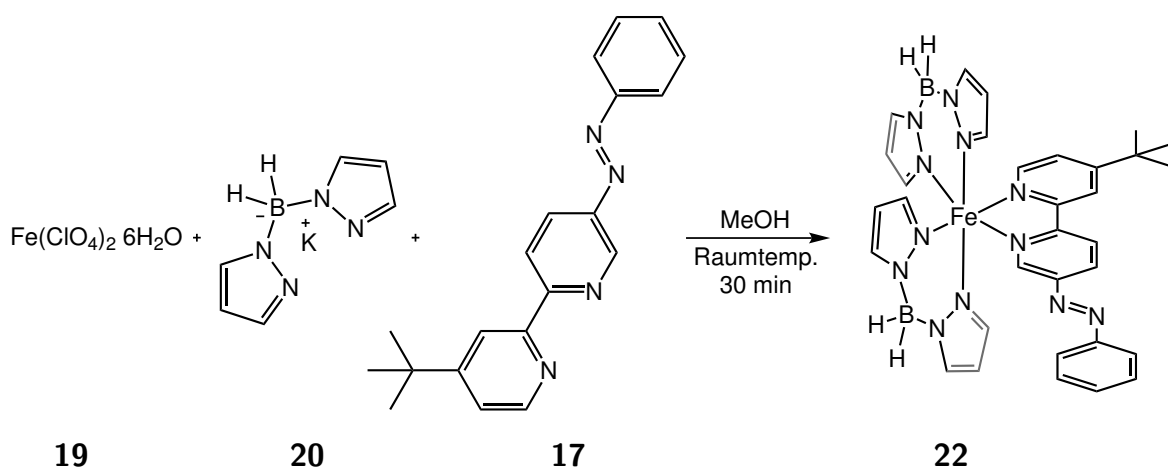
Zu einer Lösung aus 100 mg (280 μmol) Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat (**19**) in 5 mL Methanol wurden 103 mg (550 μmol) Kaliumdihydro-bis(pyrazolyl)borat (**20**), gelöst in 5 mL Methanol, hinzugegeben und für 15 min gerührt. Das entstandene Kaliumperchlorat wurde abfiltriert und mit 5 mL Methanol gewaschen. Im Anschluss wurden dem Filtrat 87.0 mg (28.0 μmol) (4'- t Butyl-4-Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**16**), gelöst in 10 mL warmen Methanol hinzugegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsansatz wurde bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 10 mL Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde im Anschluss über Celite filtriert und der Rückstand mit 10 mL Toluol gewaschen. Nach der Zugabe von 20 mL *n*-Hexan wurde die Lösung über Nacht bei -20°C gelagert. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet. Da die Elementaranalyse starke Abweichungen vom theoretischen Wert aufwies, wurde die Mutterlaufe zur Trockene eingeeengt und in 5 mL Dichlormethan aufgenommen. Nach der Zugabe von 20 mL *n*-Pentan wurde der Ansatz über Nacht bei -20°C gelagert. Da aus dieser Lösung kein Feststoff ausfiel, wurde die Lösung erneut bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 5 mL Aceton aufgenommen, mit 20 mL Diethylether versetzt und über Nacht bei -20°C gelagert. Aus dieser Lösung fiel kein Feststoff aus, so dass der Rückstand in 5 mL Ethanol aufgenommen wurde und mit 20 mL THF versetzt wurde. Auch in diesem Fall konnte kein weiterer Feststoff isoliert werden.

Wie die Elementaranalyse belegt, konnte der gewünschte Komplex nicht erhalten werden.

Elementaranalyse: (C₃₂H₃₆N₁₂B₂Fe)

	C%	H%	N%
berechnet	57.7	5.5	25.2
gemessen	57.9	5.7	17.5

6.9.3 Synthese des Komplexes [Fe(H₂B(pz)₂)₂((4'-^tButyl-5-Phenylazo)-2,2'-Bipyridin)] (22)^[138]



Zu einer Lösung aus 150 mg (413 μ mol) Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat (**19**) in 5 mL Methanol wurden 154 mg (828 μ mol) Kaliumdihydro-bis(pyrazolyl)borat (**20**), gelöst in 5 mL Methanol, hinzugegeben und für 15 min gerührt. Das entstandene Kaliumperchlorat wurde abfiltriert und mit 5 mL Methanol gewaschen. Im Anschluss wurden dem Filtrat 133 mg (420 μ mol) (4'-^tButyl-5-Phenylazo)-2,2'-Bipyridin (**17**), gelöst in 20 mL warmen Methanol hinzugegeben und 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein blassgrüner Niederschlag, der abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und *i. Vak.* getrocknet wurde.

Ausbeute: 92.0 mg (138 μ mol, 33 %).

Elementaranalyse: (C₃₂H₃₆N₁₂B₂Fe)

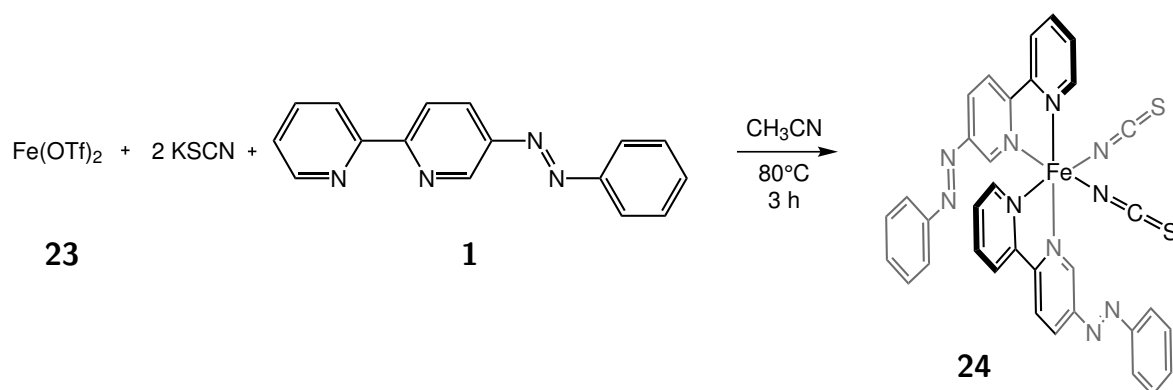
	C%	H%	N%
berechnet	57.7	5.5	25.2
gemessen	58.2	5.6	25.2

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3135, 3120, 3108, 3079$ (w, C-H arom. Valenzschw.), 2965, 2907 (w, C-H aliph. Valenzschw.), 2392, 2284 (m, B-H Valenzschw.), 1403 (s, C-H Deform.), 1155, 1050 (s, C-N-Valenzschw.).

6.10 Synthesen der

$[Fe(NCX)_2(Phenylazobipy)_2]$ -Komplexe

6.10.1 Synthese von $[Fe(NCS)_2(5-Phenylazobipyridin)_2]$ (**24**)



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (280 μ mol) $Fe(OTf)_2$ (**23**) in 5 mL CH_3CN gelöst. Zu dieser Lösung wurden 55.0 mg (570 μ mol) Kaliumthiocyanat im N_2 -Gegenstrom hinzugeben und auf $80^\circ C$ für 30 min erhitzt. Im Anschluss wurden 221 mg (850 μ mol) (5-Phenylazo)-2,2'-bipyridin (**1**), gelöst in 20 mL warmen CH_3CN , hinzugegeben und dieser Ansatz für 3 h bei $80^\circ C$ erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene, grüne Feststoff abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet.

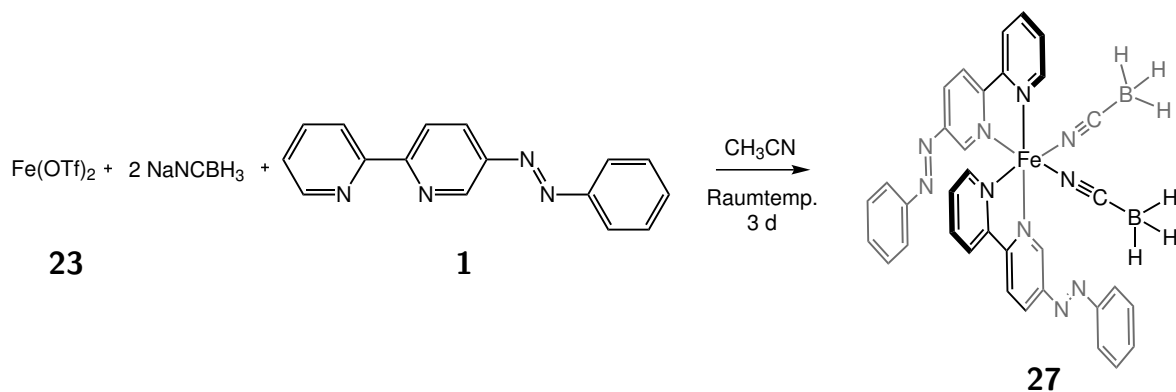
Ausbeute: 158 mg (220 μ mol, 81 %),

Elementaranalyse: ($C_{34}H_{24}N_{10}S_2Fe$)

	C%	H%	N%	S%
berechnet	59.0	3.5	20.2	9.3
gemessen	58.6	3.4	20.4	9.5

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3100, 3066, 3043$ (w, C-H arom. Valenzschw.), 2101, 2056 (s, C=N-Streckschw.), 1434 (m, C-H Deform.), 1146 (m, C-N-Valenzschw.).

6.10.2 Synthese von

 $[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(\text{5-Phenylazobipyridin})_2]$ (**27**)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (280 μmol) $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (**23**) und 36.0 mg (570 μmol) NaNCBH_3 in 10 mL CH_3CN gelöst. Im Anschluss wurden 147 mg (570 μmol) (5-Phenylazo)-2,2'-bipyridin (**1**), gelöst in 20 mL warmen CH_3CN , hinzugegeben und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde auf 15 mL eingengt, mit 10 mL Diethylether versetzt und bei -20°C gelagert. Es wurde ein dunkelgrüner Feststoff erhalten.

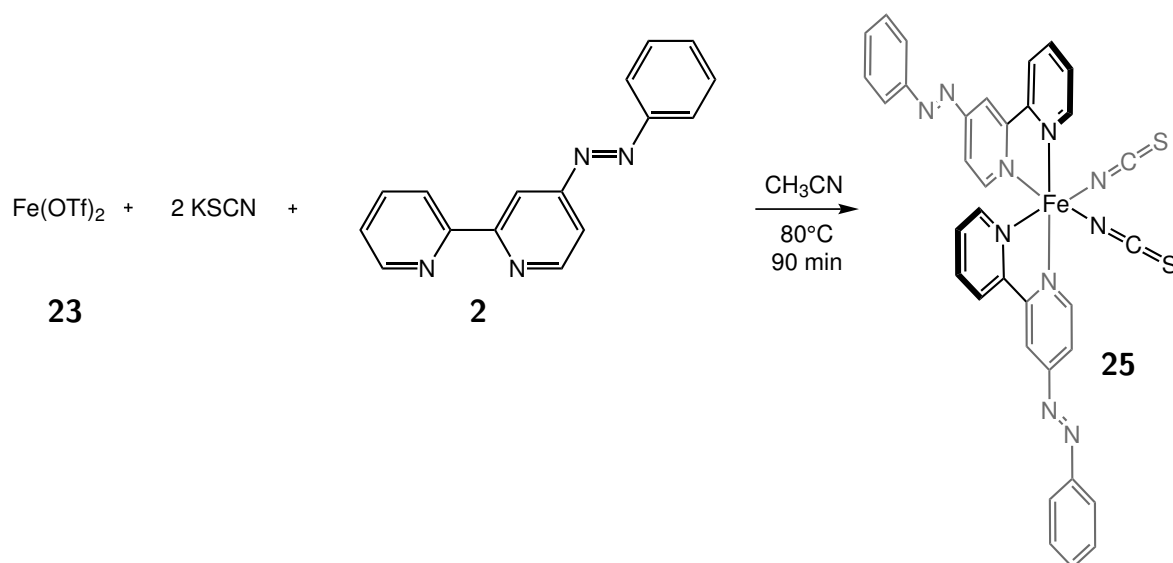
Aus der Elementaranalyse und dem IR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes wird ersichtlich, dass die Zielverbindung **27** mit dem Nebenprodukt NaOTf verunreinigt ist.

Ausbeute: 113 mg

Elementaranalyse: ($\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{B}_2\text{Fe}$)

	C%	H%	N%	S%
berechnet	62.2	4.61	21.4	0
gemessen	52.3	3.90	17.1	1.57

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3107, 3066$ (w, C-H arom. Valenzschw.), 2332 (m, B-H-Streckschw.), 2192 (m, $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschw.), 1463, 1438 (m, C-H Deform.), 1276, 1259, 1232 (s(br), SO_3 -Streckschw.), 1113, 1037 (m, C-N-Valenzschw.).

6.10.3 Synthese von $[Fe(NCS)_2(4-Phenylazobipyridin)_2]$ (**25**)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (280 μ mol) $Fe(OTf)_2$ (**23**) und 55.0 mg (560 μ mol) KSCN eingewogen und in 10 mL CH_3CN gelöst. Dieser Lösung wurden 147 mg (560 μ mol) (4-Phenylazo)-2,2'-bipyridin (**2**), gelöst in 10 mL warmen CH_3CN , hinzugegeben und für 90 min auf 80°C erhitzt. Der Ansatz wurde über Nacht bei -20°C gelagert und der erhaltene violette Feststoff *i. Vak.* getrocknet.

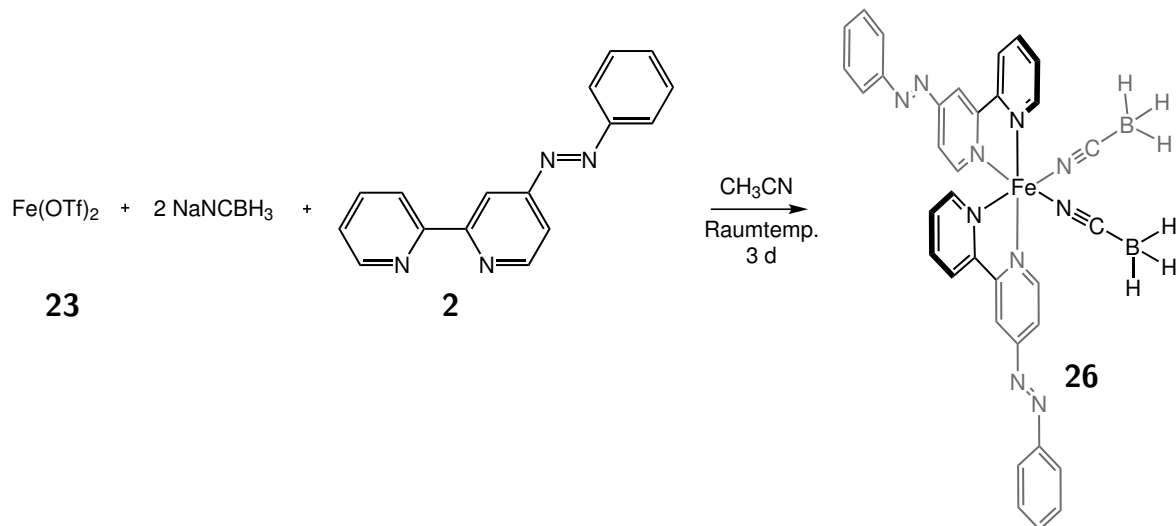
Ausbeute: 170 mg (250 μ mol, 88 %).

Elementaranalyse: ($C_{34}H_{24}N_{10}S_2Fe$)

	C%	H%	N%	S%
berechnet	59.0	3.5	20.2	9.3
gemessen	58.7	3.3	19.8	9.5

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3055, 3021$ (w, C-H arom. Valenzschw.), 2100, 2056 (s, C=N-Streckschw.), 1435, 1416 (m, C-H Deform.), 1147 (m, C-N-Valenzschw.).

6.10.4 Synthese von

 $[\text{Fe}(\text{NCBH}_3)_2(4\text{-Phenylazobipyridin})_2]$ (**26**)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 100 mg ($280 \mu\text{mol}$) $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (**23**) und 36.0 mg ($570 \mu\text{mol}$) NaNCBH_3 in 5 mL CH_3CN gelöst. Im Anschluss wurden 147 mg ($570 \mu\text{mol}$) (4-Phenylazo)-2,2'-bipyridin (**2**), gelöst in 10 mL warmen CH_3CN , hinzugegeben und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Es wurde ein dunkelblauer Feststoff erhalten.

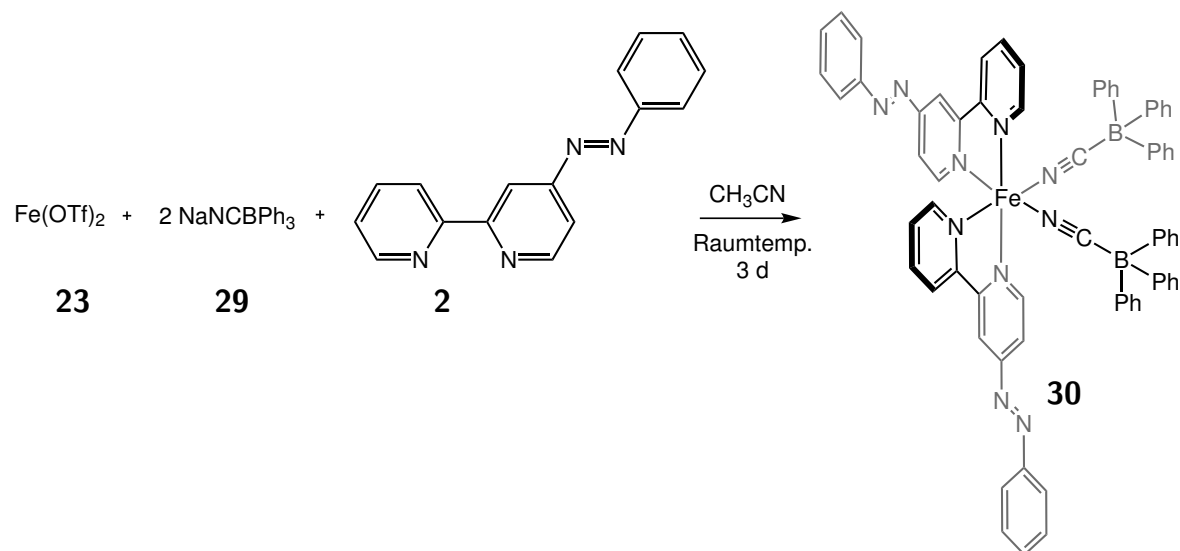
Ausbeute: 145 mg ($220 \mu\text{mol}$, 79%)

Elementaranalyse: ($\text{C}_{34}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{B}_2\text{Fe}$)

	C%	H%	N%
berechnet	62.2	4.6	21.4
gemessen	61.8	4.6	21.2

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3079, 3054$ (w, C-H arom. Valenzschw.), 2332 (m(br), B-H-Streckschw.) 2197 (m, $\equiv\text{N}$ -Streckschw.), 1436, 1411 (m, C-H Deform.), 1146, 1115 (m, C-N-Valenzschw.).

6.10.5 Synthese von

 $[Fe(NCBPh_3)_2(4-Phenylazobipyridin)_2]$ (**30**)

In einem 50 mL Schlenkcolben wurden 100 mg ($280 \mu mol$) $Fe(OTf)_2$ (**23**) und 164 mg ($560 \mu mol$) $NaNCBPh_3$ in 5 mL CH_3CN gelöst. Dieser Lösung wurden 147 mg ($560 \mu mmol$), $(4-Phenylazo)-2,2'-bipyridin$ (**2**), gelöst in 15 mL warmen CH_3CN , hinzugegeben und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung auf ein Volumen von ca. 7 mL eingeeengt und über Nacht bei $-20^\circ C$ gelagert. Der Lösung wurden 15 mL Diethylether hinzugegeben und nach 24 h bei $-20^\circ C$ der entstandene, farblose Feststoff abfiltriert. Nachdem der Diethylether entfernt wurde, wurden der Lösung 20 mL *n*-Hexan hinzugegeben. Es konnte eine hochviskose Substanz isoliert werden, die *i. Vak.* getrocknet wurde.

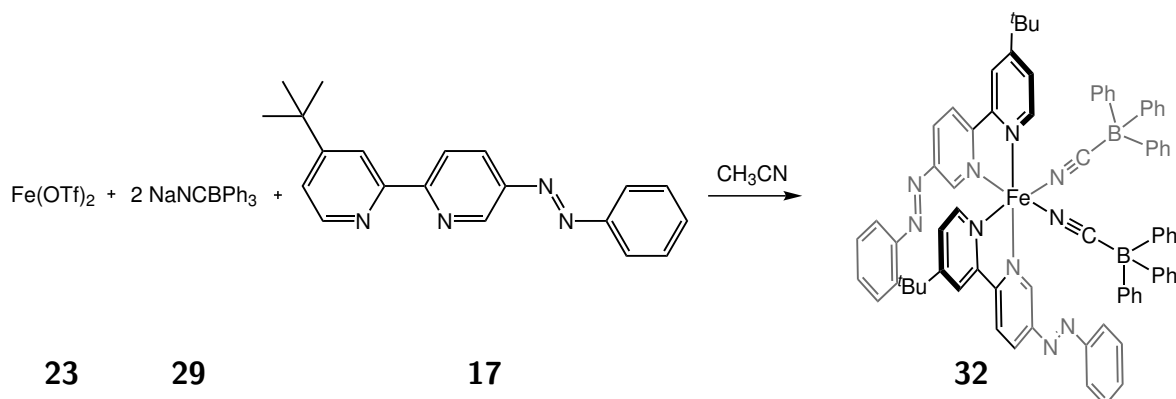
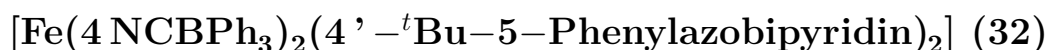
Ausbeute: 143 mg ($130 \mu mol$, 46%)

Elementaranalyse: ($C_{70}H_{54}N_{10}B_2Fe$)

	C%	H%	N%
berechnet	75.6	4.9	12.6
gemessen	75.7	5.0	12.5

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu} = 3060, 3037$ (w, C-H arom. Valenzschw.), 1430, 1410 (m, C-H Deform.), 1144 (m, C-N-Valenzschw.).

6.10.6 Synthese von



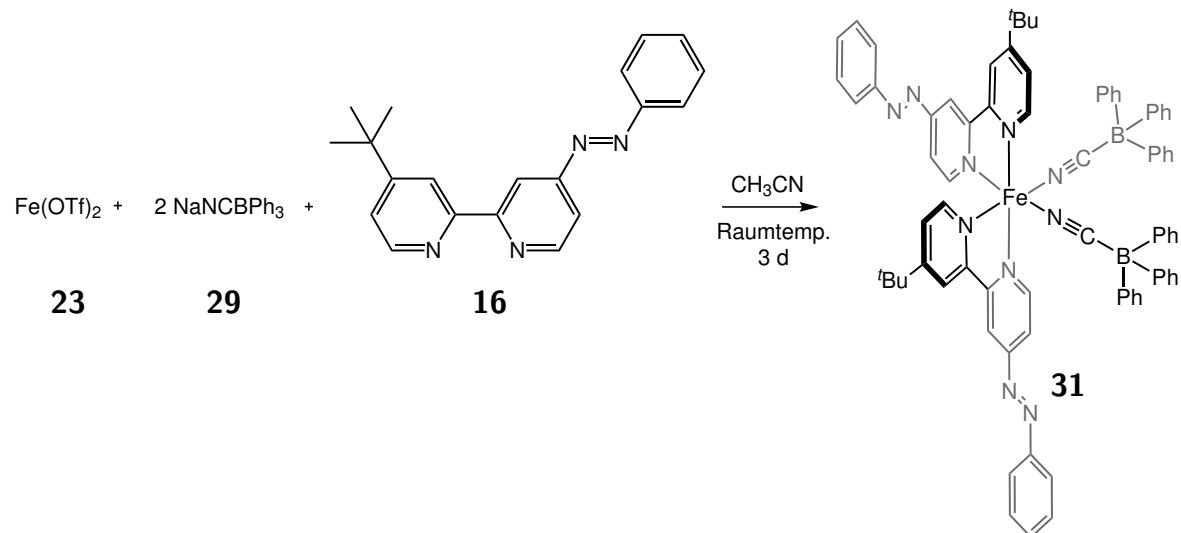
In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (280 μmol) $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ (**23**) und 164 mg (560 μmol) NaNCBPh_3 in 5 mL CH_3CN suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 179 mg (560 μmol) 4'- t Bu-5-(phenylazo)-2,2'-bipyridin (**17**), gelöst in 15 mL warmen CH_3CN , hinzugegeben und 72 h bei Raumtemp. gerührt. Das Volumen der Reaktionslösung wurde auf 7 mL verringert, 20 mL Diethylether hinzugegeben und bei -20°C gelagert. Das präzipitierte Natriumtriflat wurde abfiltriert, der Diethylether *i. Vak.* entfernt und 20 mL *n*-Hexan hinzugegeben. Der entstandene grüne Feststoff wurde abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (90.0 μmol , 32%).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{78}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{B}_2\text{Fe}$)

	C%	H%	N%	S%
berechnet	76.5	5.8	11.4	0
gemessen	73.7	5.7	9.5	0

6.10.7 Synthese von

 $[Fe(NCBPh_3)_2(4'-tBu-4-Phenylazobipyridin)_2]$ (**31**)

In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 100 mg ($280 \mu\text{mol}$) $Fe(OTf)_2$ (**23**) und 164 mg ($560 \mu\text{mol}$) $NaNCBPh_3$ in 5 mL CH_3CN suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 179 mg ($560 \mu\text{mol}$) $4'-tBu-4-(phenylazo)-2,2'-bipyridin$ (**16**), gelöst in 15 mL warmen CH_3CN , hinzugegeben und 72 h bei *Raumtemp.* gerührt. Das Volumen der Reaktionslösung wurde auf 7 mL verringert, 20 mL Diethylether hinzugegeben und bei -20°C gelagert. Das präzipitierte Natriumtriflat wurde abfiltriert, der Diethylether *i. Vak.* entfernt und 20 mL *n*-Hexan hinzugegeben. Der entstandene blaue Feststoff wurde abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet.

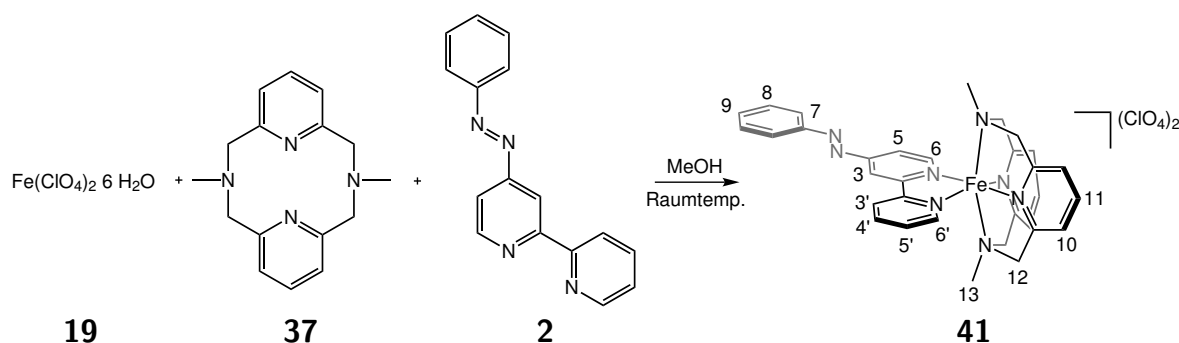
Ausbeute: 136 mg ($110 \mu\text{mol}$, 40%).

Elementaranalyse: ($C_{78}H_{70}N_{10}B_2Fe$)

	C%	H%	N%	S%
berechnet	76.5	5.8	11.4	0
gemessen	74.8	5.8	10.8	0

6.11 Synthesen neuer Eisen(II)-Pyridinophan-Komplexe

6.11.1 Synthese von



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 80.9 mg (223 μmol) Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat (**19**) und 59.0 mg (224 μmol) *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (**37**) jeweils in 5 mL Methanol gelöst und zusammengegeben. Dieser Lösung wurden im Anschluss 58.0 mg (223 μmol) 4-((Phenylazo)-2,2'-bipyridin) (**2**), gelöst in 9 mL warmen Methanol hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Das Volumen der Lösung wurde auf 10 mL verringert und Lösung 20 mL Diethylether hinzugegeben. Der entstandene tiefblaue Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet.

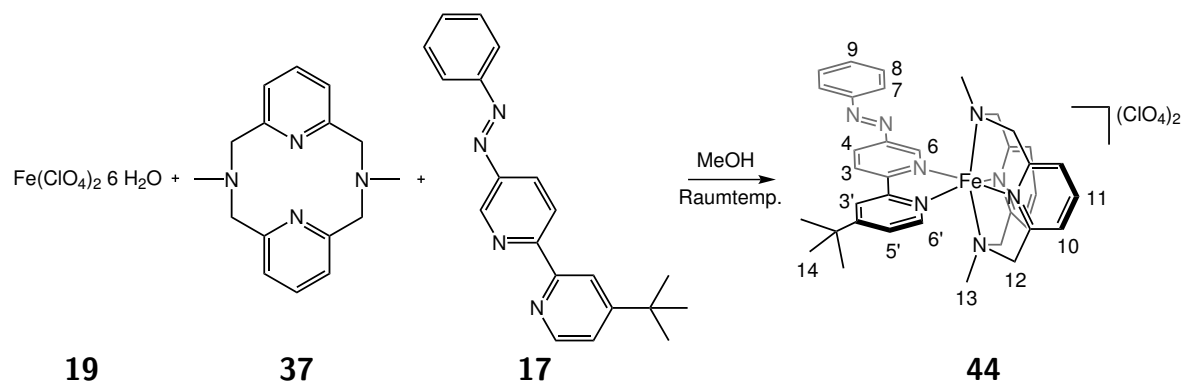
Ausbeute: 60.1 mg (103 μmmol , 46%).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Fe}$)

	C%	H%	N%
berechnet	49.1	4.1	14.3
gemessen	50.3	4.3	15.1

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN) δ = 9.24 (dd, 1H, *H*-3), 9.03 (d, 4J = 1.8 Hz, 1H, *H*-3'), 8.73 (d, 1H, *H*-6), 8.56 (d, 1H, *H*-6'), 8.15 (m, 2H, *H*-7), 8.08 (m, 1H, *H*-4'), 7.99 (dd, 1H, *H*-5), 7.89, 7.87 (t, 2H, *H*-11,11'), 7.70 (m, 3H, *H*-8,9), 7.65 (m, 1H, *H*-5'), 7.45 ($2x$ d, 4H, *H*-10,10'), 4.00, 3.75 ($2x$ d, *H*-12,12'), 1.17 (s, 6H, *H*-13,13') ppm.

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu}$ = 3080 (w, C-H arom. Valenzschw.), 1459, 1436, 1413 (m, C-H Deform.), 1075 (s, C-N-Valenzschw.).

6.11.2 Synthese von^[178]

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 80.0 mg (223 μmol) Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat (**19**) und 59.0 mg (224 μmol) *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (**37**) jeweils in 5 mL Methanol gelöst und zusammengegeben. Dieser Lösung wurden im Anschluss 70.0 mg (223 μmol) 4'-*t*Bu-5-((Phenylazo)-2,2'-bipyridin) (**2**), gelöst in 20 mL warmen Methanol hinzugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene tiefgrüne Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet.

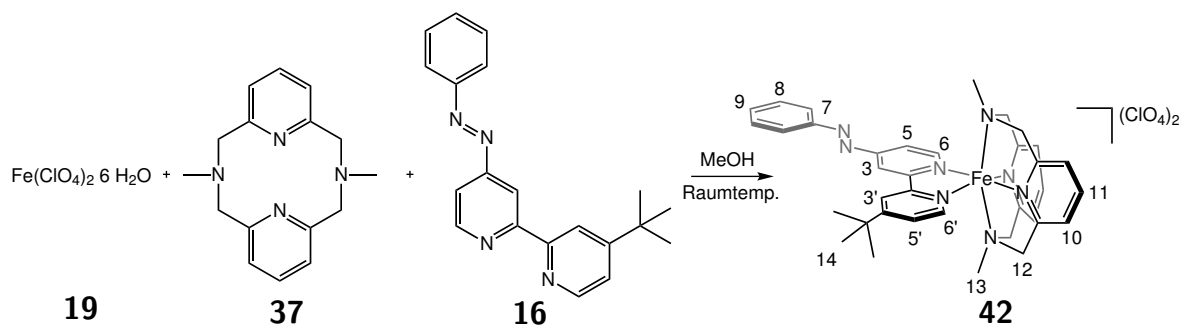
Ausbeute: 85.1 mg (100 μmol , 46%).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Fe}$)

	C%	H%	N%
berechnet	51.5	4.8	13.4
gemessen	51.0	5.1	12.7

¹H-NMR (400 MHz, CD_3CN) δ = 9.12 (d, 1H, *H*-3), 8.90 (d, 1H, *H*-6), 8.79 (d, 1H, *H*-3'), 8.58 (dd, 1H, *H*-4), 8.20 (dd, 1H, *H*-6'), 7.92 (m, 2H, *H*-7) 7.88(m, 2H, *H*-11,11'), 7.66 (dd, 1H, *H*-5'), 7.61 (m, 3H, *H*-8,9), 7.40 (2x d, 4H, *H*-10,10'), 3.94, 3.71 (2x d, 8H, *H*-12,12'), 1.53 (s, 9H, *H*-14), 1.24 (s, 6H, *H*-13) ppm.

IR (ATR) / cm^{-1} : $\tilde{\nu}$ = 3080, 3055 (w, C-H arom. Valenzschw.), 2956, 2923 (w, C-H aliph. Valenzschw.), 1442 (m, C-H Deform.), 1078 (s, C-N-Valenzschw.).

6.11.3 Synthese von ^[178]**[Fe(L-N₄Me₂)(4'-^tBu-4-Phenylazobipyridin)](ClO₄)₂ (42)**

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden wurden 80.0 mg (223 μ mol) Eisen(II)perchlorat-Hexahydrat (**19**) und 59.0 mg (224 μ mol) *N,N'*-Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2,6)pyridinophan (**37**) jeweils in 5 mL Methanol gelöst und zusammengegeben. Dieser Lösung wurde im Anschluss 70.0 mg (223 μ mol) 4'-^tBu-5-((Phenylazo)-2,2'-bipyridin) (**2**), gelöst in 20 mL warmen Methanol hinzugegeben und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Volumen des Reaktionsansatzes wurde auf 10 mL eingengt, mit 20 mL Diethylether versetzt und über Nacht bei -20°C gelagert. Der entstandene tiefblaue Feststoff wurde abfiltriert und *i. Vak.* entfernt.

Ausbeute: 79.0 mg (91.0 μ mol, 42 %).

Elementaranalyse: (C₃₆H₄₀N₈O₈Cl₂Fe)

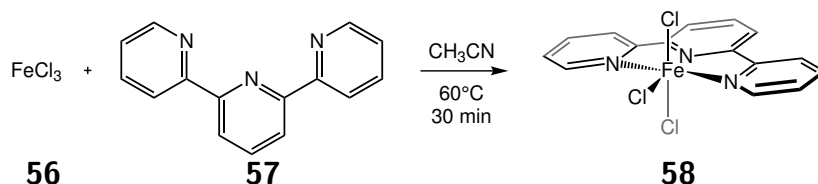
	C%	H%	N%
berechnet	51.5	4.8	13.4
gemessen	51.4	5.2	14.2

¹H-NMR (600 MHz, CD₃CN) δ = 9.35 (d, 1H, *H*-3), 8.98 (d, 1H, *H*-3'), 8.52 (d, 1H, *H*-6), 8.17 (d, 1H, *H*-6'), 8.12 (m, 2H, *H*-7), 7.93 (dd, 1H, *H*-5), 7.88, 7.85 (t, 2H, *H*-11,11'), 7.70 (m, 3H, *H*-8,9), 7.65 (dd, 1H, *H*-5'), 7.39 (2x d, 4H, *H*-10,10'), 3.94, 3.68 (2x d, *H*-12,12'), 1.53 (s, 9H, *H*-14), 1.12 (s, 6H, *H*-13) ppm.

IR (ATR) / cm⁻¹: $\tilde{\nu}$ = 3079, 3065 (w, C-H arom. Valenzschw.), 2957, 2929 (w, C-H aliph. Valenzschw.), 1453 (m, C-H Deform.), 1078 (s, C-N-Valenzschw.).

6.12 Versuche zur Darstellung heteroleptischer [Eisen(II)(tpy)]-Komplexe

6.12.1 Synthese von $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ (**58**)^[193]



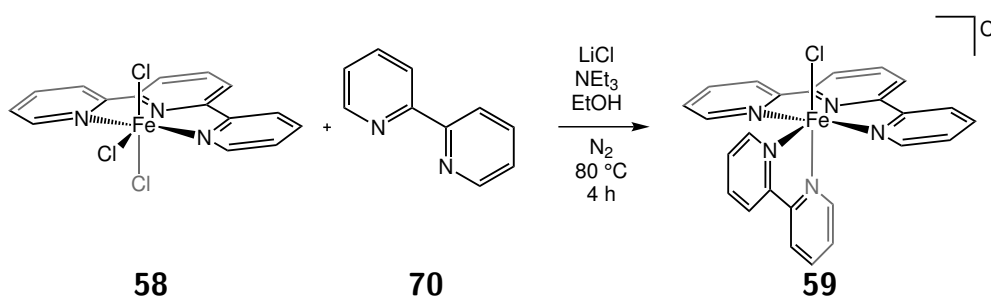
In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 212 mg (1.31 mmol) wasserfreies Eisen(III)chlorid (**56**) in 10 ml CH_3CN gelöst. Dieser Lösung wurden 305 mg (1.31 mmol) 2,2':6',2''-Terpyridin (**57**), gelöst in 15 mL CH_3CN , hinzugegeben und für 30 min auf 60°C erhitzt. Der gelbe Feststoff wurde abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet

Ausbeute: 434 mg (1.10 mmol, 84 %).

Elementaranalyse: ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{Fe}$)

	C%	H%	N%
berechnet	45.5	2.8	14.1
gemessen	46.7	2.9	12.0

6.12.2 Versuch der Darstellung von $[\text{FeCl}(\text{tpy})(\text{bpy})]\text{Cl}$ (**59**) mit NET_3 ^[183]



In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 300 mg ($760 \mu\text{mol}$) $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ (**58**), 119 mg ($760 \mu\text{mol}$) 2,2'-Bipyridin (**70**), 177 mg (4.18 mmol) LiCl 0.15 mL NET_3 in 15 mL Ethanol gelöst und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wurde heiß filtriert und

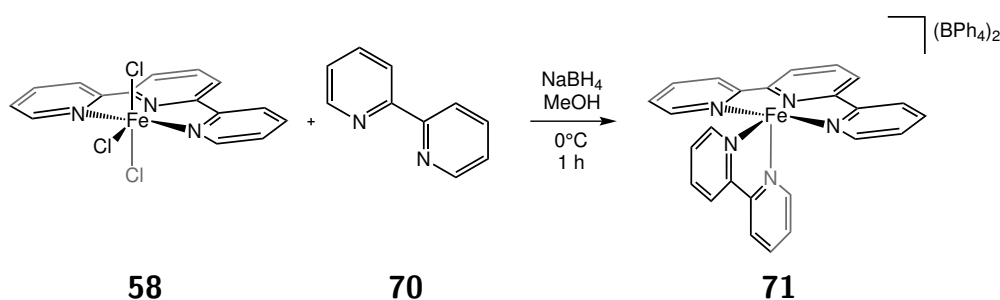
das Reaktionsvolumen der Lösung auf 5 mL reduziert. Im Anschluss wurde die Lösung über Nacht bei -20°C gelagert. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert, zunächst 2 x mit 3 M HCl und dann mit Aceton und Diethylether gewaschen.

Aus der Elementaranalyse geht hervor, dass die Zielverbindung **59** nicht erhalten werden konnte, sondern noch hauptsächlich der Präkursor **58** vorliegt.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{Cl}_2\text{Fe}$)

	C%	H%	N%	Cl ⁻ %
berechnet	58.2	3.7	13.6	13.7
gemessen	48.7	7.4	9.7	21.7
Präkursor	46.7	2.9	11.9	26.0

6.12.3 Versuch der Darstellung von [Fe(tpy)(bpy)](BPh₄)₂ (**71**)



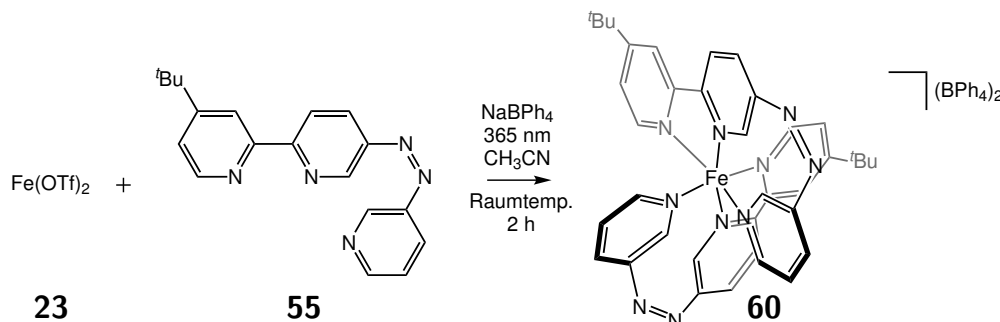
In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 113 mg (290 μmol) $[\text{FeCl}_3(\text{tpy})]$ (**58**) in 15 mL MeOH suspendiert. Bei 0°C wurden der Suspension 45.0 mg (290 μmol) 2,2'-Bipyridin (**70**) und 11.0 mg (290 μmol) NaBH_4 , gelöst in 5 mL MeOH, hinzugegeben und für 1 h gerührt. Daraufhin wurde der Lösung 248 mg (730 μmol) NaBPh_4 hinzugegeben und der erhaltene Feststoff abfiltriert und *i. Vak.* getrocknet.

Aus der Elementaranalyse geht hervor, dass die Zielverbindung **71** nicht erhalten werden konnte.

Elementaranalyse: ($\text{C}_{73}\text{H}_{59}\text{N}_5\text{B}_2\text{Fe}$)

	C%	H%	N%
berechnet	80.9	5.5	6.5
gemessen	77.1	5.2	7.1

6.12.4 Versuch der Darstellung von [Fe(^tBu-azotpy)₂](BPh₄)₂ (**60**)



In einem 100 mL Quarzkolben wurden 72.0 mg (230 μ mol) ^tBu-azoterpy-Ligand (**55**) in 10 mL CH₃CN gelöst und für 3 h mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm bestrahlt. In einem 50 ml Schlenkkolben wurden 40.0 mg (130 μ mol) Eisen(II)triflat (**23**) in 3 ml CH₃CN gelöst und zu der ersten Lsg. hinzugegeben. Die Lösung wurde für weitere 2 h mit 365 nm belichtet. Im Anschluss wurde der Lösung 77.0 mg (230 μ mol) NaBPh₄, gelöst in 10 mL CH₃CN hinzugegeben und 1 h mit 365 nm belichtet. Nach dem Reduzieren des Reaktionsvolumens auf 7 mL wurde die Lösung bei -20°C gelagert. Die Auswertung der Elementaranalyse ergab, dass der erhaltene Feststoff mit NaOTf verunreinigt war, sodass eine Lösung des erhaltenen Feststoffes mit 18-Krone-6 versetzt wurde. Aber dieser Aufreinigungsversuch war nicht erfolgreich. Aus der Elementaranalyse geht hervor, dass die Zielverbindung **60** nicht erhalten werden konnte.

Elementaranalyse: (C₈₆H₇₈N₁₀B₂Fe)

	C%	H%	N%	S%
berechnet	77.7	5.9	10.5	0
gemessen	68.6	8.4	10.1	1.1
Kronenether	54.4	6.6	4.6	2.9

Literaturverzeichnis

- [1] Kahn, O.; Martinez, C. J. *Science* **1998**, *279*(5347), 44–48.
- [2] Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*(20), 2024–2054.
- [3] Rösner, B.; Milek, M.; Witt, A.; Gobaut, B.; Torelli, P.; Fink, R. H.; Khusniyarov, M. M. *Angew. Chem.* **2015**, *127*.
- [4] Holleman, A. F.; Wiberg, N. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; de Gruyter: Berlin, New York, 102. ed., 2007.
- [5] Berg, J.; Tymoczko, J.; Stryer, L. *Biochemie*; Elsevier: Spektrum-Akademischer Verlag: München, 6. ed., 2007.
- [6] Cambi, L.; Szegö, L. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591.
- [7] Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*(8), 1184.
- [8] König, E.; Madeja, K. *Chem. Commun.* **1966**, (3), 61.
- [9] König, E.; Madeja, K.; Watson, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*(5), 1146.
- [10] Mößbauer, R. L. *Naturwissenschaften* **1958**, *45*(22), 538–539.
- [11] Mößbauer, R. L. *Science* **1962**, *137*(3532), 731.
- [12] Gade, L. H. *Koordinationschemie*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1. ed., 1998.
- [13] Sugano, S.; Tanabe, Y.; Kamimura, H. *Pure Appl. Phys.* **1970**, *33*.
- [14] Saito, Y.; Takemoto, J.; Hutchins.B.; Nakamoto, K. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*(9), 2003.
- [15] Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*(6), 419–427.

- [16] Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *93*(6), 567–571.
- [17] König, E. *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*(4), 471.
- [18] Letard, J.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *235*, 221–249.
- [19] Kröber, J.; Audiere, J. P.; Claude, R.; Coddjovi, E.; Kahn, O.; Haasnoot, J. G.; Groliere, F.; Jay, C.; Bousseksou, A.; Linares, J.; Varret, F.; Gonthiervassal, A. *Spin Transitions and Thermal Hystereses in the Molecular-Based Materials [Fe(Htrz)₂(Trz)](Bf₄) and [Fe(Htrz)₃](Bf₄)₂·H₂O (Htrz = 1,2,4-4h-Triazole - Trz = 1,2,4-Triazolato)*, Vol. 6; 1994.
- [20] Weber, B.; Bauer, W.; Obel, J. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2008**, *47*(52), 10098–10101.
- [21] Köppen, H.; Müller, E. W.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Meissner, E.; Gütlich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *91*(5), 348–352.
- [22] Bonnet, S.; Siegler, M. A.; Costa, J. S.; Molnar, G.; Bousseksou, A.; Spek, A. L.; Gamez, P.; Reedijk, J. *Chem. Commun.* **2008**, (43), 5619–5621.
- [23] Griffin, M.; Shakespeare, S.; Shepherd, H. J.; Harding, C. J.; Letard, J. F.; Desplanches, C.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Powell, A. K.; Mereacre, V.; Garcia, Y.; Naik, A. D.; Muller-Bunz, H.; Morgan, G. G. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2011**, *50*(4), 896–900.
- [24] Harding, D. J.; Phonsri, W.; Harding, P.; Gass, I. A.; Murray, K. S.; Moubaraki, B.; Cashion, J. D.; Liu, L. J.; Telfer, S. G. *Chem. Commun.* **2013**, *49*(56), 6340–6342.
- [25] Gütlich, P.; Goodwin, H. A. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 2004.
- [26] Ritter, G.; König, E.; Irlner, W.; Goodwin, H. A. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*(2), 224–228.
- [27] Buchen, T.; Gütlich, P.; Goodwin, H. A. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*(20), 4573–4576.
- [28] Buchen, T.; Gütlich, P.; Sugiyarto, K. H.; Goodwin, H. A. *Chem.-a Europ. J.* **1996**, *2*(9), 1134–1138.
- [29] Moliner, N.; Gaspar, A. B.; Munoz, M. C.; Niel, V.; Cano, J.; Real, J. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*(16), 3986–3991.

- [30] Köhler, C. P.; Jakobi, R.; Meissner, E.; Wiehl, L.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Nature of the Phase-Transition in Spin Crossover Compounds*, Vol. 51; 1990.
- [31] Naggert, H.; Rudnik, J.; Kipgen, L.; Bernien, M.; Nickel, F.; Arruda, L.; Kuch, W.; Näther, C.; Tuczek, F. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7870–7877.
- [32] Hauser, A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*(4), 2741–2748.
- [33] König, E.; Madeja, K. *Inorg. Chem.* **1967**, *6*(1), 48.
- [34] Naggert, H.; Bannwarth, A.; Chemnitz, S.; von Hofe, T.; Quandt, E.; Tuczek, F. *Dalton Trans.* **2011**, *40*(24), 6364–6366.
- [35] Takemoto, J. H.; Hutchinson, B. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*(9), 769.
- [36] Takemoto, J. H.; Hutchinson, B. *Inorg. Chem.* **1973**, *12*(3), 705–708.
- [37] Takemoto, J. H.; Streusand, B.; Hutchinson, B. *Spectrochim. Acta A* **1974**, *30*(3), 827–834.
- [38] König, E.; Madeja, K. *Spectrochim. Acta A* **1967**, *23*(1), 45.
- [39] Bousseksou, A.; McGarvey, J. J.; Varret, F.; Real, J. A.; Tuchagues, J. P.; Dennis, A. C.; Boillot, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*(4-5), 409–416.
- [40] Herber, R. H. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*(1), 173–178.
- [41] Figg, D. C.; Herber, R. H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*(11), 2170–2173.
- [42] Gütlich, P. *Chem. in unserer Zeit* **1970**, *4*(5), 133–144.
- [43] Gütlich, P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*(1), 15–43.
- [44] Gütlich, P. *Chem. in unserer Zeit* **1971**, *5*(5), 131–141.
- [45] Rao, K. K.; Cammack, R.; Hall, D. O.; Johnson, C. E. *Biochem. J.* **1971**, *122*(3), 257.
- [46] Frankel, R. B.; Blakemore, R. P.; Wolfe, R. S. *Science* **1979**, *203*(4387), 1355–1356.
- [47] De Souza, P. A.; Bernhardt, B.; Klingelhofer, G.; Gutlich, P. *Hyperfine Interactions* **2003**, *151*(1), 125–130.

- [48] Morris, R. V.; Klingelhöfer, G.; Bernhardt, B.; Schröder, C.; Rodionov, D. S.; de Souza, P. A.; Yen, A.; Gellert, R.; Evlanov, E. N.; Foh, J.; Kankeleit, E.; Gütlich, P.; Ming, D. W.; Renz, F.; Wdowiak, T.; Squyres, S. W.; Arvidson, R. E. *Science* **2004**, *305*(5685), 833–836.
- [49] Klingelhöfer, G.; Morris, R. V.; Bernhardt, B.; Schröder, C.; Rodionov, D. S.; de Souza, P. A.; Yen, A.; Gellert, R.; Evlanov, E. N.; Zubkov, B.; Foh, J.; Bonnes, U.; Kankeleit, E.; Gütlich, P.; Ming, D. W.; Renz, F.; Wdowiak, T.; Squyres, S. W.; Arvidson, R. E. *Science* **2004**, *306*(5702), 1740–1745.
- [50] Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* **1959**, (Jun), 2003–2005.
- [51] Naklicki, M. L.; White, C. A.; Plante, L. L.; Evans, C. E. B.; Crutchley, R. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*(8), 1880–1885.
- [52] Bain, G. A.; Berry, J. F. *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*(4), 532–536.
- [53] Dürr, H. *Angew. Chemie* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [54] Merino, E. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*(7), 3835–3853.
- [55] Brown, E. V.; Granneman, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*(3), 621–627.
- [56] Hartley, G. *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [57] Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*(5), 1809–1825.
- [58] Forber, C. L.; Kelusky, E. C.; Bunce, N. J.; Zerner, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*(21), 5884–5890.
- [59] Cusati, T.; Granucci, G.; Persico, M.; Spighi, G. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*(19), 194312.
- [60] Conti, I.; Garavelli, M.; Orlandi, G. *J. Amer. Chem. Soc.* **2008**, *130*(15), 5216–5230.
- [61] Ootani, Y.; Satoh, K.; Nakayama, A.; Noro, T.; Taketsugu, T. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*(19).
- [62] Bandara, H. M. D.; Friss, T. R.; Enriquez, M. M.; Isley, W.; Incarvito, C.; Frank, H. A.; Gascon, J.; Burdette, S. C. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*(14), 4817–4827.
- [63] Magee, J.; Shand, W.; Eyring, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 677–688.

- [64] Curtin, D. Y.; Grubbs, E. J.; Mccarty, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*(12), 2775.
- [65] Kinbara, K.; Aida, T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*(4), 1377–1400.
- [66] Muraoka, T.; Kinbara, K.; Aida, T. *Nature* **2006**, *440*(7083), 512–515.
- [67] Ikeda, T.; Tsutsumi, O. *Science* **1995**, *268*(5219), 1873–1875.
- [68] Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J. I.; Yu, Y. L.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(27), 4986–4988.
- [69] Volgraf, M.; Gorostiza, P.; Szobota, S.; Helix, M. R.; Isacoff, E. Y.; Trauner, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*(2), 260–261.
- [70] Banghart, M. R.; Mourrot, A.; Fortin, D. L.; Yao, J. Z.; Kramer, R. H.; Trauner, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*(48), 9097–9101.
- [71] Venkataramani, S.; Jana, U.; Dommaschk, M.; Sönnichsen, F. D.; Tucek, F.; Herges, R. *Science* **2011**, *331*(6016), 445–448.
- [72] Dommaschk, M.; Peters, M.; Gutzeit, F.; Schütt, C.; Näther, C.; Sönnichsen, F.; Tiwari, S.; Riedel, C.; Boretius, S.; Herges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7552–7555.
- [73] Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*(3), 415–436.
- [74] Rodier, J. M.; Myers, A. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*(23), 10791–10795.
- [75] Minkin, V. I. *Chem. Rev.* **2004**, *104*(5), 2751–2776.
- [76] Frolova, L. A.; Troshin, P. A.; Susarova, D. K.; Kulikov, A. V.; Sanina, N. A.; Aldoshin, S. M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*(28), 6130–6132.
- [77] Kopelman, R. A.; Snyder, S. M.; Frank, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(45), 13684–13685.
- [78] Paquette, M. M.; Patrick, B. O.; Frank, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(26), 10081–10093.
- [79] Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*(5), 1685–1716.
- [80] Irie, M.; Kobatake, S.; Horichi, M. *Science* **2001**, *291*(5509), 1769–1772.

- [81] Irie, M.; Fukaminato, T.; Sasaki, T.; Tamai, N.; Kawai, T. *Nature* **2002**, *420*(6917), 759–760.
- [82] Raymo, F. M.; Tomasulo, M. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*(4), 327–336.
- [83] Tian, H.; Wang, S. *Chem. Commun.* **2007**, (8), 781–792.
- [84] Kobatake, S.; Takami, S.; Muto, H.; Ishikawa, T.; Irie, M. *Nature* **2007**, *446*(7137), 778–781.
- [85] Zhang, J. J.; Zou, Q.; Tian, H. *Adv. Mater.* **2013**, *25*(3), 378–399.
- [86] Milek, M.; Heinemann, F. W.; Khusniyarov, M. M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*(19), 11585–11592.
- [87] Decurtins, S.; Gütllich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*(1), 1–4.
- [88] Boillot, M. L.; Zarembowitch, J.; Sour, A. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 261–276.
- [89] Gopakumar, T. G.; Matino, F.; Naggert, H.; Bannwarth, A.; Tucek, F.; Berndt, R. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2012**, *51*(25), 6262–6266.
- [90] Sanchez Costa, J.; Guionneau, P.; Letard, J. *J. Phys.* **2005**, *21*, 67–72.
- [91] Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*(10), 2273–2279.
- [92] Boillot, M. L.; Roux, C.; Audiere, J. P.; Dausse, A.; Zarembowitch, J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*(13), 3975–3980.
- [93] Boillot, M. L.; Pillet, S.; Tissot, A.; Riviere, E.; Claiser, N.; Lecomte, C. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*(11), 4729–4736.
- [94] Boillot, M. L.; Chantraine, S.; Zarembowitch, J.; Lallemand, J. Y.; Prunet, J. *New J. Chem.* **1999**, *23*(2), 179–183.
- [95] Hasegawa, Y.; Kume, S.; Nishihara, H. *Dalton Trans.* **2009**, (2), 280–284.
- [96] Nihei, M.; Suzuki, Y.; Kimura, N.; Kera, Y.; Oshio, H. *Chem.-a Europ. J.* **2013**, *19*(22), 6946–6949.
- [97] Thies, S.; Bornholdt, C.; Kohler, F.; Sönnichsen, F. D.; Näther, C.; Tucek, F.; Herges, R. *Chem.-a Europ. J.* **2010**, *16*(33), 10074–10083.

- [98] Thies, S.; Sell, H.; Schütt, C.; Bornholdt, C.; Näther, C.; Tucek, F.; Herges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(40), 16243–16250.
- [99] Thies, S.; Sell, H.; Bornholdt, C.; Schütt, C.; Köhler, F.; Tucek, F.; Herges, R. *Chem.-a Europ. J.* **2012**, *18*(51), 16358–16368.
- [100] Dommaschk, M.; Schütt, C.; Venkataramani, S.; Jana, U.; Näther, C.; Sönnichsen, F. D.; Herges, R. *Dalton Trans.* **2014**, *43*(46), 17395–17405.
- [101] Dommaschk, M.; Gutzeit, F.; Boretius, S.; Haag, R.; Herges, R. *Chemical Commun.* **2014**, *50*(83), 12476–12478.
- [102] Bernien, M.; Naggert, H.; Arruda, L. M.; Kipgen, L.; Nickel, F.; Miguel, J.; Hermanns, C. F.; Krüger, A.; Krüger, D.; Schierle, E.; Weschke, E.; Tucek, F.; Kuch, W. *ACS nano* **2015**, *9*(9), 8960–8966.
- [103] Vanko, G.; Renz, F.; Molnar, G.; Neisius, T.; Karpati, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*(28), 5306–5309.
- [104] Collison, D.; Garner, C. D.; McGrath, C. M.; Mosselmans, J. F. W.; Roper, M. D.; Seddon, J. M. W.; Sinn, E.; Young, N. A. *J. of the Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, (22), 4371–4376.
- [105] Gütlich, P.; Enslin, J.; Tucek, F. *Hyperfine Interactions* **1994**, *84*(1-4), 447–469.
- [106] Ludwig, E.; Naggert, H.; Kallane, M.; Rohlf, S.; Kroger, E.; Bannwarth, A.; Quer, A.; Rossnagel, K.; Kipp, L.; Tucek, F. *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2014**, *53*(11), 3019–3023.
- [107] Witt, A.; Heinemann, F. W.; Khusniyarov, M. M. *Chem. Sci.* **2015**, *6*(8), 4599–4609.
- [108] Soyer, H.; Mingotaud, C.; Boillot, M. L.; Delhaes, P. *Langmuir* **1998**, *14*(20), 5890–5895.
- [109] Bodenthin, Y.; Pietsch, U.; Mohwald, H.; Kurth, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(9), 3110–3114.
- [110] Nakamoto, A.; Ono, Y.; Kojima, N.; Matsumura, D.; Yokoyama, T. *Chem. Lett.* **2003**, *32*(5), 476–476.

- [111] Shi, S.; Schmerber, G.; Arabski, J.; Beaufrand, J. B.; Kim, D. J.; Boukari, S.; Bowen, M.; Kemp, N. T.; Viart, N.; Rogez, G.; Beaurepaire, E.; Aubriet, H.; Petersen, J.; Becker, C.; Ruch, D. *Applied Physics Letters* **2009**, *95*(4).
- [112] Molnar, G.; Cobo, S.; Real, J. A.; Carcenac, F.; Daran, E.; Vien, C.; Bousseksou, A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*(16), 2163.
- [113] Cavallini, M.; Bergenti, I.; Milita, S.; Ruani, G.; Salitros, I.; Qu, Z. R.; Chandrasekar, R.; Ruben, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*(45), 8596–8600.
- [114] Bousseksou, A.; Molnar, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*(6), 3313–3335.
- [115] Munoz, M. C.; Real, J. A. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*(17-18), 2068–2093.
- [116] Halcrow, M. A. *Spin-Crossover Materials - Properties and Applications*; Wiley: West Sussex, 1. ed., 2013.
- [117] Kahn, O.; Kröber, J.; Jay, C. *Adv. Mater.* **1992**, *4*(11), 718–728.
- [118] Ohba, M.; Yoneda, K.; Agusti, G.; Munoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*(26), 4767–4771.
- [119] Agusti, G.; Ohtani, R.; Yoneda, K.; Gaspar, A. B.; Ohba, M.; Sanchez-Royo, J. F.; Munoz, M. C.; Kitagawa, S.; Real, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*(47), 8944–8947.
- [120] Southon, P. D.; Liu, L.; Fellows, E. A.; Price, D. J.; Halder, G. J.; Chapman, K. W.; Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Letard, J. F.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(31), 10998–11009.
- [121] Herges, R.; Tuczec, F. *Finanzierungsantrag 2011*, 2. Förderperiode des SFB 677, Teilprojekt A03.
- [122] Whittle, C. P. *J. Heterocyclic Chem.* **1977**, *14*(2), 191–194.
- [123] Chung, C. W. Y.; Toy, P. H. *J. Comb. Chem.* **2007**, *9*(1), 115–120.
- [124] Bannwarth, A., Dissertation, CAU Kiel, **2011**.
- [125] Cheon, K. S.; Cox, R. A.; Keum, S. R.; Buncl, E. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1998**, (5), 1231–1239.

- [126] Stille, J. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*(6), 508–523.
- [127] Renaldo, A. F.; Labadie, J. W.; Stille, J. K. *Org. Synth.* **1989**, *67*, 86–97.
- [128] Brotschi, C.; Mathis, G.; Leumann, C. J. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*(6), 1911–1923.
- [129] Malawko, B. , Bachelorarbeit, CAU Kiel, **2013**.
- [130] Wadman, S. H.; van Leeuwen, Y. M.; Havenith, R. W. A.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2010**, *29*(21), 5635–5645.
- [131] Michel, B. W.; Steffens, L. D.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(21), 8317–8325.
- [132] Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*(7), 2457–2483.
- [133] Amar, A.; Savel, P.; Akdas-Kilig, H.; Katan, C.; Meghezzi, H.; Boucekkine, A.; Malval, J.-P.; Fillaut, J.-L. *Chem. Europ. J.* **2015**, *21*, 1–10.
- [134] King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, (19), 683–684.
- [135] Tyrrell, E.; Brookes, P. *Synthesis* **2003**, (4), 469–483.
- [136] Alfassi, Z. B.; Mosseri, S.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*(4), 1380–1385.
- [137] Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. *Organometallics* **2010**, *29*(9), 2176–2179.
- [138] Real, J. A.; Munoz, M. C.; Faus, J.; Solans, X. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*(14), 3008–3013.
- [139] Boeckmann, J.; Näther, C. *Polyhedron* **2012**, *31*(1), 587–595.
- [140] Purcell, K. F.; Zapata, J. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, (12), 497–499.
- [141] Edwards, M. P.; Hoff, C. D.; Curnutte, B.; Eck, J. S.; Purcell, K. F. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*(17), 2613–2619.
- [142] Purcell, K. F.; Edwards, M. P. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*(17), 2620–2625.
- [143] Wittig, G.; Raff, P. *Ann. Chem.* **1951**, *573*(1), 195–209.

- [144] Murnaghan, K. D.; Carbonera, C.; Toupet, L.; Griffin, M.; Dirtu, M. M.; Desplanches, C.; Garcia, Y.; Collet, E.; Letard, J. F.; Morgan, G. G. *Chem. Europ. J.* **2014**, *20*(19), 5613–5618.
- [145] Kulmaczewski, R.; Shepherd, H. J.; Cespedes, O.; Halcrow, M. A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*(18), 9809–9817.
- [146] Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1. ed., 1978.
- [147] Adler, P.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*(23), 3840–3845.
- [148] Adler, P.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Hyperfine Interactions* **1988**, *42*(1-4), 1035–1038.
- [149] Adler, P.; Hauser, A.; Vef, A.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Hyperfine Interactions* **1989**, *47-8*(1-4), 343–356.
- [150] Adler, P.; Poganiuch, P.; Spiering, H. *Hyperfine Interactions* **1989**, *52*(1), 47–63.
- [151] Grandjean, F.; Long, G. J.; Hutchinson, B. B.; Ohlhausen, L.; Neill, P.; Holcomb, J. D. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*(24), 4406–4414.
- [152] Bannwarth, A.; Schmidt, S. O.; Peters, G.; Sönnichsen, F. D.; Thimm, W.; Herges, R.; Tuczek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, (16), 2776–2783.
- [153] Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Niel, V.; Munoz, M. C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*(1-2), 121–141.
- [154] Ksenofontov, V.; Levchenko, G.; Spiering, H.; Gutlich, P.; Letard, J. F.; Bouhedja, Y.; Kahn, O. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*(6), 545–553.
- [155] Guionneau, P.; Letard, J. F.; Yufit, D. S.; Chasseau, D.; Bravic, G.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Kahn, O. *Journal of Materials Chemistry* **1999**, *9*(4), 985–994.
- [156] Buhks, E.; Navon, G.; Bixon, M.; Jortner, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*(9), 2918–2923.
- [157] Hauser, A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *111*, 275–290.
- [158] Sour, A.; Boillot, M. L.; Riviere, E.; Lesot, P. *Europ. J. Inorg. Chem.* **1999**, (12), 2117–2119.

- [159] Hirose, S.; Hayami, S.; Maeda, Y. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **2000**, *73*(9), 2059–2066.
- [160] Matsumoto, N.; Ohta, S.; Yoshimura, C.; Ohyoshi, A.; Kohata, S.; Okawa, H.; Maeda, Y. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1985**, (12), 2575–2584.
- [161] Jullien, J.; Juhasz, G.; Mialane, P.; Dumas, E.; Mayer, C. R.; Marrot, J.; Riviere, E.; Bominaar, E. L.; Münck, E.; Secheresse, F. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*(17), 6922–6927.
- [162] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(8), 5829–5835.
- [163] Brandenburg, H. , Bachelorarbeit, CAU Kiel, **2011**.
- [164] Friebolin, H. *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*; Wiley: Weinheim, 4. ed., 2006.
- [165] Hauser, A.; Adler, J.; Gütllich, P. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*(6), 468–472.
- [166] Mita, I.; Horie, K.; Hirao, K. *Macromolecules* **1989**, *22*(2), 558–563.
- [167] Novio, F.; Evangelio, E.; Vazquez-Mera, N.; Gonzalez-Monje, P.; Bellido, E.; Mendes, S.; Kehagias, N.; Ruiz-Molina, D. *Scientific Reports* **2013**, *3*(1708), 1.
- [168] Swor, C. D.; Tyler, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*(23-24), 2860–2881.
- [169] Krüger, H. J. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*(19-20), 2450–2459.
- [170] Bottino, F.; Digrazia, M.; Finocchiaro, P.; Fronczek, F. R.; Mamo, A.; Pappalardo, S. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*(15), 3521–3529.
- [171] Alpha, B.; Anklam, E.; Deschenaux, R.; Lehn, J. M.; Pietraskiewicz, M. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*(5), 1042–1052.
- [172] Krüger, H. J. *Chem. Ber.* **1995**, *128*(6), 531–539.
- [173] Koch, W. O.; Krüger, H. J. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1995**, *34*(23-24), 2671–2674.
- [174] Koch, W. O.; Schünemann, V.; Gerdan, M.; Trautwein, A. X.; Krüger, H. J. *Chem. Europ. J.* **1998**, *4*(4), 686–691.
- [175] Koch, W. O.; Schünemann, V.; Gerdan, M.; Trautwein, A. X.; Krüger, H. J. *Chem. Europ. J.* **1998**, *4*(7), 1255–1265.

- [176] Graf, M.; Wolmershäuser, G.; Kelm, H.; Demeschko, S.; Meyer, F.; Krüger, H. J. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2010**, *49*(5), 950–953.
- [177] Schmitz, M.; Seibel, M.; Kelm, H.; Demeshko, S.; Meyer, F.; Krüger, H. J. *Angew. Chem.-Intern. Ed.* **2014**, *53*(23), 5988–5992.
- [178] Graf, M. , Dissertation, TU Kaiserslautern, **2008**.
- [179] Drew, M. G. B.; Harding, C. J.; Mckee, V.; Morgan, G. G.; Nelson, J. J. *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, (10), 1035–1038.
- [180] Klingele, J.; Kaase, D.; Klingele, M. H.; Lach, J.; Demeshko, S. *Dalton Trans.* **2010**, *39*(7), 1689–1691.
- [181] Yutaka, T.; Mori, L.; Kurihara, M.; Tamai, N.; Nishihara, H. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*(20), 6306–6313.
- [182] Benito-Garagorri, D.; Becker, E.; Wiedermann, J.; Lackner, W.; Pollak, M.; Me-reiter, K.; Kisala, J.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25*(8), 1900–1913.
- [183] Takeuchi, K. J.; Thompson, M. S.; Pipes, D. W.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*(13), 1845–1851.
- [184] Hecker, C. R.; Fanwick, P. E.; Mcmillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*(4), 659–666.
- [185] Rilak, A.; Bratsos, I.; Zangrando, E.; Kljun, J.; Turel, I.; Bugarcic, Z. D.; Alessio, E. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*(12), 6113–6126.
- [186] Kaveevivitchai, N.; Zong, R. F.; Tseng, H. W.; Chitta, R.; Thummel, R. P. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*(5), 2930–2939.
- [187] Kaveevivitchai, N.; Kohler, L.; Zong, R. F.; El Ojaimi, M.; Mehta, N.; Thummel, R. P. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*(18), 10615–10622.
- [188] Kohler, L.; Kaveevivitchai, N.; Zong, R.; Thummel, R. P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*(2), 912–921.
- [189] Zhao, J. F.; Chen, L.; Sun, P. J.; Hou, X. Y.; Zhao, X. H.; Li, W. J.; Xie, L. H.; Qian, Y.; Shi, N. E.; Lai, W. Y.; Fan, Q. L.; Huang, W. *Tetrahedron* **2011**, *67*(10), 1977–1982.
- [190] Jiang, L. Q.; Lu, X.; Zhang, H.; Jiang, Y. W.; Ma, D. W. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*(12), 4542–4546.

- [191] Peters, M. V.; Stoll, R. S.; Goddard, R.; Buth, G.; Hecht, S. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*(20), 7840–7845.
- [192] Hanthorn, J. J.; Valgimigli, L.; Pratt, D. A. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*(16), 6908–6916.
- [193] Cotton, S. A.; Franckevicius, V.; Fawcett, J. *Polyhedron* **2002**, *21*(20), 2055–2061.
- [194] Cembran, A.; Bernardi, F.; Garavelli, M.; Gagliardi, L.; Orlandi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(10), 3234–3243.
- [195] Sakamoto, R.; Wu, K.-W.; Matsuoka, R.; Maeda, H.; Nishihara, H. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *x*(xx), x.
- [196] Alam, M. S.; Stocker, M.; Gieb, K.; Muller, P.; Haryono, M.; Student, K.; Grohmann, A. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2010**, *49*(6), 1159–1163.
- [197] DiLullo, A.; Chang, S. H.; Baadji, N.; Clark, K.; Klockner, J. P.; Prosenc, M. H.; Sanvito, S.; Wiesendanger, R.; Hoffmann, G.; Hla, S. W. *Nano Lett.* **2012**, *12*(6), 3174–3179.
- [198] Jacob, H.; Kathirvel, K.; Petersen, F.; Strunskus, T.; Bannwarth, A.; Meyer, S.; Tuzcek, F. *Langmuir* **2013**, *29*(27), 8534–8543.
- [199] Kuck, S.; Chang, S. H.; Klockner, J. P.; Prosenc, M. H.; Hoffmann, G.; Wiesendanger, R. *ChemPhysChem* **2009**, *10*(12), 2008–2011.
- [200] Agusti, G.; Cobo, S.; Gaspar, A. B.; Molnar, G.; Moussa, N. O.; Szilagyi, P. A.; Palfi, V.; Vieu, C.; Munoz, M. C.; Real, J. A.; Bousseksou, A. *Chem. Mater.* **2008**, *20*(21), 6721–6732.
- [201] Cobo, S.; Molnar, G.; Real, J. A.; Bousseksou, A. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2006**, *45*(35), 5786–5789.
- [202] Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*(4), 1533–1554.
- [203] Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*(4), 1103–1169.
- [204] Kind, H.-J.; Wöll, C. *Chem. in unserer Zeit* **1998**, *32*(6), 294–301.
- [205] Kind, M.; Wöll, C. *Chem. in unserer Zeit* **2008**, *42*, 128–141.

- [206] Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*(3), 733–740.
- [207] Garber, T.; van Wallendael, S.; Rillema, D. P.; Kirk, M.; Hatfield, W. E.; Welch, J. H.; Singh, P. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*(15), 2863–2868.
- [208] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*(7), 5648–5652.
- [209] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(2), 785–789.
- [210] McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(10), 5639–5648.
- [211] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*(1), 650–654.
- [212] Dunning, T. H. J.; Hay, P. J. *Modern Theoretical Chemistry*; Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3: Plenum, New York, 1977.
- [213] Chiang, W.; Vanengen, D.; Thompson, M. E. *Polyhedron* **1996**, *15*(14), 2369–2376.
- [214] Karan, S.; Gopakumar, T. G.; Jacob, H.; Meyer, S.; Tuzcek, F.; Berndt, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*(17), 6163–6166.
- [215] Pfeiffer, P.; Hesse, T.; Pfitzner, H.; Scholl, W.; Thielert, H. *J. Prakt. Chem.* **1937**, *149*, 217.
- [216] Oyaizu, K.; Dewi, E. L.; Tsuchida, E. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *321*(1-2), 205–208.
- [217] Reich, B. J. E.; Greenwald, E. E.; Justice, A. K.; Beckstead, B. T.; Reibenspies, J. H.; North, S. W.; Miller, S. A. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*(21), 8409–8416.
- [218] Weber, B.; Jäger, E. G. *Europ. J. Inorg. Chem.* **2009**, (4), 465–477.
- [219] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*(11), 2004.
- [220] Krawicz, A.; Palazzo, J.; Wang, G. C.; Dinolfo, P. H. *Rsc Adv.* **2012**, *2*(19), 7513–7522.
- [221] Ladomenou, K.; Nikolaou, V.; Charalambidis, G.; Coutsolelos, A. G. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 1.

- [222] Baisch, B.; Raffa, D.; Jung, U.; Magnussen, O. M.; Nicolas, C.; Lacour, J.; Kubitschke, J.; Herges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*(2), 442.
- [223] Kuhn, S.; Baisch, B.; Jung, U.; Johannsen, T.; Kubitschke, J.; Herges, R.; Magnussen, O. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*(17), 4481–4487.
- [224] Jacob, H.; Ulrich, S.; Jung, U.; Lemke, S.; Rusch, T.; Schütt, C.; Petersen, F.; Strunskus, T.; Magnussen, O.; Herges, R.; Tuzcek, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*(41), 22643–22650.
- [225] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, .; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. **2009**, (Gaussian Inc. Wallingford CT).
- [226] Bornholdt, C. , Dissertation, CAU Kiel, **2008**.
- [227] Wadman, S. H.; van Leeuwen, Y. M.; Havenith, R. W. A.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* **2010**, *29*(21), 5635–5645.
- [228] Michel, B. W.; Steffens, L. D.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(21), 8317–8325.
- [229] Thies, S.; Sell, H.; Schütt, C.; Bornholdt, C.; Näther, C.; Tuzcek, F.; Herges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*(40), 16243–16250.

A Experimentelle Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten der *cis*-Phenylazobipyridine

Im folgenden Kapitel wird zunächst die graphische Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten der synthetisierten *cis*-Phenylazobipyridin-Liganden mittels der UV/Vis-Spektroskopie vorgestellt.

Dazu wurden Lösungen des jeweiligen Liganden für 15 Minuten mit Licht einer Wellenlänge von 365 nm belichtet, um das Molekül in die *cis*-Konfiguration zu überführen. Im Anschluss wurde in bestimmten Zeitabständen erneut ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. A.0.1, links) und nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung die thermische Halbwertszeit des jeweiligen *cis*-Phenylazobipyridins bestimmt:

Durch die Annahme, dass die Geschwindigkeit der Rückisomerisierung in die *trans*-Konfiguration nur von der Konzentration des *cis*-Isomer bestimmt wird, kann die Abnahme der Konzentration des *cis*-Isomers durch Gleichung A.1 beschrieben werden:

$$[cis]_t = [cis]_{t=0} \cdot e^{-k \cdot t} \quad (\text{A.1})$$

$[cis]_t$ = Konzentration an *cis*-Isomer zum Zeitpunkt t

$[cis]_{t=0}$ = Anfangskonzentration an *cis*-Isomer

k = Ratenkonstante für die Rückisomerisierung

t = Zeit

Die Konzentration des *cis*-Isomers zum Zeitpunkt kann durch Gleichung A.2 ermittelt werden:

$$[cis]_t = c_0 - [trans]_t \quad (\text{A.2})$$

c_0 = Gesamtkonzentration

$[trans]_t$ = Konzentration an *trans*-Isomer zum Zeitpunkt t

Nach dem Einsetzen von Gleichung A.2 in Gleichung A.1 und anschließendem Umformen nach k wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Ratenkonstante und den Konzentrationsverhältnissen der beiden Isomere erhalten (s. Glg. A.3):

$$\ln \left(\frac{[cis]_t}{[cis]_{t=0}} \right) = \ln \left(\frac{c_0 - [trans]_t}{[cis]_{t=0}} \right) = -k \cdot t \quad (\text{A.3})$$

Unter Berücksichtigung des Lambert-Beer'schen Gesetzes (Glg. A.4)

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (\text{A.4})$$

A = Absorption

ε = Extinktionskoeffizient

c = Konzentration

d = Schichtdicke

und anschließender Vereinfachung kann die Ratenkonstante k durch folgende Gleichung A.5 erhalten werden:

$$\ln \left(\frac{A_{trans} - A_t}{A_{cis}} \right) = -k \cdot t \quad (\text{A.5})$$

A_{trans} = Absorption bei λ_{max} des π - π^* -Übergangs im Ausgangszustand

A_t = Absorption bei λ_{max} des π - π^* -Übergangs zum Zeitpunkt t

A_t = Absorption bei λ_{max} des π - π^* -Übergangs zum nach der Belichtung mit 365 nm

Die Auftragung von $\ln \left(\frac{[cis]_t}{[cis]_{t=0}} \right)$ gegen die Zeit t ergibt eine Gerade mit negativer Steigung, die die Ratenkonstante k ausdrückt. Durch diese graphische Bestimmung von k kann über Gleichung A.6 die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ des jeweiligen *cis*-Isomers ermittelt werden:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{A.6})$$

Die thermische Relaxation des π - π^* -Übergangs des 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridins (**16**) ist in Abb. A.0.1 auf der linken Seite gezeigt. Die schwarze Kurve zeigt den unbelichteten Ausgangszustand. Nach einer 15-minütigen Belichtung wird das rote UV/Vis-Spektrum erhalten. Daraufhin wurden unter Lichtausschluss zwischen den Messungen in bestimmten Zeitintervallen UV/Vis-Spektren aufgenommen, um ausreichend Punkte für die lineare Regression zu erhalten (Abb. A.0.1, rechts).

Der aus der linearen Regression ermittelte Wert für die Ratenkonstante k beträgt $3.67 \cdot 10^{-3} \pm 1.24 \cdot 10^{-5} \text{min}^{-1}$.

Über Glg. A.6 wird eine thermische Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ von 188 ± 0.6 Minuten für das 4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridin (**16**) in Acetonitril erhalten.

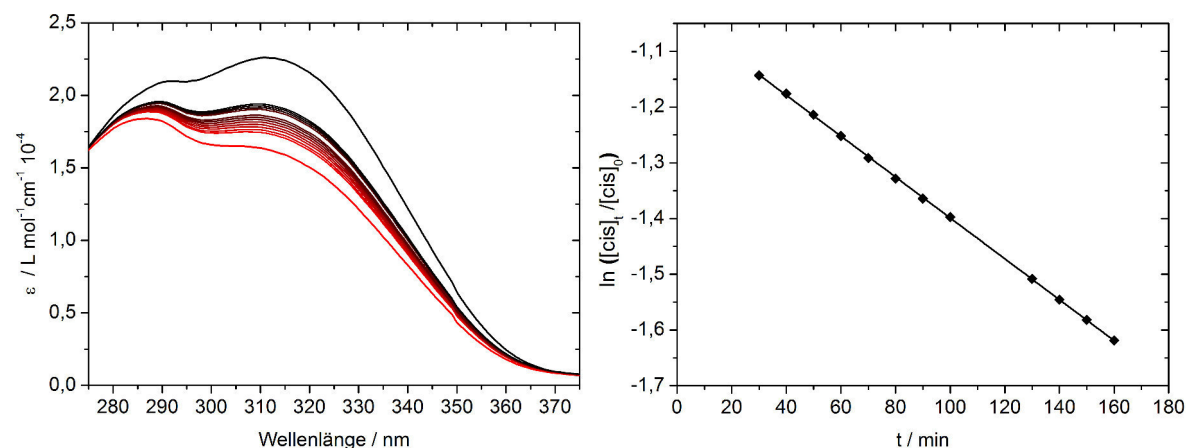


Abbildung A.0.1: Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten des *cis*-4'-*t*Bu-4-Phenylazobipyridins (**16**) in Acetonitril mittels der UV/Vis-Spektroskopie.

In Tab. A.1 sind die thermischen Halbwertszeiten der synthetisierten Phenylazobipyridine aufgeführt.

Tabelle A.1: Experimentell bestimmte Halbwertszeiten $\tau_{(1/2)}$ der Phenylazobipyridinliganden.

Verbindung	$\tau_{(1/2)}/\text{min}$	
	CH ₃ CN	Toluol
4-Phenylazobipyridin (2)	714 ± 11	377 ± 1.8
5-Phenylazobipyridin (1)	2039 ± 28	2003 ± 17
4'- <i>t</i> Bu-4-Phenylazobipyridin (16)	189 ± 0.6	233 ± 0.9
4'- <i>t</i> Bu-5-Phenylazobipyridin (17)	5545 ± 55	3656 ± 29

A Experimentelle Bestimmung der thermischen Halbwertszeiten der
cis-Phenylazobipyridine

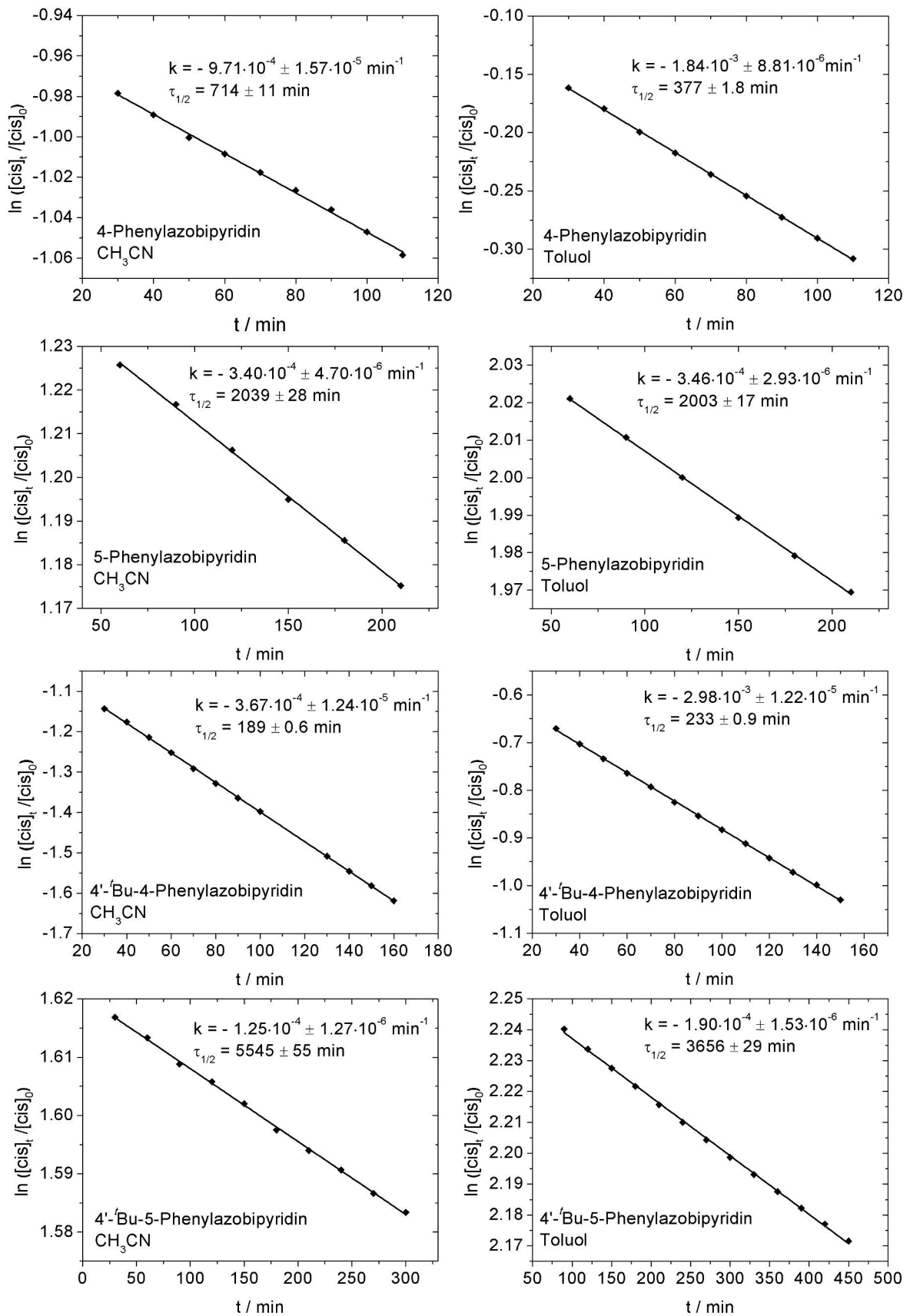


Abbildung A.0.2: Graphische Bestimmung der Ratenkonstante k für die $\frac{1}{2}$...

B Kristallographischer Anhang

B.1 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$ (41)

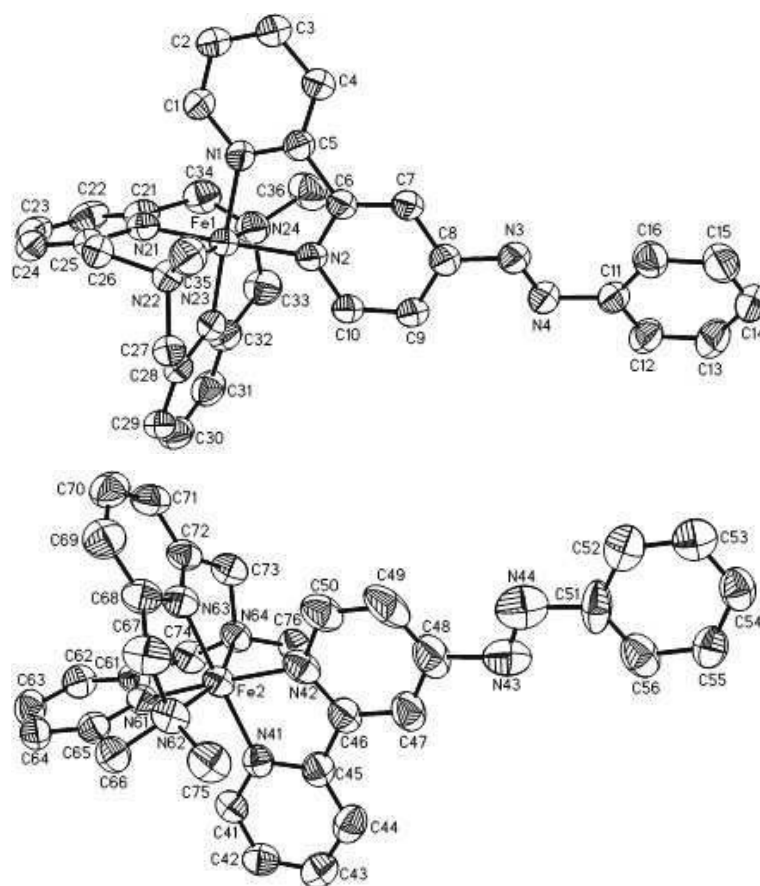


Abbildung B.1.1: Einkristallstruktur von Komplex 41.

Tabelle B.1: Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von Komplex 44.

Fe(1)-N(23)	1.903(3)	Fe(2)-N(61)	1.891(3)
Fe(1)-N(21)	1.917(3)	Fe(2)-N(63)	1.912(3)
Fe(1)-N(1)	1.951(3)	Fe(2)-N(42)	1.936(3)
Fe(1)-N(2)	1.951(3)	Fe(2)-N(41)	1.959(3)
Fe(1)-N(24)	2.064(3)	Fe(2)-N(64)	2.066(3)

Fe(1)-N(22)	2.071(3)	Fe(2)-N(62)	2.066(3)
N(23)-Fe(1)-N(21)	84.65(13)	N(61)-Fe(2)-N(63)	86.14(13)
N(23)-Fe(1)-N(1)	177.26(13)	N(61)-Fe(2)-N(42)	177.09(14)
N(21)-Fe(1)-N(1)	97.83(13)	N(63)-Fe(2)-N(42)	96.74(14)
N(23)-Fe(1)-N(2)	96.08(13)	N(61)-Fe(2)-N(41)	95.19(13)
N(21)-Fe(1)-N(2)	176.82(13)	N(63)-Fe(2)-N(41)	178.65(13)
N(1)-Fe(1)-N(2)	81.50(12)	N(42)-Fe(2)-N(41)	81.93(14)
N(23)-Fe(1)-N(24)	83.10(14)	N(61)-Fe(2)-N(64)	83.50(12)
N(21)-Fe(1)-N(24)	82.83(14)	N(63)-Fe(2)-N(64)	82.94(13)
N(1)-Fe(1)-N(24)	98.33(14)	N(42)-Fe(2)-N(64)	97.25(12)
N(2)-Fe(1)-N(24)	94.17(14)	N(41)-Fe(2)-N(64)	97.45(13)
N(23)-Fe(1)-N(22)	82.81(13)	N(61)-Fe(2)-N(62)	83.04(13)
N(21)-Fe(1)-N(22)	82.83(12)	N(63)-Fe(2)-N(62)	83.28(13)
N(1)-Fe(1)-N(22)	96.31(13)	N(42)-Fe(2)-N(62)	96.84(13)
N(2)-Fe(1)-N(22)	100.33(12)	N(41)-Fe(2)-N(62)	96.62(13)
N(24)-Fe(1)-N(22)	160.73(14)	N(64)-Fe(2)-N(62)	161.32(13)
N(1)-C(1)	1.356(5)	N(41)-C(41)	1.350(5)
N(1)-C(5)	1.363(5)	N(41)-C(45)	1.358(5)
N(2)-C(10)	1.351(5)	N(42)-C(50)	1.356(5)
N(2)-C(6)	1.365(5)	N(42)-C(46)	1.366(6)
N(3)-N(4)	1.251(4)	N(43)-N(44)	1.175(6)
N(3)-C(8)	1.420(5)	N(43)-C(48)	1.532(7)
N(4)-C(11)	1.419(5)	N(44)-C(51)	1.468(6)
C(1)-C(2)	1.373(6)	C(41)-C(42)	1.364(6)
C(2)-C(3)	1.374(6)	C(42)-C(43)	1.363(6)
C(3)-C(4)	1.386(5)	C(43)-C(44)	1.389(7)
C(4)-C(5)	1.377(5)	C(44)-C(45)	1.384(6)
C(5)-C(6)	1.479(5)	C(45)-C(46)	1.468(6)
C(6)-C(7)	1.375(5)	C(46)-C(47)	1.383(6)
C(7)-C(8)	1.391(5)	C(47)-C(48)	1.372(7)
C(8)-C(9)	1.401(6)	C(48)-C(49)	1.383(9)
C(9)-C(10)	1.362(5)	C(49)-C(50)	1.392(7)
C(11)-C(12)	1.382(6)	C(51)-C(52)	1.390(8)
C(11)-C(16)	1.398(6)	C(51)-C(56)	1.409(8)
C(12)-C(13)	1.371(6)	C(52)-C(53)	1.346(7)
C(13)-C(14)	1.380(7)	C(53)-C(54)	1.364(7)
C(14)-C(15)	1.369(7)	C(54)-C(55)	1.384(7)
C(15)-C(16)	1.375(6)	C(55)-C(56)	1.382(6)
N(21)-C(25)	1.343(5)	N(61)-C(65)	1.346(5)
N(21)-C(21)	1.351(5)	N(61)-C(61)	1.351(5)
N(22)-C(35)	1.484(5)	N(62)-C(75)	1.491(5)
N(22)-C(26)	1.498(4)	N(62)-C(66)	1.498(5)
N(22)-C(27)	1.506(5)	N(62)-C(67)	1.508(6)

N(23)-C(32)	1.330(5)	N(63)-C(68)	1.330(5)
N(23)-C(28)	1.347(5)	N(63)-C(72)	1.349(5)
N(24)-C(36)	1.483(6)	N(64)-C(76)	1.482(5)
N(24)-C(33)	1.488(6)	N(64)-C(73)	1.498(5)
N(24)-C(34)	1.508(6)	N(64)-C(74)	1.504(4)
C(21)-C(22)	1.374(6)	C(61)-C(62)	1.374(5)
C(21)-C(34)	1.495(6)	C(61)-C(74)	1.488(6)
C(22)-C(23)	1.383(7)	C(62)-C(63)	1.377(6)
C(23)-C(24)	1.377(6)	C(63)-C(64)	1.400(6)
C(24)-C(25)	1.384(5)	C(64)-C(65)	1.382(5)
C(25)-C(26)	1.488(5)	C(65)-C(66)	1.498(5)
C(27)-C(28)	1.486(6)	C(67)-C(68)	1.498(6)
C(28)-C(29)	1.381(6)	C(68)-C(69)	1.380(6)
C(29)-C(30)	1.375(7)	C(69)-C(70)	1.387(7)
C(30)-C(31)	1.386(7)	C(70)-C(71)	1.378(7)
C(31)-C(32)	1.386(6)	C(71)-C(72)	1.361(6)
C(32)-C(33)	1.495(7)	C(72)-C(73)	1.496(6)
C(1)-N(1)-C(5)	116.6(3)	C(41)-N(41)-C(45)	117.3(3)
C(10)-N(2)-C(6)	116.8(3)	C(50)-N(42)-C(46)	117.7(4)
N(4)-N(3)-C(8)	112.7(3)	N(44)-N(43)-C(48)	105.7(5)
N(3)-N(4)-C(11)	114.5(3)	N(43)-N(44)-C(51)	106.1(5)
N(1)-C(1)-C(2)	122.6(4)	N(41)-C(41)-C(42)	122.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)	120.1(4)	C(43)-C(42)-C(41)	120.6(4)
C(2)-C(3)-C(4)	118.6(4)	C(42)-C(43)-C(44)	117.8(4)
C(5)-C(4)-C(3)	118.8(4)	C(45)-C(44)-C(43)	119.7(4)
N(1)-C(5)-C(4)	123.2(3)	N(41)-C(45)-C(44)	121.8(4)
N(1)-C(5)-C(6)	112.8(3)	N(41)-C(45)-C(46)	113.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)	124.0(3)	C(44)-C(45)-C(46)	125.2(4)
N(2)-C(6)-C(7)	122.5(3)	N(42)-C(46)-C(47)	122.3(4)
N(2)-C(6)-C(5)	113.3(3)	N(42)-C(46)-C(45)	114.0(3)
C(7)-C(6)-C(5)	124.1(3)	C(47)-C(46)-C(45)	123.7(4)
C(6)-C(7)-C(8)	119.5(3)	C(48)-C(47)-C(46)	120.0(5)
C(7)-C(8)-C(9)	118.1(3)	C(47)-C(48)-C(49)	118.0(4)
C(7)-C(8)-N(3)	117.3(3)	C(47)-C(48)-N(43)	112.4(5)
C(9)-C(8)-N(3)	124.6(3)	C(49)-C(48)-N(43)	129.5(5)
C(10)-C(9)-C(8)	118.9(4)	C(48)-C(49)-C(50)	120.7(5)
N(2)-C(10)-C(9)	123.9(4)	N(42)-C(50)-C(49)	121.2(5)
C(12)-C(11)-C(16)	119.6(4)	C(52)-C(51)-C(56)	119.8(4)
C(12)-C(11)-N(4)	116.1(4)	C(52)-C(51)-N(44)	112.2(5)
C(16)-C(11)-N(4)	124.2(4)	C(56)-C(51)-N(44)	128.0(5)
C(13)-C(12)-C(11)	120.0(4)	C(53)-C(52)-C(51)	119.7(5)
C(12)-C(13)-C(14)	120.3(4)	C(52)-C(53)-C(54)	121.1(5)
C(15)-C(14)-C(13)	120.1(4)	C(53)-C(54)-C(55)	121.4(4)
C(14)-C(15)-C(16)	120.5(4)	C(56)-C(55)-C(54)	118.6(5)

C(15)-C(16)-C(11)	119.4(4)	C(55)-C(56)-C(51)	119.4(5)
C(25)-N(21)-C(21)	120.2(3)	C(65)-N(61)-C(61)	121.1(3)
C(35)-N(22)-C(26)	108.5(3)	C(75)-N(62)-C(66)	107.2(3)
C(35)-N(22)-C(27)	107.7(3)	C(75)-N(62)-C(67)	108.0(3)
C(26)-N(22)-C(27)	109.9(3)	C(66)-N(62)-C(67)	111.1(4)
C(32)-N(23)-C(28)	121.0(3)	C(68)-N(63)-C(72)	121.5(4)
C(36)-N(24)-C(33)	108.3(4)	C(76)-N(64)-C(73)	107.8(3)
C(36)-N(24)-C(34)	108.0(4)	C(76)-N(64)-C(74)	107.8(3)
C(33)-N(24)-C(34)	110.1(4)	C(73)-N(64)-C(74)	110.1(3)
N(21)-C(21)-C(22)	121.3(4)	N(61)-C(61)-C(62)	120.5(4)
N(21)-C(21)-C(34)	111.3(4)	N(61)-C(61)-C(74)	113.2(3)
C(22)-C(21)-C(34)	127.3(4)	C(62)-C(61)-C(74)	126.2(3)
C(21)-C(22)-C(23)	118.5(4)	C(61)-C(62)-C(63)	119.4(4)
C(24)-C(23)-C(22)	120.4(4)	C(62)-C(63)-C(64)	119.8(4)
C(23)-C(24)-C(25)	118.7(4)	C(65)-C(64)-C(63)	118.5(4)
N(21)-C(25)-C(24)	120.9(4)	N(61)-C(65)-C(64)	120.7(3)
N(21)-C(25)-C(26)	111.9(3)	N(61)-C(65)-C(66)	112.5(3)
C(24)-C(25)-C(26)	127.1(4)	C(64)-C(65)-C(66)	126.7(4)
C(25)-C(26)-N(22)	111.7(3)	C(65)-C(66)-N(62)	110.7(3)
C(28)-C(27)-N(22)	110.7(3)	C(68)-C(67)-N(62)	110.9(3)
N(23)-C(28)-C(29)	120.4(4)	N(63)-C(68)-C(69)	120.0(4)
N(23)-C(28)-C(27)	112.7(3)	N(63)-C(68)-C(67)	113.8(4)
C(29)-C(28)-C(27)	126.8(4)	C(69)-C(68)-C(67)	126.0(4)
C(30)-C(29)-C(28)	119.5(4)	C(68)-C(69)-C(70)	119.1(5)
C(29)-C(30)-C(31)	119.4(4)	C(71)-C(70)-C(69)	119.4(4)
C(30)-C(31)-C(32)	118.9(4)	C(72)-C(71)-C(70)	119.4(4)
N(23)-C(32)-C(31)	120.9(4)	N(63)-C(72)-C(71)	120.5(4)
N(23)-C(32)-C(33)	112.8(4)	N(63)-C(72)-C(73)	112.7(3)
C(31)-C(32)-C(33)	126.1(4)	C(71)-C(72)-C(73)	126.6(4)
N(24)-C(33)-C(32)	111.4(4)	C(72)-C(73)-N(64)	111.1(3)
C(21)-C(34)-N(24)	111.1(3)	C(61)-C(74)-N(64)	111.3(3)
Cl(1)-O(2)	1.423(3)	Cl(1)-O(3)	1.426(3)
Cl(1)-O(4)	1.425(3)	Cl(1)-O(1)	1.434(3)
O(2)-Cl(1)-O(4)	109.2(2)	O(2)-Cl(1)-O(1)	109.3(2)
O(2)-Cl(1)-O(3)	109.6(2)	O(4)-Cl(1)-O(1)	109.0(2)
O(4)-Cl(1)-O(3)	109.2(2)	O(3)-Cl(1)-O(1)	110.5(2)
Cl(11)-O(14)	1.408(3)	Cl(11)-O(12)	1.445(3)
Cl(11)-O(11)	1.438(4)	Cl(11)-O(13)	1.447(4)
O(14)-Cl(11)-O(11)	108.5(2)	O(14)-Cl(11)-O(13)	111.3(2)
O(14)-Cl(11)-O(12)	111.3(2)	O(11)-Cl(11)-O(13)	106.1(2)
O(11)-Cl(11)-O(12)	109.2(2)	O(12)-Cl(11)-O(13)	110.4(2)

Cl(21)-O(24)	1.423(3)	Cl(21)-O(21)	1.431(3)
Cl(21)-O(23)	1.431(3)	Cl(21)-O(22)	1.439(3)
O(24)-Cl(21)-O(23)	110.2(2)	O(24)-Cl(21)-O(22)	109.3(2)
O(24)-Cl(21)-O(21)	109.7(2)	O(23)-Cl(21)-O(22)	109.16(19)
O(23)-Cl(21)-O(21)	109.3(2)	O(21)-Cl(21)-O(22)	109.2(2)
Cl(31)-O(33B)	1.210(19)	Cl(31)-O(33A)	1.436(11)
Cl(31)-O(32A)	1.361(13)	Cl(31)-O(34A)	1.476(12)
Cl(31)-O(32)	1.387(12)	Cl(31)-O(32B)	1.479(19)
Cl(31)-O(34)	1.389(12)	Cl(31)-O(33)	1.491(8)
Cl(31)-O(31)	1.393(4)	Cl(31)-O(34B)	1.566(15)
O(32)-Cl(31)-O(34)	111.5(11)	O(33A)-Cl(31)-O(34A)	99.6(10)
O(33B)-Cl(31)-O(31)	127.9(14)	O(33B)-Cl(31)-O(32B)	114.8(14)
O(32A)-Cl(31)-O(31)	115.1(8)	O(31)-Cl(31)-O(32B)	102.9(10)
O(32)-Cl(31)-O(31)	118.5(8)	O(32)-Cl(31)-O(33)	107.4(9)
O(34)-Cl(31)-O(31)	111.0(10)	O(34)-Cl(31)-O(33)	104.2(12)
O(32A)-Cl(31)-O(33A)	113.1(9)	O(31)-Cl(31)-O(33)	102.8(4)
O(31)-Cl(31)-O(33A)	112.9(6)	O(33B)-Cl(31)-O(34B)	109.0(15)
O(32A)-Cl(31)-O(34A)	109.3(11)	O(31)-Cl(31)-O(34B)	97.0(9)
O(31)-Cl(31)-O(34A)	105.3(5)	O(32B)-Cl(31)-O(34B)	100.8(15)

Tabelle B.2: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe(1)	6458(1)	3102(1)	7352(1)	43(1)
N(1)	6801(3)	2845(2)	6483(2)	46(1)
N(2)	6146(3)	4241(2)	6814(2)	48(1)
N(3)	6000(3)	6610(2)	5461(2)	48(1)
N(4)	6244(3)	7225(2)	5685(2)	49(1)
C(1)	7153(4)	2077(2)	6349(2)	50(1)
C(2)	7325(4)	1954(3)	5718(2)	57(1)
C(3)	7123(4)	2620(3)	5192(2)	57(1)
C(4)	6780(4)	3415(2)	5312(2)	50(1)
C(5)	6612(3)	3501(2)	5955(2)	45(1)
C(6)	6277(3)	4317(2)	6147(2)	45(1)
C(7)	6181(3)	5087(2)	5706(2)	46(1)
C(8)	6039(3)	5829(2)	5938(2)	46(1)
C(9)	5916(4)	5756(2)	6622(2)	52(1)
C(10)	5941(4)	4967(2)	7029(2)	51(1)
C(11)	6215(3)	8019(2)	5224(2)	47(1)
C(12)	6567(4)	8705(2)	5441(2)	57(1)
C(13)	6571(5)	9495(3)	5026(3)	67(1)

C(14)	6207(5)	9613(3)	4395(2)	66(1)
C(15)	5850(4)	8938(3)	4177(2)	62(1)
C(16)	5852(4)	8138(3)	4583(2)	53(1)
N(21)	6865(3)	1992(2)	7870(2)	47(1)
N(22)	4618(3)	2688(2)	7532(2)	45(1)
N(23)	6070(3)	3397(2)	8181(2)	47(1)
N(24)	8299(3)	3314(2)	7501(2)	59(1)
C(21)	8037(4)	1817(3)	8091(2)	54(1)
C(22)	8287(4)	1112(3)	8579(2)	63(1)
C(23)	7307(5)	580(3)	8844(2)	62(1)
C(24)	6110(4)	760(2)	8623(2)	54(1)
C(25)	5915(4)	1474(2)	8126(2)	47(1)
C(26)	4731(4)	1745(2)	7786(2)	49(1)
C(27)	3963(4)	3100(2)	8060(2)	51(1)
C(28)	4899(4)	3262(2)	8496(2)	47(1)
C(29)	4654(4)	3330(2)	9144(2)	57(1)
C(30)	5612(5)	3547(3)	9463(2)	69(1)
C(31)	6812(5)	3681(3)	9133(2)	65(1)
C(32)	7011(4)	3598(2)	8485(2)	55(1)
C(33)	8208(4)	3779(3)	8040(3)	67(1)
C(34)	8960(4)	2452(3)	7719(2)	63(1)
C(35)	3812(4)	2879(3)	6969(2)	55(1)
C(36)	9083(4)	3800(4)	6928(3)	76(1)
Fe(2)	8186(1)	2041(1)	1867(1)	42(1)
N(41)	9324(3)	2341(2)	2452(2)	46(1)
N(42)	8469(3)	920(2)	2421(2)	53(1)
N(43)	9260(4)	-1352(3)	3900(2)	73(1)
N(44)	8810(4)	-1942(3)	3792(3)	85(1)
C(41)	9763(4)	3113(2)	2415(2)	49(1)
C(42)	10619(4)	3249(3)	2821(2)	56(1)
C(43)	11085(4)	2595(3)	3287(2)	63(1)
C(44)	10617(4)	1799(3)	3350(2)	63(1)
C(45)	9750(4)	1688(2)	2927(2)	52(1)
C(46)	9236(4)	874(2)	2917(2)	53(1)
C(47)	9496(4)	123(3)	3366(3)	65(1)
C(48)	8981(4)	-611(3)	3320(3)	75(2)
C(49)	8241(5)	-576(3)	2805(3)	82(2)
C(50)	7987(4)	190(3)	2364(3)	67(1)
C(51)	9043(4)	-2652(3)	4354(2)	71(1)
C(52)	8595(4)	-3405(3)	4279(2)	66(1)
C(53)	8755(4)	-4121(3)	4746(2)	65(1)
C(54)	9351(4)	-4121(3)	5295(2)	59(1)
C(55)	9815(4)	-3387(3)	5391(2)	60(1)
C(56)	9648(4)	-2641(3)	4922(3)	70(1)

N(61)	7974(3)	3155(2)	1348(2)	43(1)
N(62)	9572(3)	1916(2)	1119(2)	51(1)
N(63)	7084(3)	1721(2)	1305(2)	49(1)
N(64)	6481(3)	2354(2)	2355(2)	47(1)
C(61)	6937(3)	3644(2)	1488(2)	47(1)
C(62)	6640(4)	4398(2)	1061(2)	56(1)
C(63)	7428(4)	4665(3)	495(2)	60(1)
C(64)	8520(4)	4168(3)	360(2)	55(1)
C(65)	8758(4)	3404(2)	798(2)	47(1)
C(66)	9887(4)	2797(3)	755(2)	53(1)
C(67)	9006(4)	1451(3)	679(3)	69(1)
C(68)	7581(4)	1563(3)	733(2)	57(1)
C(69)	6790(5)	1449(3)	277(3)	70(1)
C(70)	5479(5)	1510(3)	423(3)	67(1)
C(71)	4994(4)	1677(3)	1019(3)	61(1)
C(72)	5811(4)	1785(2)	1453(2)	51(1)
C(73)	5460(4)	1916(3)	2134(2)	54(1)
C(74)	6257(4)	3301(2)	2145(2)	51(1)
C(75)	10793(4)	1454(3)	1323(3)	63(1)
C(76)	6394(4)	2122(3)	3086(2)	56(1)
Cl(1)	7172(1)	6076(1)	8678(1)	51(1)
O(1)	8346(3)	5628(2)	8870(2)	72(1)
O(2)	7377(3)	6957(2)	8455(2)	74(1)
O(3)	6218(3)	5949(3)	9221(2)	81(1)
O(4)	6750(3)	5767(2)	8155(2)	78(1)
Cl(11)	6937(1)	9761(1)	7131(1)	55(1)
O(11)	7793(3)	10257(2)	7360(2)	74(1)
O(12)	5642(3)	10084(2)	7249(2)	69(1)
O(13)	7284(4)	9864(2)	6431(2)	83(1)
O(14)	7108(3)	8908(2)	7470(2)	88(1)
Cl(21)	2422(1)	5371(1)	6603(1)	50(1)
O(21)	2858(3)	5071(2)	7247(2)	71(1)
O(22)	3172(3)	4949(2)	6148(2)	67(1)
O(23)	2573(3)	6266(2)	6394(2)	64(1)
O(24)	1117(3)	5193(2)	6620(2)	75(1)
Cl(31)	1974(1)	1130(1)	9270(1)	64(1)
O(31)	1132(4)	576(3)	9681(2)	103(1)
O(32)	1505(17)	1724(10)	8746(8)	86(5)
O(33)	2906(15)	545(6)	8987(8)	95(4)
O(34)	2700(20)	1502(14)	9635(10)	135(7)
O(32A)	1703(15)	1373(15)	8629(7)	74(5)
O(33A)	3288(10)	857(13)	9342(7)	81(4)
O(34A)	1910(17)	1884(9)	9555(8)	90(4)
O(32B)	1960(30)	900(20)	8626(13)	107(9)

O(33B)	3000(20)	1318(18)	9386(13)	91(7)
O(34B)	1040(20)	1939(11)	9174(16)	120(8)

Tabelle B.3: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der anisotrope Auslenkungsfaktor-exponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*2U^{11} + \dots + 2hka * b * U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	48(1)	40(1)	42(1)	-12(1)	5(1)	-5(1)
N(1)	49(2)	38(2)	51(2)	-11(1)	8(1)	-6(1)
N(2)	55(2)	44(2)	48(2)	-18(1)	9(1)	-8(1)
N(3)	51(2)	42(2)	50(2)	-14(1)	3(1)	-5(1)
N(4)	53(2)	41(2)	53(2)	-10(1)	1(1)	-2(1)
C(1)	55(2)	41(2)	54(2)	-13(2)	6(2)	-3(2)
C(2)	72(3)	48(2)	53(2)	-22(2)	11(2)	-5(2)
C(3)	70(2)	48(2)	53(2)	-19(2)	7(2)	-6(2)
C(4)	58(2)	48(2)	45(2)	-13(2)	8(2)	-6(2)
C(5)	45(2)	42(2)	50(2)	-14(2)	6(2)	-7(1)
C(6)	49(2)	43(2)	43(2)	-13(2)	7(2)	-8(1)
C(7)	49(2)	44(2)	44(2)	-14(2)	7(2)	-6(1)
C(8)	47(2)	43(2)	48(2)	-11(2)	3(2)	-5(1)
C(9)	62(2)	43(2)	51(2)	-17(2)	10(2)	-2(2)
C(10)	59(2)	45(2)	49(2)	-18(2)	11(2)	-6(2)
C(11)	47(2)	41(2)	51(2)	-11(2)	1(2)	1(1)
C(12)	70(2)	43(2)	61(2)	-16(2)	-7(2)	0(2)
C(13)	86(3)	42(2)	76(3)	-15(2)	-7(2)	-3(2)
C(14)	77(3)	45(2)	68(3)	-3(2)	6(2)	7(2)
C(15)	64(2)	64(3)	54(2)	-5(2)	-2(2)	-1(2)
C(16)	56(2)	52(2)	52(2)	-10(2)	-3(2)	-6(2)
N(21)	49(2)	49(2)	46(2)	-18(1)	0(1)	1(1)
N(22)	51(2)	38(2)	45(2)	-9(1)	2(1)	-1(1)
N(23)	56(2)	38(2)	47(2)	-10(1)	0(1)	-3(1)
N(24)	52(2)	62(2)	65(2)	-22(2)	6(2)	-14(2)
C(21)	53(2)	57(2)	56(2)	-25(2)	-4(2)	4(2)
C(22)	65(3)	62(3)	66(3)	-27(2)	-19(2)	21(2)
C(23)	83(3)	49(2)	56(2)	-18(2)	-11(2)	13(2)
C(24)	74(3)	40(2)	48(2)	-11(2)	2(2)	2(2)
C(25)	56(2)	38(2)	45(2)	-14(2)	6(2)	1(2)
C(26)	54(2)	40(2)	51(2)	-11(2)	2(2)	-5(2)
C(27)	53(2)	43(2)	52(2)	-9(2)	8(2)	3(2)
C(28)	60(2)	34(2)	45(2)	-9(1)	4(2)	4(2)
C(29)	73(3)	45(2)	47(2)	-10(2)	13(2)	6(2)
C(30)	109(4)	53(2)	45(2)	-16(2)	-2(2)	8(2)
C(31)	92(3)	53(2)	55(2)	-18(2)	-17(2)	-2(2)
C(32)	67(2)	46(2)	56(2)	-20(2)	-4(2)	-2(2)

C(33)	63(3)	74(3)	73(3)	-30(2)	-7(2)	-16(2)
C(34)	47(2)	72(3)	74(3)	-24(2)	-5(2)	1(2)
C(35)	58(2)	55(2)	52(2)	-10(2)	-8(2)	-1(2)
C(36)	56(2)	93(4)	79(3)	-22(3)	16(2)	-28(2)
Fe(2)	43(1)	36(1)	49(1)	-13(1)	0(1)	-1(1)
N(41)	46(2)	47(2)	44(2)	-10(1)	1(1)	0(1)
N(42)	46(2)	38(2)	73(2)	-13(2)	7(2)	-3(1)
N(43)	56(2)	74(3)	98(3)	-38(2)	-4(2)	-4(2)
N(44)	65(2)	90(3)	108(4)	-47(3)	-4(2)	9(2)
C(41)	51(2)	45(2)	49(2)	-14(2)	4(2)	-6(2)
C(42)	55(2)	59(2)	61(2)	-25(2)	-2(2)	-7(2)
C(43)	59(2)	72(3)	62(3)	-22(2)	-10(2)	2(2)
C(44)	58(2)	71(3)	57(2)	-9(2)	-10(2)	10(2)
C(45)	46(2)	49(2)	56(2)	-8(2)	-2(2)	5(2)
C(46)	45(2)	44(2)	65(2)	-4(2)	-1(2)	3(2)
C(47)	53(2)	52(2)	78(3)	5(2)	-1(2)	4(2)
C(48)	52(2)	51(2)	105(4)	10(2)	1(2)	10(2)
C(49)	70(3)	33(2)	133(5)	-8(2)	10(3)	-6(2)
C(50)	61(2)	43(2)	96(4)	-16(2)	-2(2)	-5(2)
C(51)	58(2)	75(3)	56(2)	18(2)	12(2)	28(2)
C(52)	60(2)	77(3)	57(3)	-15(2)	2(2)	10(2)
C(53)	53(2)	73(3)	69(3)	-24(2)	3(2)	2(2)
C(54)	58(2)	52(2)	61(2)	-6(2)	5(2)	5(2)
C(55)	60(2)	58(2)	60(2)	-10(2)	-8(2)	9(2)
C(56)	63(3)	49(2)	90(3)	-8(2)	8(2)	4(2)
N(61)	45(2)	40(2)	46(2)	-12(1)	-4(1)	-4(1)
N(62)	47(2)	47(2)	61(2)	-20(2)	2(1)	0(1)
N(63)	51(2)	40(2)	59(2)	-19(1)	-2(1)	-3(1)
N(64)	49(2)	38(2)	53(2)	-11(1)	0(1)	-3(1)
C(61)	49(2)	39(2)	54(2)	-14(2)	-5(2)	-2(1)
C(62)	59(2)	41(2)	69(3)	-14(2)	-12(2)	5(2)
C(63)	77(3)	45(2)	57(2)	-5(2)	-14(2)	-2(2)
C(64)	67(2)	55(2)	45(2)	-7(2)	-6(2)	-13(2)
C(65)	54(2)	46(2)	44(2)	-16(2)	-5(2)	-7(2)
C(66)	50(2)	56(2)	52(2)	-13(2)	3(2)	-2(2)
C(67)	61(2)	76(3)	80(3)	-41(2)	11(2)	-6(2)
C(68)	58(2)	49(2)	69(3)	-24(2)	-3(2)	-7(2)
C(69)	87(3)	63(3)	69(3)	-31(2)	-6(2)	-11(2)
C(70)	80(3)	53(2)	74(3)	-20(2)	-25(2)	-6(2)
C(71)	54(2)	48(2)	85(3)	-17(2)	-15(2)	-7(2)
C(72)	48(2)	39(2)	66(2)	-14(2)	-5(2)	-4(1)
C(73)	46(2)	52(2)	66(2)	-19(2)	5(2)	-3(2)
C(74)	53(2)	41(2)	60(2)	-18(2)	-1(2)	4(2)
C(75)	49(2)	57(2)	81(3)	-18(2)	5(2)	8(2)

C(76)	57(2)	54(2)	55(2)	-13(2)	7(2)	0(2)
Cl(1)	48(1)	46(1)	56(1)	-10(1)	-2(1)	0(1)
O(1)	56(2)	66(2)	88(2)	-4(2)	-11(2)	10(1)
O(2)	73(2)	46(2)	96(2)	-9(2)	1(2)	-1(1)
O(3)	62(2)	102(3)	69(2)	-6(2)	13(2)	1(2)
O(4)	82(2)	79(2)	88(2)	-41(2)	-21(2)	3(2)
Cl(11)	62(1)	43(1)	61(1)	-14(1)	-5(1)	5(1)
O(11)	67(2)	73(2)	88(2)	-29(2)	-9(2)	-8(2)
O(12)	60(2)	54(2)	92(2)	-21(2)	-7(2)	9(1)
O(13)	105(3)	83(2)	65(2)	-28(2)	-8(2)	12(2)
O(14)	62(2)	52(2)	130(3)	15(2)	0(2)	1(1)
Cl(21)	52(1)	41(1)	55(1)	-10(1)	-4(1)	-4(1)
O(21)	87(2)	61(2)	63(2)	-5(2)	-16(2)	0(2)
O(22)	75(2)	58(2)	67(2)	-22(1)	6(2)	2(1)
O(23)	85(2)	41(1)	66(2)	-9(1)	-2(2)	-11(1)
O(24)	57(2)	69(2)	101(3)	-20(2)	-5(2)	-12(1)
Cl(31)	61(1)	65(1)	64(1)	-15(1)	12(1)	-13(1)
O(31)	94(3)	81(2)	121(3)	-16(2)	52(2)	-24(2)
O(32)	83(10)	66(9)	101(12)	-3(7)	-7(9)	9(7)
O(33)	89(8)	61(6)	117(9)	-11(6)	52(7)	8(5)
O(34)	177(18)	118(13)	144(16)	-71(12)	-81(14)	-10(11)
O(32A)	58(7)	115(18)	56(6)	-36(10)	-2(5)	5(12)
O(33A)	49(5)	104(11)	93(9)	-41(8)	18(5)	-3(6)
O(34A)	100(9)	71(8)	104(10)	-26(7)	(8)	-25(7)
O(32B)	101(17)	131(19)	117(16)	-97(16)	51(13)	-42(15)
O(33B)	94(14)	110(17)	102(14)	-81(13)	-28(11)	-19(12)
O(34B)	121(16)	67(10)	149(19)	-10(11)	25(16)	42(10)

Tabelle B.4: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7285	1606	6706	60
H(2)	7583	1407	5645	68
H(3)	7216	2538	4754	68
H(4)	6663	3892	4957	61
H(7)	6211	5113	5247	55
H(9)	5817	6248	6799	63
H(10)	5806	4925	7491	61
H(12)	6807	8628	5877	69
H(13)	6826	9963	5174	81
H(14)	6203	10163	4111	80
H(15)	5600	9022	3742	75
H(16)	5609	7671	4429	64
H(22)	9114	994	8731	75

H(23)	7461	88	9181	75
H(24)	5432	400	8808	65
H(26A)	3981	1562	8098	58
H(26B)	4734	1464	7413	58
H(27A)	3526	3643	7853	61
H(27B)	3310	2726	8327	61
H(29)	3831	3227	9366	68
H(30)	5452	3605	9907	83
H(31)	7487	3827	9347	78
H(33A)	8226	4397	7846	81
H(33B)	8955	3611	8301	81
H(34A)	9368	2261	7327	76
H(34B)	9638	2492	8003	76
H(35A)	3729	3494	6797	83
H(35B)	4209	2608	6620	83
H(35C)	2965	2660	7118	83
H(36A)	9153	3503	6567	114
H(36B)	8676	4367	6781	114
H(36C)	9936	3853	7056	114
H(41)	9463	3581	2092	58
H(42)	10894	3806	2779	68
H(43)	11709	2680	3559	76
H(44)	10890	1333	3683	76
H(47)	10031	116	3707	78
H(49)	7902	-1080	2751	98
H(50)	7468	202	2016	80
H(52)	8179	-3415	3899	79
H(53)	8446	-4635	4694	77
H(54)	9450	-4635	5617	71
H(55)	10240	-3396	5772	72
H(56)	9938	-2126	4983	84
H(62)	5897	4732	1155	67
H(63)	7232	5186	196	72
H(64)	9084	4351	-22	67
H(66A)	10610	2980	946	64
H(66B)	10150	2801	286	64
H(67A)	9343	1670	215	83
H(67B)	9261	839	805	83
H(69)	7139	1331	-131	84
H(70)	4920	1438	114	80
H(71)	4098	1715	1127	73
H(73A)	5331	1360	2444	65
H(73B)	4647	2262	2142	65
H(74A)	5331	3442	2125	61

H(74B)	6557	3571	2476	61
H(75A)	10623	873	1563	95
H(75B)	11379	1440	930	95
H(75C)	11180	1747	1609	95
H(76A)	7054	2401	3243	85
H(76B)	5551	2305	3261	85
H(76C)	6521	1505	3236	85

B.2 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'-t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$
(44)

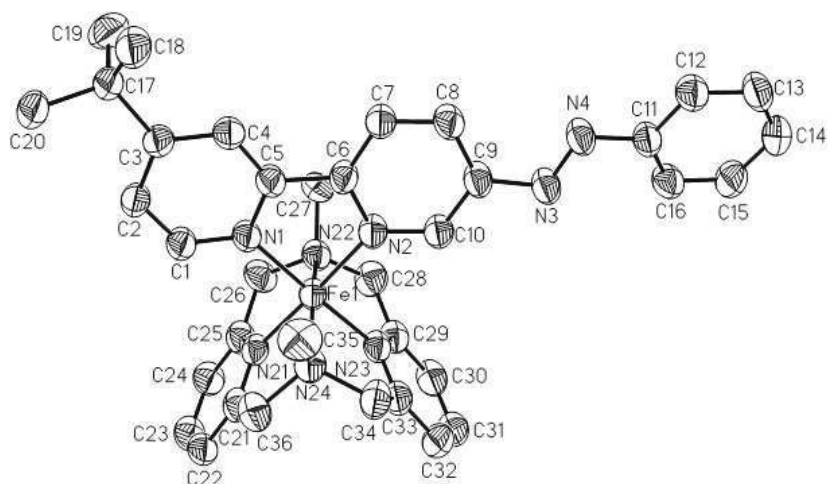


Abbildung B.2.1: Einkristallstruktur von Komplex **44**.

Tabelle B.5: Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von Komplex **44**.

Fe(1)-N(23)	1.896(3)	Fe(1)-N(2)	1.969(3)
Fe(1)-N(21)	1.902(3)	Fe(1)-N(24)	2.060(4)
Fe(1)-N(1)	1.969(3)	Fe(1)-N(22)	2.066(4)
N(23)-Fe(1)-N(21)	86.45(13)	N(1)-Fe(1)-N(24)	95.50(15)
N(23)-Fe(1)-N(1)	176.41(14)	N(2)-Fe(1)-N(24)	98.44(14)
N(21)-Fe(1)-N(1)	96.62(13)	N(23)-Fe(1)-N(22)	83.29(15)
N(23)-Fe(1)-N(2)	95.21(13)	N(21)-Fe(1)-N(22)	82.83(14)
N(21)-Fe(1)-N(2)	177.97(14)	N(1)-Fe(1)-N(22)	98.92(14)
N(1)-Fe(1)-N(2)	81.76(13)	N(2)-Fe(1)-N(22)	96.20(14)
N(23)-Fe(1)-N(24)	83.00(15)	N(24)-Fe(1)-N(22)	160.76(13)
N(21)-Fe(1)-N(24)	82.90(14)		
N(1)-C(1)	1.335(5)	C(6)-C(7)	1.392(5)
N(1)-C(5)	1.361(5)	C(7)-C(8)	1.368(6)
N(2)-C(10)	1.353(5)	C(8)-C(9)	1.397(6)
N(2)-C(6)	1.362(5)	C(9)-C(10)	1.372(5)
N(3)-N(4)	1.265(5)	C(11)-C(12)	1.386(6)
N(3)-C(9)	1.430(5)	C(11)-C(16)	1.392(6)
N(4)-C(11)	1.418(5)	C(12)-C(13)	1.375(6)
C(1)-C(2)	1.380(5)	C(13)-C(14)	1.371(7)
C(2)-C(3)	1.397(5)	C(14)-C(15)	1.391(7)
C(3)-C(4)	1.381(6)	C(15)-C(16)	1.381(6)
C(3)-C(17)	1.532(5)	C(17)-C(20)	1.517(6)

C(4)-C(5)	1.382(5)	C(17)-C(18)	1.537(6)
C(5)-C(6)	1.468(5)	C(17)-C(19)	1.544(7)
C(1)-N(1)-C(5)	116.4(3)	C(10)-C(9)-C(8)	119.1(4)
C(10)-N(2)-C(6)	117.2(3)	C(10)-C(9)-N(3)	116.5(3)
N(4)-N(3)-C(9)	112.9(3)	C(8)-C(9)-N(3)	124.4(3)
N(3)-N(4)-C(11)	115.0(3)	N(2)-C(10)-C(9)	123.3(3)
N(1)-C(1)-C(2)	123.9(3)	C(12)-C(11)-C(16)	119.5(4)
C(1)-C(2)-C(3)	119.9(4)	C(12)-C(11)-N(4)	116.2(4)
C(4)-C(3)-C(2)	116.3(3)	C(16)-C(11)-N(4)	124.2(4)
C(4)-C(3)-C(17)	121.1(3)	C(13)-C(12)-C(11)	120.7(4)
C(2)-C(3)-C(17)	122.4(3)	C(14)-C(13)-C(12)	120.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)	121.0(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.2(4)
N(1)-C(5)-C(4)	122.5(4)	C(16)-C(15)-C(14)	121.1(4)
N(1)-C(5)-C(6)	113.9(3)	C(15)-C(16)-C(11)	119.0(4)
C(4)-C(5)-C(6)	123.5(3)	C(20)-C(17)-C(3)	112.5(3)
N(2)-C(6)-C(7)	121.9(3)	C(20)-C(17)-C(18)	107.9(4)
N(2)-C(6)-C(5)	114.1(3)	C(3)-C(17)-C(18)	111.3(3)
C(7)-C(6)-C(5)	124.0(3)	C(20)-C(17)-C(19)	109.3(4)
C(8)-C(7)-C(6)	120.0(3)	C(3)-C(17)-C(19)	105.8(4)
C(7)-C(8)-C(9)	118.5(4)	C(18)-C(17)-C(19)	110.0(4)
N(21)-C(21)	1.331(6)	C(21)-C(36)	1.511(6)
N(21)-C(25)	1.351(5)	C(22)-C(23)	1.389(7)
N(22)-C(27)	1.487(5)	C(23)-C(24)	1.384(7)
N(22)-C(28)	1.498(6)	C(24)-C(25)	1.384(6)
N(22)-C(26)	1.506(5)	C(25)-C(26)	1.491(6)
N(23)-C(33)	1.342(6)	C(28)-C(29)	1.500(7)
N(23)-C(29)	1.352(6)	C(29)-C(30)	1.388(6)
N(24)-C(34)	1.486(5)	C(30)-C(31)	1.394(8)
N(24)-C(35)	1.487(5)	C(31)-C(32)	1.363(8)
N(24)-C(36)	1.488(5)	C(32)-C(33)	1.380(6)
C(21)-C(22)	1.379(6)	C(33)-C(34)	1.500(7)
C(21)-N(21)-C(25)	120.2(3)	N(21)-C(25)-C(26)	112.6(3)
C(27)-N(22)-C(28)	108.0(3)	C(24)-C(25)-C(26)	126.6(4)
C(27)-N(22)-C(26)	107.0(3)	C(25)-C(26)-N(22)	110.5(4)
C(28)-N(22)-C(26)	110.5(3)	N(22)-C(28)-C(29)	111.9(4)
C(33)-N(23)-C(29)	121.2(3)	N(23)-C(29)-C(30)	119.7(4)
C(34)-N(24)-C(35)	108.0(4)	N(23)-C(29)-C(28)	112.8(3)
C(34)-N(24)-C(36)	111.2(3)	C(30)-C(29)-C(28)	127.4(4)
C(35)-N(24)-C(36)	108.0(4)	C(29)-C(30)-C(31)	118.8(5)
N(21)-C(21)-C(22)	122.4(4)	C(32)-C(31)-C(30)	120.5(4)
N(21)-C(21)-C(36)	112.8(3)	C(31)-C(32)-C(33)	118.8(5)
C(22)-C(21)-C(36)	124.6(4)	N(23)-C(33)-C(32)	121.0(4)
C(21)-C(22)-C(23)	117.6(4)	N(23)-C(33)-C(34)	112.4(4)

B.2 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'-t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$

C(24)-C(23)-C(22)	120.4(4)	C(32)-C(33)-C(34)	126.4(5)
C(25)-C(24)-C(23)	118.7(4)	N(24)-C(34)-C(33)	110.2(4)
N(21)-C(25)-C(24)	120.7(4)	N(24)-C(36)-C(21)	111.7(4)
Cl(1)-O(2)	1.410(4)	Cl(2)-O(11)	1.418(4)
Cl(1)-O(3)	1.415(4)	Cl(2)-O(14)	1.418(4)
Cl(1)-O(1)	1.416(4)	Cl(2)-O(12)	1.427(4)
Cl(1)-O(4)	1.437(4)	Cl(2)-O(13)	1.428(4)
O(2)-Cl(1)-O(3)	112.5(3)	O(11)-Cl(2)-O(14)	109.4(3)
O(2)-Cl(1)-O(1)	110.3(3)	O(11)-Cl(2)-O(12)	109.7(3)
O(3)-Cl(1)-O(1)	107.9(3)	O(14)-Cl(2)-O(12)	108.6(3)
O(2)-Cl(1)-O(4)	108.7(2)	O(11)-Cl(2)-O(13)	111.0(2)
O(3)-Cl(1)-O(4)	108.6(4)	O(14)-Cl(2)-O(13)	108.6(3)
O(1)-Cl(1)-O(4)	108.7(3)	O(12)-Cl(2)-O(13)	109.4(2)

Tabelle B.6: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).
 $U(\text{eq})$ ist definiert als Drittel der Spur des orthog. U_{ij} -Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Fe(1)	3085(1)	2776(1)	3092(1)	42(1)
N(1)	2835(3)	2006(3)	1962(2)	46(1)
N(2)	4450(3)	3396(3)	2023(2)	44(1)
N(3)	7099(3)	5105(3)	1616(2)	50(1)
N(4)	7983(3)	5343(3)	885(2)	52(1)
C(1)	1929(4)	1365(4)	1942(3)	49(1)
C(2)	1803(4)	915(4)	1083(3)	49(1)
C(3)	2669(3)	1104(3)	172(3)	45(1)
C(4)	3607(4)	1768(4)	190(3)	48(1)
C(5)	3675(4)	2203(4)	1073(3)	47(1)
C(6)	4618(4)	2960(3)	1124(3)	45(1)
C(7)	5617(4)	3204(4)	344(3)	48(1)
C(8)	6467(4)	3897(4)	472(3)	50(1)
C(9)	6283(4)	4378(4)	1376(3)	48(1)
C(10)	5277(4)	4117(4)	2114(3)	47(1)
C(11)	8856(4)	5997(4)	1115(3)	50(1)
C(12)	9710(4)	6472(4)	274(3)	54(1)
C(13)	10592(4)	7126(4)	414(4)	59(1)
C(14)	10648(4)	7303(4)	1393(4)	60(1)
C(15)	9811(4)	6804(4)	2242(4)	61(1)
C(16)	8921(4)	6143(4)	2116(3)	57(1)
C(17)	2632(4)	549(4)	-774(3)	49(1)
C(18)	3093(5)	1347(5)	-1797(3)	66(1)
C(19)	3415(5)	-465(5)	-698(4)	68(1)
C(20)	1419(4)	154(4)	-781(3)	60(1)

N(21)	1774(3)	2129(3)	4106(2)	43(1)
N(22)	3945(3)	1549(3)	3856(2)	46(1)
N(23)	3367(3)	3595(3)	4116(2)	45(1)
N(24)	1963(3)	4035(3)	2837(2)	46(1)
C(21)	782(4)	2662(4)	4247(3)	46(1)
C(22)	-146(4)	2302(4)	5057(3)	50(1)
C(23)	-15(4)	1350(4)	5743(3)	57(1)
C(24)	1016(4)	795(4)	5607(3)	55(1)
C(25)	1903(4)	1200(4)	4768(3)	49(1)
C(26)	3039(4)	679(4)	4449(3)	56(1)
C(27)	4855(4)	970(4)	3196(3)	54(1)
C(28)	4497(4)	2062(4)	4589(3)	58(1)
C(29)	3934(4)	3120(4)	4842(3)	49(1)
C(30)	3998(4)	3653(5)	5676(3)	58(1)
C(31)	3483(4)	4679(5)	5735(3)	61(1)
C(32)	2929(4)	5149(4)	4985(4)	60(1)
C(33)	2866(4)	4580(4)	4181(3)	51(1)
C(34)	2357(4)	4990(4)	3259(4)	57(1)
C(35)	1944(5)	4418(5)	1726(3)	64(1)
C(36)	770(4)	3642(4)	3398(3)	55(1)
Cl(1)	3518(1)	7974(1)	2715(1)	54(1)
O(1)	4057(4)	8191(4)	3516(3)	83(1)
O(2)	2364(3)	7588(4)	3136(3)	82(1)
O(3)	3596(6)	8963(5)	1983(4)	124(2)
O(4)	4140(4)	7126(4)	2207(3)	95(2)
Cl(2)	1904(1)	7770(1)	7076(1)	51(1)
O(11)	2465(3)	7633(3)	7923(3)	73(1)
O(12)	1842(4)	6733(4)	6716(3)	86(1)
O(13)	763(3)	8167(3)	7373(3)	74(1)
O(14)	2549(4)	8553(5)	6250(4)	109(2)

Tabelle B.7: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). Der anisotrope Auslenkungsfaktor-exponent hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*2U^{11} + \dots + 2hka * b * U^{12}]$.

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe(1)	45(1)	49(1)	29(1)	-8(1)	-3(1)	-13(1)
N(1)	43(2)	57(2)	35(2)	-12(1)	0(1)	-13(2)
N(2)	50(2)	51(2)	31(1)	-6(1)	-6(1)	-14(2)
N(3)	48(2)	61(2)	39(2)	-5(1)	-6(1)	-18(2)
N(4)	52(2)	63(2)	38(2)	-5(2)	-4(1)	-22(2)
C(1)	47(2)	58(2)	39(2)	-12(2)	-1(2)	-14(2)
C(2)	50(2)	54(2)	43(2)	-15(2)	-3(2)	-15(2)
C(3)	45(2)	52(2)	37(2)	-12(2)	-5(2)	-7(2)
C(4)	46(2)	61(2)	34(2)	-12(2)	-1(2)	-11(2)
C(5)	43(2)	56(2)	39(2)	-11(2)	-1(2)	-13(2)
C(6)	50(2)	49(2)	34(2)	-9(2)	-6(2)	-14(2)
C(7)	55(2)	58(2)	30(2)	-9(2)	-2(2)	-18(2)
C(8)	52(2)	60(2)	34(2)	-4(2)	-1(2)	-18(2)
C(9)	50(2)	56(2)	37(2)	-4(2)	-7(2)	-18(2)
C(10)	50(2)	56(2)	33(2)	-10(2)	-5(2)	-14(2)
C(11)	46(2)	57(2)	44(2)	-10(2)	-6(2)	-16(2)
C(12)	56(3)	60(3)	44(2)	-9(2)	-8(2)	-11(2)
C(13)	52(2)	60(3)	58(2)	-3(2)	-4(2)	-19(2)
C(14)	56(3)	56(3)	72(3)	-14(2)	-15(2)	-14(2)
C(15)	65(3)	68(3)	55(2)	-22(2)	-16(2)	-12(2)
C(16)	53(2)	72(3)	42(2)	-13(2)	-3(2)	-15(2)
C(17)	44(2)	61(3)	43(2)	-19(2)	-4(2)	-12(2)
C(18)	67(3)	89(4)	39(2)	-16(2)	-3(2)	-27(3)
C(19)	71(3)	83(4)	63(3)	-37(3)	-22(2)	14(3)
C(20)	57(3)	75(3)	49(2)	-25(2)	-7(2)	-18(2)
N(21)	47(2)	49(2)	31(1)	-10(1)	-5(1)	-11(1)
N(22)	45(2)	53(2)	36(2)	-5(1)	-5(1)	-8(2)
N(23)	44(2)	55(2)	32(2)	-9(1)	-2(1)	-15(2)
N(24)	49(2)	49(2)	38(2)	-5(1)	-10(1)	-6(2)
C(21)	48(2)	54(2)	37(2)	-11(2)	-11(2)	-12(2)
C(22)	45(2)	64(3)	41(2)	-15(2)	-1(2)	-10(2)
C(23)	56(3)	68(3)	40(2)	-9(2)	4(2)	-18(2)
C(24)	57(3)	59(3)	42(2)	-3(2)	0(2)	-12(2)
C(25)	50(2)	51(2)	42(2)	-6(2)	-6(2)	-10(2)
C(26)	50(2)	55(3)	53(2)	1(2)	3(2)	-6(2)
C(27)	45(2)	58(3)	53(2)	-11(2)	4(2)	-5(2)
C(28)	61(3)	67(3)	51(2)	-10(2)	-20(2)	-1(2)
C(29)	50(2)	60(2)	33(2)	-5(2)	-4(2)	-14(2)
C(30)	56(3)	85(3)	33(2)	-12(2)	-8(2)	-18(2)
C(31)	56(3)	85(3)	43(2)	-27(2)	-2(2)	-17(2)

C(32)	58(3)	67(3)	57(2)	-28(2)	-9(2)	-8(2)
C(33)	47(2)	60(3)	45(2)	-13(2)	-5(2)	-13(2)
C(34)	59(3)	51(2)	63(3)	-12(2)	-15(2)	-11(2)
C(35)	77(3)	76(3)	37(2)	-2(2)	-14(2)	2(3)
C(36)	49(2)	60(3)	53(2)	-2(2)	-10(2)	-8(2)
Cl(1)	58(1)	59(1)	44(1)	-9(1)	-7(1)	-16(1)
O(1)	93(3)	100(3)	67(2)	-28(2)	-31(2)	-5(2)
O(2)	54(2)	87(3)	103(3)	-38(2)	6(2)	-14(2)
O(3)	160(5)	99(4)	105(3)	43(3)	-52(3)	-37(3)
O(4)	74(3)	106(3)	100(3)	-63(3)	26(2)	-25(2)
Cl(2)	49(1)	59(1)	45(1)	-10(1)	-8(1)	-8(1)
O(11)	79(2)	89(3)	58(2)	-18(2)	-28(2)	-8(2)
O(12)	88(3)	87(3)	102(3)	-55(2)	-35(2)	12(2)
O(13)	54(2)	86(3)	90(2)	-39(2)	-13(2)	3(2)
O(14)	77(3)	122(4)	101(3)	47(3)	-6(2)	-17(3)

Tabelle B.8: Wasserstoffkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1335	1208	2556	59
H(2)	1130	478	1111	59
H(4)	4215	1928	-413	57
H(7)	5710	2888	-275	58
H(8)	7165	4048	-43	60
H(10)	5154	4461	2719	56
H(12)	9687	6345	-406	65
H(13)	11165	7458	-170	70
H(14)	11252	7761	1489	73
H(15)	9852	6919	2922	73
H(16)	8362	5794	2702	68
H(18A)	2652	2030	-1799	99
H(18B)	3007	988	-2386	99
H(18C)	3913	1531	-1857	99
H(19A)	4223	-205	-805	102
H(19B)	3344	-912	-1233	102
H(19C)	3176	-919	-8	102
H(20A)	1128	-400	-160	89
H(20B)	1438	-182	-1406	89
H(20C)	908	789	-781	89
H(22)	-849	2691	5142	60
H(23)	-637	1078	6309	68
H(24)	1113	150	6079	65
H(26A)	2956	116	4007	67
H(26B)	3286	297	5075	67

B.2 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(4'-t\text{Bu}-5\text{-Phenylazobipy})](\text{ClO}_4)_2$

H(27A)	5475	1507	2814	81
H(27B)	4515	637	2702	81
H(27C)	5174	385	3638	81
H(28A)	5329	2221	4272	70
H(28B)	4439	1526	5240	70
H(30)	4385	3324	6197	70
H(31)	3519	5054	6301	73
H(32)	2592	5856	5016	71
H(34A)	1694	5464	3468	69
H(34B)	2947	5448	2713	69
H(35A)	1637	3814	1444	96
H(35B)	2732	4629	1330	96
H(35C)	1449	5062	1671	96
H(36A)	340	3422	2897	66
H(36B)	359	4259	3709	66

C Publikationen, Tagungsbeiträge und Lebenslauf

C.1 Publikationen

- A. Bannwarth, S. O. Schmidt, G. Peters, F. D. Sönnichsen, W. Thimm, R. Herges, F. Tuczek,
„Fe^{III} Spin-Crossover Complexes with Photoisomerizable Ligands: Experimental and Theoretical Studies on the Ligand-Driven Light-Induced Spin Change Effect“
European Journal of Inorganic Chemistry **2012**, 2776-2783.
- S. O. Schmidt, S. Kisslinger, C. Würtele, S. Bonnet, S. Schindler, F. Tuczek,
„Iron(II) Complexes Supported by a Tetradentate Ligand Providing a Strained Equatorial Coordination Environment: Geometric and Electronic- Structural Implications“
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie **2013**, 639, 15, 2774-2778.
- S. O. Schmidt, H. Naggert, A. Buchholz, H. Brandenburg, A. Bannwarth, W. Plass, F. Tuczek
„Thermal and Light-Induced Spin Transitions of Fe(II) Complexes with 4- and 5-(Phenylazo)-2,2'-bipyridine Ligands: Intra- vs. Intermolecular Effects“
European Journal of Inorganic Chemistry, *im Druck*.

C.2 Tagungsbeiträge

- „Sonderforschungsbereich 677 - Project Meeting“, Vortrag, Schleswig **2011**.
- „2. SFB-Tagung: Molecular Switches: Elementary Processes and Applications“, Posterbeitrag, Plön **2012**.
- „16. Vortragstagung der Wöhler Vereinigung“, Posterbeitrag, Göttingen **2012**.
- „SFB Graduiertenkolleg: Research meets Application“, Vortrag, Kiel, **2013**.
- „International Symposium on Photochromism“, Posterbeitrag, Berlin **2013**.
- „10. Koordinationschemie-Tagung“, Posterbeitrag, Kaiserslautern **2014**.

C.3 Lebenslauf

Persönliche Daten

- Name: Sven Olaf Schmidt
- Nationalität: Deutsch
- Geburtsdatum: 17.07.1986
- Geburtsort: Oslo (Norwegen)

Schulbildung

- 08/1992 – 07/1994 Grund- und Hauptschule Fleckeby
- 07/1994 – 06/1996 Grundschule Gettorf
- 08/1996 – 05/2005 Gymnasium Kronshagen, Abitur 05/2005

Wehrdienst

- 07/2005 – 03/2006 Grundwehrdienst im Fernmeldebataillon 610

Hochschulstudium

- 04/2006 Beginn des Studiums Chemie (Diplom) an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
- 04/2008 Vordiplom im Fach Chemie
- 07/2010 Diplom-Hauptprüfung im Fach Chemie
- 09/2010 – 03/2011 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: „Synthese und Charakterisierung neuer Spincrossover-Komplexe zur Fixierung auf Gold(111) und zur Spinschaltung in Lösung“

Promotion

- 05/2011 – 12/2015 Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Tuczek am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel: „Neue Spincrossover-Komplexe zur Photoschaltung des magnetischen Momentes im Festkörper, in Lösung, und auf Oberflächen: Synthetische, sowie spektroskopische Untersuchungen“

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Sven Olaf Schmidt, an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit 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 und Konzepte 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. Zum Zeitpunkt der Abgabe wurden Teile dieser Dissertation in Form von Tagungsbeiträgen vorgestellt bzw. zur Veröffentlichung eingereicht.

Ort, Datum

Dipl.-Chem. Sven Olaf Schmidt

Danksagung

Zu allererst möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Felix Tucek für die Vergabe des spannenden, herausfordernden Themas, das stetige Interesse an meiner Forschung und die hilfreichen Ratschläge danken.

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Messung und die Lösung der Einkristallstrukturdaten möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Christian Näther und Frau Inke Jeß bedanken.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und Messungen nach der EVANS-Methode bedanke ich mich bei Herrn Dr. Jan Krahmer und bei Herrn Dr. Gerhard Peters, sowie Frau Marion Höftmann und Herrn Prof. Dr. Frank D. Sönnichsen aus dem Institut für Organische Chemie der CAU Kiel. Herrn Dr. Jan Krahmer möchte zusätzlich noch für die außerordentlich große Hilfsbereitschaft bzgl. allerlei technischer Fragen, Problemen und Reparaturen danken.

Ein großes Dankeschön geht auch an Frau Ursula Cornelissen, Frau Stephanie Pehlke und Frau Jaqueline Pick aus der Spektroskopie-Abteilung für die Aufnahme unzähliger Spektren jeglicher Art von Spektroskopie und die Hilfestellungen bei Fragen zu den jeweiligen Geräten bzw. zum Setup.

Vielen Dank an Maren Rasmussen und Henning Lühmann aus dem AK Bensch für die PPMS-Messungen.

Hannah Brandenburg, Wiebke von Osten, Bettina Schwager und Alexander Bannwarth danke ich für die Aufnahme und das „Fitten“ meiner Mößbauer-Daten.

Herrn Dr. Axel Buchholz und Herrn Prof. Dr. Winfried Plass von der Uni Jena danke ich für die SQUID-Messungen an den bpz- und den NCS-Komplexen. Darüber hinaus danke ich für die Auswertung der schönen Messungen und der hohen, sowie fruchtbaren Kooperationsbereitschaft.

Sandra Kisslinger und Herrn Prof. Dr. Siegfried Schindler von der Uni Gießen danke ich für die Kooperation im Rahmen des „o-bipy“-Projektes.

Für eine schöne Zeit im Labor danke ich meinen Laborpartnern/rinnen Hanne Jacob, Bettina Schwager, Benedikt Flöser und Alexander Schlimm. Der „Freaky Friday“ wird mich immer begleiten.

Ich danke der Schaltergruppe (Alex B., Bettina, Hanne, Holger, Wiebke, Micha, Hannah, Bene, Alex S., Sascha und Kim) für die vielen konstruktiven, wissenschaftlichen Diskussionen, aber auch für die privaten Unterhaltungen.

Darüber hinaus möchte ich Steffen Thies, Marcel Dommaschk, Christian Schütt und Gernot Heitmann aus dem AK Herges für die schöne Zusammenarbeit im SFB 677 und allem drumherum danken.

Dem gesamten AK Tuzek danke ich für die traumhafte gemeinsame Zeit in und außerhalb der Uni. Henning Broda möchte ich für die Erstellung der spektakulären Videos rund um die Spinschaltung danken.

Bei meinen Korrekturlesern Michaela, Bene und vor allem Nadja bedanke ich mich für die Korrekturvorschläge und die Zeit, die sie für mich geopfert haben.

Meinen Freunden danke ich für die schöne gemeinsame Zeit bis jetzt. Mögen noch viele prächtige Erlebnisse hinzukommen.

Meinem Freund Mathias Theede danke ich für alles, was einen besten Freund ausmacht. Vor allem danke ich natürlich für die vielen gemeinsamen Unternehmungen und die gute Laune auch an „Katzentagen“.

Meinen Eltern, Renate und Detlef, danke ich für die stetige Unterstützung und das in mich gesetzte Vertrauen. Darüber hinaus möchte ich meiner gesamten Familie für den Rückhalt und die Motivation danken.

Würde ich an dieser Stelle alle Aspekte aufzählen, die ich meiner Freundin Nadja Stücke zu verdanken habe, so wäre die Seitenzahl dieses Dokumentes um einiges größer. Daher fasse ich mich kurz:
Vielen Dank für alles!

