



Untersuchung des SCO-Verhaltens von Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen mit photochemisch schaltbaren Liganden

Vom Fachbereich Chemie
der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern Landau
zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“ (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation

DE - 386

Vorgelegt von
Pascal Peter, M. Sc.

Betreuer der Dissertation: Prof. H.-J. Krüger, Ph. D.

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 26.09.2023

Kaiserslautern 2023

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	<i>Spin Crossover</i>	3
1.1.1	<i>Spin Crossover</i> in Eisen(II)-Komplexen	3
1.1.2	<i>Spin Crossover</i> in Cobalt(II)-Komplexen	10
1.1.3	Pericyclische Reaktionen	12
2	Zielsetzung	18
3	Eigene Ergebnisse	28
3.1	Eisen(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen	28
3.1.1	Strukturelle Eigenschaften	32
3.1.2	Magnetische Untersuchungen	45
3.1.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	55
3.1.4	Elektrochemische Untersuchungen	84
3.1.5	Kurzzusammenfassung.....	89
3.2	Cobalt(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen	91
3.2.1	Strukturelle Eigenschaften	93
3.2.2	Magnetische Untersuchungen	102
3.2.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	110
3.2.4	Elektrochemische Untersuchungen	122
3.2.5	Kurzzusammenfassung.....	126
3.3	Eisen(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und photochemisch schaltbaren Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen	128
3.3.1	Strukturelle Eigenschaften	133
3.3.2	Magnetische Untersuchungen	141
3.3.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	150

3.3.4	Elektrochemische Untersuchungen	168
3.3.5	Kurzzusammenfassung.....	171
3.4	Cobalt(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und photochemisch schaltbaren Pyridin- bzw. Chinolinimidazolen	173
3.4.1	Strukturelle Eigenschaften	175
3.4.2	Magnetische Untersuchungen	179
3.4.3	Spektroskopische Untersuchungen.....	188
3.4.4	Elektrochemische Untersuchungen	196
3.4.5	Kurzzusammenfassung.....	198
3.5	Photochemische Untersuchungen	199
3.5.1	Photochemie Liganden.....	199
3.5.2	Photochemie Komplexe	214
4	Zusammenfassung	221
5	Experimenteller Teil	227
5.1	Analysenmethoden und -geräte.....	227
5.2	Organische Synthesen	230
5.2.1	2-(1 <i>H</i> -Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H)	230
5.2.2	2-(4,5-Dibromo-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin.....	231
5.2.3	2-(4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl)pyridin	232
5.2.4	2,5-Dimethyl-3-thienylboronsäure	233
5.2.5	2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-m, L1).....	234
5.2.6	2-(1-Methyl-imidazol-2-yl)pyridin (pyim-m)	235
5.2.7	2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (pyim-ph).....	236
5.2.8	2-(4,5-Dibromo-1-phenyl-imidazol-2-yl)pyridin.....	237
5.2.9	2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-phenyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-ph, L2).....	238

5.2.10	2-[1-(4-Nitrophenyl)-imidazol-2-yl]pyridin (pyim-ph-NO ₂)	239
5.2.11	2-[1-(4-Methoxyphenyl)-imidazol-2-yl]pyridin (pyim-ph-OMe)	240
5.2.12	Chinolin-2-aldehyd	241
5.2.13	2-(1 <i>H</i> -Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H).....	242
5.2.14	2-(4,5-Dibromo-1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)chinolin	243
5.2.15	2-(4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl)chinolin	244
5.2.16	2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]chinolin (dtchim-m, L3).....	245
5.3	Komplexsynthesen.....	247
5.3.1	[Fe(L-N ₄ Me ₂)(pyim-m)](PF ₆) ₂ (1)	247
5.3.2	[Fe(L-N ₄ Me ₂)(pyim-ph)](ClO ₄) ₂ · DMF (2)	248
5.3.3	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)](OTf) ₂ (3)	249
5.3.4	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)](ClO ₄) ₂ (4)	250
5.3.5	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)](BPh ₄) ₂ · DMF (5a).....	251
5.3.6	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)](PF ₆) ₂ (5b).....	252
5.3.7	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)](PF ₆) ₂ (6a.1 & 6a.2).....	253
5.3.8	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)](ClO ₄) ₂ (6b)	255
5.3.9	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)](PF ₆) ₂ (7a).....	256
5.3.10	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)](ClO ₄) ₂ (7b).....	257
5.3.11	[Fe(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ (8)	258
5.3.12	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ · MeCN · Et ₂ O (9)	259
5.3.13	[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim-H)](BPh ₄) ₂ (10a)	260
5.3.14	[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim-H)](ClO ₄) ₂ (10b).....	261
5.3.15	[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim)](PF ₆) (11a).....	262
5.3.16	[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim)](ClO ₄) (11b).....	263
5.3.17	[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim)](BPh ₄) ₂ · 2 MeCN (12)	264
5.3.18	[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim)](PF ₆) · MeCN (13)	265

5.3.19	[Co(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ (14).....	266
5.3.20	[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)](BPh ₄) · MeCN · Et ₂ O (15).....	267
5.3.21	[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim)](PF ₆) (16)	268
5.3.22	[Fe(L-N ₄ Me ₂)(dtpyim-m)](PF ₆) ₂ (17).....	269
5.3.23	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(dtpyim-m)](BPh ₄) ₂ · 2 MeCN (18a).....	270
5.3.24	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(dtpyim-m)](PF ₆) ₂ · 0.5 MeCN (18b)	271
5.3.25	[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(dtpyim-ph)](BPh ₄) ₂ · Et ₂ O (19).....	272
5.3.26	[Fe(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ (20a) und · 1.5 DCM (20b).....	273
5.3.27	[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtpyim-m)](ClO ₄) ₂ (21).....	275
5.3.28	[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(dtpyim-m)](BPh ₄) ₂ · MeCN · Et ₂ O (22)	276
5.3.29	[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ (23a) und · 1.5 DCM (23b)	277
6	Literatur.....	279
7	Anhang	285

Verbindungsverzeichnis

Verbindung	Nummerierung
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$	1
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$	2
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{OTf})_2$	3
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$	4
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$	5a
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$	5b
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$	6a
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$	6b
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{PF}_6)_2$	7a
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{ClO}_4)_2$	7b
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$	8
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	9
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2$	10a
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{ClO}_4)_2$	10b
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6)$	11a
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{ClO}_4)$	11b
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$	12
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6) \cdot \text{MeCN}$	13
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$	14
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	15
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})](\text{PF}_6)$	16

$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$	17
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$	18a
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$	18b
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	19
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$	20a
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$	20b
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{ClO}_4)_2$	21
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	22
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$	23a
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$	23b

Abkürzungsverzeichnis

ATR	abgeschwächte Totalreflexion (<i>engl.</i> attenuated total reflection)
bipy	2,2'-Bipyridin
bzw.	beziehungsweise
CT	<i>engl.</i> Charge Transfer
D	Dublett
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dtpyim-m	2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin
dtpyim-ph	2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-phenyl-imidazol-2-yl]pyridin
dtchim-m	2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]chinolin
engl.	englisch
Eq	Äquivalent
ESR	Elektronenspinresonanz (<i>engl.</i> electron spin resonance)
et al.	und andere (lat. et alii)
Et ₂ O	Diethylther
HS	<i>high-spin</i>
I	irreversibel
IR	Infrarot
LIESST	<i>engl.</i> Light-Induced Excited Spin State Trapping
LM	Lösungsmittel
L-N ₄ Me ₂	<i>N,N'</i> -Dimethyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
L-N ₄ ^t Bu ₂	, <i>N'</i> -Di- <i>tert</i> -butyl-2,11-diaza[3.3](2.6)pyridinophan
LS	<i>low-spin</i>
M	Methyl
max	maximal
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol

MLCT	<i>engl.</i> Metal-to-Ligand Charge Transfer
NMR	Magnetische Kernresonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)
NO ₂	Nitro
OMe	Methoxy
<i>o</i> -ph	<i>ortho</i> -Phenylendiamin
OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
OTs	<i>p</i> -Tosylat (<i>p</i> -Toluolsulfonat)
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenathrolin
ppm	<i>engl.</i> Parts per million
pyc	2-Pyridincarboxylat (2-Picolinat)
pyim ⁻	2-(Imidazol-2-yl)pyridin-Anion
pyim-H	2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin
pyim-m	2-(1-Methyl-imidazol-2-yl)pyridin
pyim-ph	2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin
pyim-ph-NO ₂	2-[1-(4-Nitrophenyl)-imidazol-2-yl]pyridin
pyim-ph-OMe	2-[1-(4-Methoxyphenyl)-imidazol-2-yl]pyridin
chim-H	2-(1H-Imidazol-2-yl)chinolin
chim ⁻	2-(Imidazol-2-yl)chinolin-Anion
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SCE	gesättigte Kalomelelektrode (<i>engl.</i> saturated calomel electrode)
SCO	<i>Spincrossover</i>
sh	Schulter (<i>engl.</i> shoulder)
SQUID	<i>engl.</i> Superconducting Quantum Interference Device
t	Triplett
TBAP	Tetrabutylammoniumperchlorat
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus (<i>engl.</i> temperature-independent paramagnetism)

UV/VIS	ultraviolett/sichtbar (<i>engl.</i> ultraviolet / visible)
vgl.	vergleiche
vs.	Versus, gegen
z. B.	zum Beispiel

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, Pascal Peter, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern Landau selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Die Übernahme wörtlicher Zitate aus der Literatur sowie die Verwendung der Gedanken anderer Autoren habe ich an den entsprechenden Stellen innerhalb der Arbeit gekennzeichnet. Ich erkläre außerdem, dass die vorliegende Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Neustadt a. d. Weinstraße, im Juli 2023

Pascal Peter

für Steffi, Lian und Leni

1 Einleitung

Im modernen, digitalen Zeitalter ist die Nachfrage nach immer besseren und leistungstärkeren Technologien von großer Bedeutung. Besonders im Bereich der Computertechnologie zeigte sich in den letzten Jahrzehnten diesbezüglich ein enormer Fortschritt. In den 60er Jahren stellte Gordon Moore ein empirisches Gesetz auf, das die Problematik dieser rasanten Entwicklung verdeutlicht.¹ Er postulierte, dass sich alle 18 Monate die Leistung eines Computers verdoppeln muss, um den Anforderungen der modernen Gesellschaft gerecht zu werden. Dazu müsste sich in diesem Zeitraum die Anzahl an Transistoren auf einer vorgegebenen Fläche ebenfalls verdoppeln. Dieser lineare Zusammenhang kann grundlegend bis zur heutigen Zeit beobachtet werden und findet seine Grenzen im atomaren Bereich. Eine solch enorme Leistungssteigerung erfordert auch immer bessere Methoden zur Speicherung der verarbeiteten Daten. Hierbei könnten diese auch, anstatt als Nullen und Einsen, mittels zweier elektronischer Zustände auf molekularer Ebene gespeichert werden.² An diesem Punkt stehen die in dieser Arbeit untersuchten *Spin Crossover*-Verbindungen im Vordergrund. Bereits 1931 wurde das *Spin Crossover*-Phänomen von *Cambi et al.* an Eisen(III)-Tris-(N,N-dialkyldithiocarbamato)-Komplexen untersucht.³ Die Grundlagen auf diesem Gebiet wurden in den darauffolgenden Jahren von *E. König*, *H. A. Goodwin* und *P. Gülich* weiter erforscht.^{4,5} Hierbei handelt es sich um Koordinationsverbindungen der $3d^4$ bis $3d^7$ -Übergangsmetalle. Solche Verbindungen können in zwei elektronischen Zuständen vorliegen, einem *low-spin*-(LS) und einem *high-spin*-Zustand (HS). Durch externe Einflüsse, wie Temperatur, Licht oder Druck, besteht die Möglichkeit diese ineinander zu überführen, weshalb sie auch als molekulare Schalter betitelt werden. In den letzten Jahrzehnten wurden immer neuere Verbindungen beschrieben und auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Für die Anwendung solcher Verbindungen ist es wünschenswert, dass der SCO-Prozess abrupt, quantitativ und reproduzierbar abläuft. Des Weiteren ist eine möglichst breite Hystereseschleife im Bereich der Raumtemperatur von Interesse.⁶ Neben der Verbesserung des klassischen thermischen SCO-Verhaltens, wird nach neuen Methoden zur Erreichung solcher Spinzustandsänderungen gesucht. Photochemische Reaktionen zeichnen sich durch eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit aus und können bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Diese Eigenschaften machen solche Reaktionen daher interessant als Alternative auf dem Gebiet der molekularen Schalter. In der folgenden Arbeit stehen daher solche photochromen Verbindungen im Vordergrund. Die Grundidee ist hierbei, dass sich intramolekulare photochemisch initiierte

Umlagerungen in der Ligandenperipherie auf die Eigenschaften der Ligandenfeldstärke auswirken und so der Spinzustand des Metallzentrums geändert werden kann.⁷

1.1 Spin Crossover

1.1.1 Spin Crossover in Eisen(II)-Komplexen

Das *Spin Crossover*-Phänomen (SCO) tritt hauptsächlich bei oktaedrisch koordinierten Metallkomplexen der ersten Übergangsmetallreihe mit einer Elektronenkonfigurationen $3d^4$ bis $3d^7$ auf. Aufgrund des oktaedrischen Ligandenfeldes spalten die im freien Ion entarteten d -Orbitale in drei t_{2g} - und zwei e_g^* -Orbitale auf, wobei die Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} bzw. $10 Dq$ entspricht. Daraus resultieren zwei Besetzungsmöglichkeiten dieser Orbitale. Gemäß der Hund'schen Regel werden zunächst die energetisch tiefer liegenden t_{2g} -Orbitale einfach besetzt. Ist die Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} größer als die Spinpaarungsenergie P werden die t_{2g} -Orbitale doppelt besetzt. Dieser elektronische Zustand mit geringstmöglicher Spinmultiplizität wird *low-spin*-Grundzustand (LS) genannt. Ist jedoch die Spinpaarungsenergie P größer als die Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} liegt der angeregte *high-spin*-Zustand (HS) vor. Hier werden nach einfacher Besetzung der t_{2g} -Orbitale zunächst die energetisch höher liegenden e_g^* -Orbitale besetzt, was zu einem Zustand höchstmöglicher Spinmultiplizität führt.^{4,8}

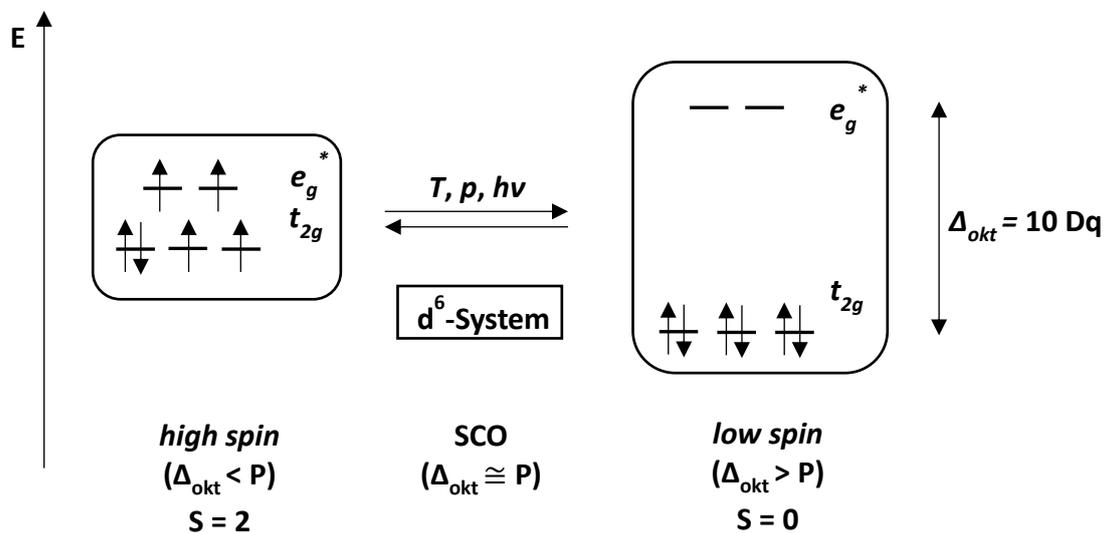


Abbildung 1 Ligandenfeldaufspaltung der d -Orbitale eines oktaedrisch koordinierten Eisen(II)-Komplexes im *high-spin*- und im *low-spin*-Zustand.⁸

In Abbildung 1 sind die elektronischen Besetzungen des HS- und LS-Zustands einer Eisen(II)-Koordinationsverbindung ($3d^6$) im oktaedrischen Ligandenfeld dargestellt. Empirisch stellte sich heraus, dass Eisen(II)-Komplexe überwiegend in N_6 -Koordination SCO-Verhalten aufweisen. Im LS-Zustand sind die t_{2g} -Orbitale vollständig besetzt. Dies führt zu einem diamagnetischen Zustand mit dem Gesamtspin $S = 0$. Im HS-Zustand liegen vier ungepaarte Elektronen vor, woraus ein paramagnetischer Zustand mit dem Gesamtspin $S = 2$ resultiert. SCO-Verbindungen stellen nun einen Grenzfall dar, indem die Spinpaarungsenergie P und die Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} in der gleichen Größenordnung liegen. Dies hat zur Folge, dass durch äußere Einflüsse, wie Temperatur, Licht oder auch Druck, das HS-LS-Gleichgewicht beeinflusst werden kann.⁹⁻¹¹ Des Weiteren können *Spin Crossover*-Verbindungen in den meisten Fällen anhand ihrer Farben unterschieden werden. Bei Eisen(II)-Verbindungen mit oktaedrischer Koordination des Zentralions resultiert die Farbe aus d-d- ($t_{2g} \rightarrow e_g^*$) oder auch MLCT-Übergängen. Die Energie, welche bei der Absorption von Licht aufgenommen wird, ist abhängig von der Größe der Ligandenfeldaufspaltung. Im LS-Zustand liegt das absorbierte Licht im sichtbaren Bereich, was bei Eisen(II)-Komplexen mit N_6 -Koordination oft zu violett bis rot gefärbten Substanzen führt. In *high-spin*-Komplexen ist der d-d-Übergang in Richtung höherer Wellenlängen verschoben, wodurch diese keine oder geringere Färbungen aufweisen. Eisen(II)-Komplexe sind die am meisten untersuchten SCO-Verbindungen. Aufgrund des diamagnetischen LS-Zustands und des paramagnetischen HS-Zustands können solche Verbindungen anhand magnetischer Suszeptibilitätsmessungen (SQUID) gut analysiert werden. Des Weiteren sind Mößbauerspektroskopie, optische Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse hilfreiche Messmethoden.¹²⁻¹⁴

Die Aufspaltung der d-Orbitale eines d^6 -Systems im Oktaederfeld kann mit Hilfe des in Abbildung 2 dargestellten *Tanabe-Sugano*-Diagramms veranschaulicht werden.¹⁵ Hierbei ist die Energie eines elektronischen Zustandes (dargestellt durch Termsymbole) bei Erhöhung der Ligandenfeldaufspaltung Δ_{okt} abgebildet.^{5,10} Es handelt sich um ein Diagramm, in dem für alle elektronischen Zustände eines oktaedrischen Systems die Energiedifferenz E zum (typischerweise) niedrigsten Zustand gegen die Ligandenfeldaufspaltung Δ aufgetragen ist, beide Größen normiert auf den Racah-Parameter B . Dieser ist ein Maß für die Elektron-Wechselwirkung. Für ein Eisen(II)-Komplex mit der Elektronenkonfiguration d^6 kann aus dem *Tanabe-Sugano*-Diagramm der Spinzustand bestimmt werden. Bei Liganden mit geringer Ligandenfeldstärke liegt ein Eisen(II)-Komplex im *high-spin*- $^5T_{2g}$ -Grundzustand vor. Nimmt die

Ligandenfeldstärke zu wird der 1A_1 -Zustand der Grundzustand. Diese Elektronenkonfiguration entspricht dem *low-spin*-Zustand. Liegt die Ligandenfeldstärke im Grenzbereich Δ_{kit} , kann durch Veränderungen der äußeren Bedingungen eine Spinzustandsänderung erfolgen.

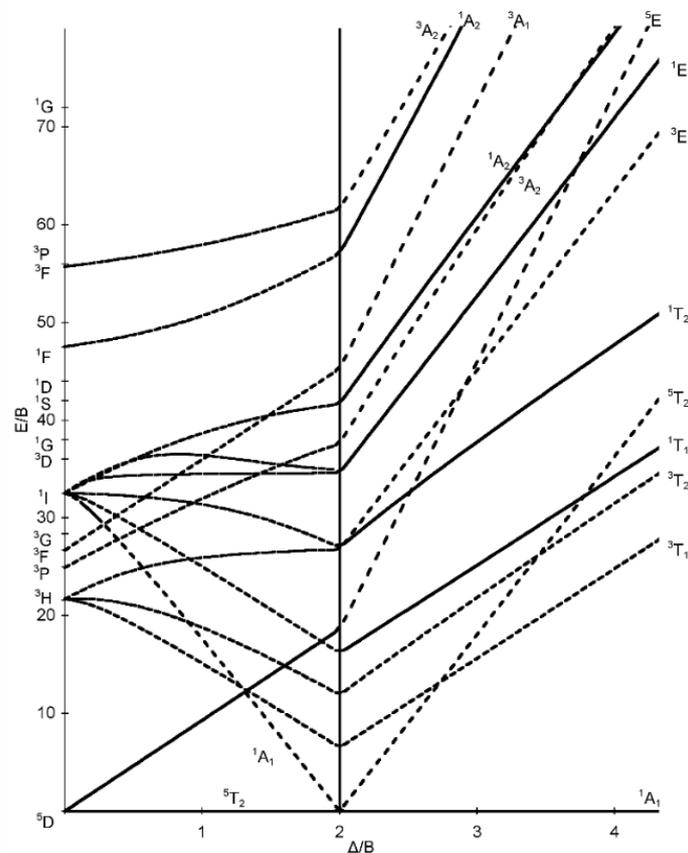


Abbildung 2 Tanabe-Sugano-Diagramm eines $3d^6$ -Ions im oktaedrischen Ligandenfeld.⁸

Neben der Ligandenfeldstärke beeinflusst auch der Metall-Ligand-Abstand den Spinzustand eines Metallkomplexes. In Abbildung 3 sind die elektronischen Grundzustände $^1A_{1g}$ (*low-spin*) und $^5T_{2g}$ (*high-spin*) und die dazugehörigen vibronischen Zustände eines Eisen(II)-Komplexes dargestellt. Dazu ist die Energie gegen die durchschnittliche $d(\text{Fe-N})$ -Bindungslänge aufgetragen. Aufgrund der Besetzung von antibindenden e_g -Orbitalen ist der HS- gegenüber dem LS-Potentialtopf zu größeren Metall-Ligand-Abständen $d(\text{Fe-N})$ verschoben. Dies hat in Verbindungen mit neutralen Liganden eine Vergrößerung der Fe-N-Bindungslängen um ca. 0.2 \AA zur Folge, woraus eine Energiebarriere für den thermischen LS-HS-Übergang resultiert.^{10,16,17} Bei anionischen Liganden sind etwas kleinere Bindungslängenänderungen zu beobachten.¹⁸ Um eine solche Barriere zu überwinden, müssen die angeregten Schwingungszustände energetisch gleich sein.

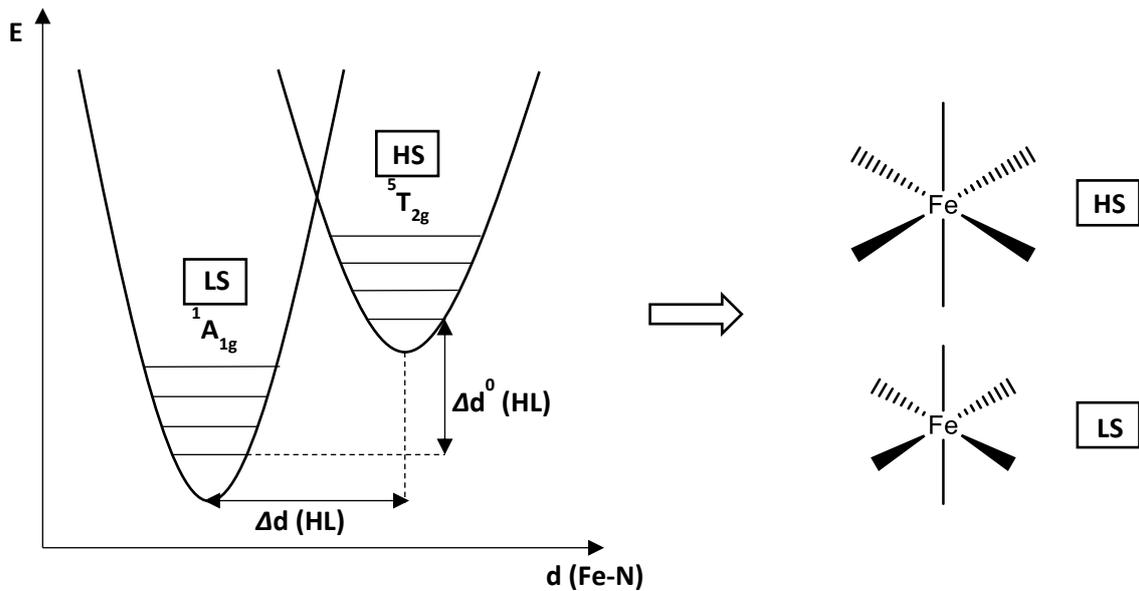


Abbildung 3 Darstellung der elektronischen Grundzustände $^1A_{1g}$ (LS) und $^5T_{2g}$ (HS) eines oktaedrischen Eisen(II)-Komplexes in Abhängigkeit von der durchschnittlichen Fe-L(N)-Bindungslänge.

Welcher Zustand der energetisch günstigste ist, hängt hauptsächlich von den Liganden ab. Ist der $^5T_{2g}$ -Potentialtopf, nicht wie in Abbildung 3 dargestellt, gegenüber dem $^1A_{1g}$ -Potentialtopf zu geringeren Energien verschoben, wird die Verbindung im *high-spin* Zustand vorliegen. Eine Voraussetzung für SCO-Verhalten ist, dass die Differenz der Nullpunktenergien beider Zustände in der Größenordnung thermischer Energien liegt. Anhand der in Abbildung 4 dargestellten Bereiche der Ligandenfeldstärke kann der Spinzustand eines Eisen(II)-Komplexes abgeschätzt werden. Demnach kann ein *Spin Crossover* dann erfolgen, wenn für ein HS-System die Ligandenfeldstärke zwischen 11500 cm^{-1} und 12500 cm^{-1} bzw. für ein LS-System zwischen 12500 cm^{-1} und 21000 cm^{-1} liegt.¹⁰

Ligandenfeldstärke Δ	Spinzustand
$10 Dq^{\text{HS}} < 11000\text{ cm}^{-1}$	<i>high-spin</i>
$10 Dq^{\text{HS}} \approx 11500\text{ cm}^{-1}$ bis 12500 cm^{-1}	<i>Spin Crossover</i>
$10 Dq^{\text{LS}} \approx 12500\text{ cm}^{-1}$ bis 21000 cm^{-1}	<i>Spin Crossover</i>
$10 Dq^{\text{LS}} > 21500\text{ cm}^{-1}$	<i>low-spin</i>

Abbildung 4 Ligandenfeldstärken $10 Dq^{\text{LS}}$ und $10 Dq^{\text{HS}}$ von oktaedrischen *low-spin*, SCO- und *high-spin*-Eisen(II)-Komplexen.¹⁰

Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung (Gl. 1) kann erklärt werden, welcher Spinzustand thermodynamisch bevorzugt wird.

$$\Delta G = \Delta H + T\Delta S \quad (\text{Gl. 1})$$

Bei tiefen Temperaturen muss der Enthalpieanteil ΔH überwiegen, damit die freie Energie ΔG negative Werte annimmt. Im LS-Zustand sind die energetisch tiefer liegenden t_{2g} -Orbitale besetzt. Daher wird dieser bei tiefen Temperaturen bevorzugt. Der HS-Zustand besitzt aufgrund der schwächeren Fe-N-Bindungen eine höhere Schwingungsentropie und ist dementsprechend bei hohen Temperaturen begünstigt, da hier der Entropieanteil $T\Delta S$ überwiegt und somit $\Delta G < 0$ wird. Des Weiteren kann ein Spin-Übergang durch Druckänderungen herbeigeführt werden. Unter hohem Druck wird aufgrund der geringeren M-L-Bindungslängen der LS-Zustand bevorzugt. Eine dritte Möglichkeit ist die Schaltung mittels elektromagnetischer Strahlung, bekannt unter dem sogenannten LIESST-Effekt (Light induced spin state trapping). Dieser wurde erstmals 1984 von *Gütlich et al.* an einem $[\text{Fe(II)L}_6](\text{BF}_4)_2$ -Komplex (L = Propyltetrazol) beobachtet. Hierbei kann bei tiefen Temperaturen durch Einstrahlen mit Licht einer bestimmten Wellenlänge der LS- in den HS-Zustand überführt werden. Aufgrund der in Abbildung 3 dargestellten Energiebarriere kann dieser nicht mehr in den energetisch günstiger liegenden LS-Zustand gelangen. Dieser Prozess ist reversibel und kann wiederum mittels elektromagnetischer Strahlung oder Erhöhung der Temperatur aus dem HS-Zustand zurück in den LS-Zustand überführt werden.¹⁹⁻²¹

In Mehrelektronensystemen kann das magnetische Moment μ_{eff} einer Komplexverbindung mit der „spin-only“-Formel (Gl. 2) berechnet werden. Diese gilt hauptsächlich für 3d-Übergangsmetalle, da hier die Spin-Bahn-Kopplung eine geringe Rolle spielt und somit nur die Wechselwirkung der Elektronenspins berücksichtigt werden muss.

$$\mu_{eff} = g_s \sqrt{S(S + 1)} \mu_B \quad (\text{Gl. 2})$$

S bezeichnet hierbei den Gesamtspin des Zentralatoms und berechnet sich aus der Summe der Spins aller ungepaarten Elektronen. μ_B entspricht dem Bohrschen Magneton und g_s dem gyromagnetischen Verhältnis mit $g_s \cong 2.0$. Zwischen dem magnetischen Moment μ_{eff} und der

magnetischen, molaren Suszeptibilität χ_m besteht der in Gl. 3 gezeigte Zusammenhang, wobei k_B für die Boltzmann-Konstante und N_A für die Avogadro-Zahl steht.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k_B}{N_A\mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi_m T} \quad (\text{Gl. 3})$$

Durch Einsetzen von Gl. 2 in Gl. 3 ergibt sich der in Gl. 4 beschriebene Zusammenhang.

$$\chi_m T = g_s^2 \cdot S(S + 1) \cdot \frac{3k_B^2}{N_A} \quad (\text{Gl. 4})$$

Die molare Suszeptibilität χ_m ist nun ausschließlich abhängig vom Gesamtspin S , da sonst Gl. 4 nur noch aus Konstanten besteht. Durch Messung von $\chi_m T$ unter Änderung der Temperatur können somit Komplexverbindungen bezüglich ihrer *Spin Crossover*-Eigenschaften untersucht werden. In Eisen(II)-Komplexen ist aufgrund des diamagnetischen LS- und des paramagnetischen HS-Zustands die Änderung von $\chi_m T$ gut nachvollziehbar. Der *low-spin*-Zustand zeigt nach Gl. 2 einen $\chi_m T$ -Wert von $0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, der *high-spin*-Zustand einen Wert von $3.25 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.

$$(\chi_m T)_{ges} = (\chi_m T)_{HS} + (\chi_m T)_{LS} \quad (\text{Gl. 5})$$

Der Gesamtwert für $\chi_m T$ setzt sich additiv aus $(\chi_m T)_{HS}$ und $(\chi_m T)_{LS}$ zusammen (Gl. 5). Am Wendepunkt $T_{1/2}$ der Kurve befindet sich das System in einem Zustand, indem die HS- und LS-Komponenten vorliegen. In mononuklearen Komplexverbindungen entspricht dies einem 50:50-Verhältnis. Ein temperaturabhängiger *Spin Crossover* kann sich auf unterschiedliche Art und Weise zeigen. Um dies zu veranschaulichen sind in Abbildung 5 verschiedene Möglichkeiten anhand von γ_{HS} -vs.- T -Kurven schematisch dargestellt. Bei $\gamma_{HS} = 1.0$ liegt die Verbindung ausschließlich im HS-Zustand vor. In Abbildung 5a ist ein gradueller Übergang zu beobachten. Hierbei findet ein quantitativ ablaufender *Spin Crossover* innerhalb eines weiten Temperaturbereichs statt.^{4,22,23}

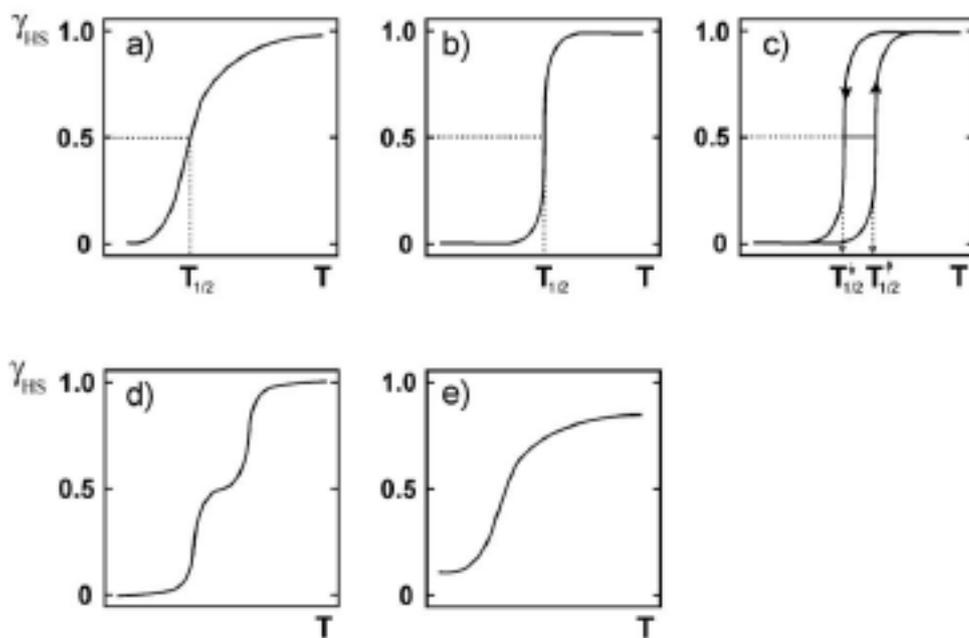


Abbildung 5 Unterschiedliche, durch SCO verursachte, temperaturabhängige Spinübergangskurven; a) gradueller Übergang b) abrupter Übergang c) Hysterese-Kurve. a) zweistufiger SCO, b) unvollständiger SCO.²⁴

Die Steigung der Kurve korreliert mit der Kooperativität der spin-tragenden Metallzentren.^{25,26} Daher werden graduelle Übergänge besonders bei Komplexen in Lösung beobachtet. Im Festkörper kann der Grad der Kooperativität durch Gegenionen oder Lösungsmittelmoleküle erhöht werden, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Dieser Effekt kann auch bei einer Ausbildung von van-der-Waals- und π - π -Wechselwirkungen zwischen den Liganden beobachtet werden.²⁷ Daraus resultiert die in Abbildung 5b dargestellte γ_{HS} -vs.- T -Kurve, in der ein abrupter Übergang von *low-spin* zu *high-spin* innerhalb weniger Kelvin veranschaulicht ist. Eine Steigerung dazu stellt die in Abbildung 5c gezeigte γ_{HS} -vs.- T -Kurve dar. Die untersuchte Verbindung weist in diesem Fall Hysterese-Verhalten auf. Bei Erhöhung der Temperatur wird der LS-Zustand in den HS-Zustand überführt. Darauffolgendes Abkühlen führt zu einer Verschiebung von $T_{1/2}$ in Richtung tieferer Temperaturen. Durch stark ausgeprägte Kooperativität kann eine Bistabilität vorliegen, was einen ‚Memory-Effekt‘ zur Folge hat. Dies beruht entweder auf intramolekularen strukturellen Veränderungen oder einer Phasenumwandlung.⁶ In Abbildung 5d ist stufenweises SCO-Verhalten dargestellt. Dies tritt hauptsächlich bei dinuklearen Koordinationsverbindungen auf, wo drei mögliche Spinzustände beobachtet werden können. Zu Beginn liegen die Metallzentren im [HS-HS]-Zustand vor. Beim Abkühlen wird dieser zunächst in einen [HS-LS]-Zustand überführt, welcher

am zweiten Plateau der Kurve d) zu beobachten ist. Nach weiterem Abkühlen befinden sich die Metallzentren in einem [LS-LS]-Zustand.^{28,29} Bei mononuklearen Komplexverbindungen kann ein Plateau auch durch ein HS-LS-Gemisch verursacht werden. Dieses kann aus einer Phasenumwandlung resultieren.³⁰ In Abbildung 5e ist unvollständiges *Spin Crossover*-Verhalten zu beobachten. Aus strukturellen Gründen können nicht alle Metallzentren im LS- oder im HS-Zustand vorliegen. Daher liegt auch bei tiefen Temperaturen ein HS-LS-Gemisch vor, Eisen(II)-Komplexe zeigen in diesem Fall kein Abfallen des $\chi_M T$ -Wertes auf einen Endwert von $\gamma_{HS} = 0$.²⁴

In der Literatur findet sich eine große Anzahl von Eisen(II)-SCO-Komplexen. Bereits in den 60er-Jahren konnte das SCO-Phänomen an Fe(III)-tris(dithiocarbamaten) entdeckt werden.³ Ungefähr 30 Jahre später wurde mit dem [Fe(phen)₂(NCS)₂]-Komplex (phen = 1,10-Phenantrolin) das erste Mal ein SCO-Komplex vollständig temperaturabhängig charakterisiert.³¹ Neben oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen konnten des Weiteren Eisen(III)-, Cobalt(III)-, Chrom(II)- und auch Mangan(III)-Komplexverbindungen, die SCO-Verhalten aufweisen, publiziert werden.^{32,33,34,35} Bei den genannten Publikationen handelt es sich nur um ausgewählte Beispiele.

1.1.2 *Spin Crossover* in Cobalt(II)-Komplexen

Neben den am meisten untersuchten Eisen(II)-SCO-Verbindungen, kann auch in diversen, oktaedrischen Cobalt(II)-Komplexen SCO-Verhalten beobachtet werden. Es handelt sich hierbei um ein d⁷-System, die Besetzungsmöglichkeiten der e_g*- und t_{2g}-Orbitale sind in Abbildung 6 schematisch dargestellt. Durch die Elektronenkonfiguration (t_{2g})⁵(e_g*)² im HS-Zustand ergibt sich ein Gesamtspin von S = 3/2. Im LS-Zustand resultiert hingegen aus einer Verteilung der Elektronen von (t_{2g})⁶(e_g*)¹ ein Gesamtspin von S = 1/2. Im Vergleich zum *Spin Crossover* von oktaedrischen Eisen(II)-Komplexen wird lediglich ein Elektron in ein antibindendes Orbital verschoben. Daraus resultieren kleinere Metall-Ligand-Bindungslängenänderungen während eines LS-HS-Übergangs. Hierbei können Werte in der Literatur für die Veränderung der Bindungsabstände von ungefähr 0.1 Å gefunden werden.^{36–38} Des Weiteren treten keine Veränderungen aller Metall-Ligand-Bindungen auf, sondern entweder Veränderungen der äquatorialen oder axialen Bindungen. Auch dies kann auf die

Einelektronenübertragung zurückgeführt werden. Daraus folgen zusätzlich geringere kooperative Effekte zwischen den Metallzentren, was weiterhin zu einer geringeren Wahrscheinlichkeit von Hysterese-Verhalten und graduelleren Spinzustandsänderungen führt.

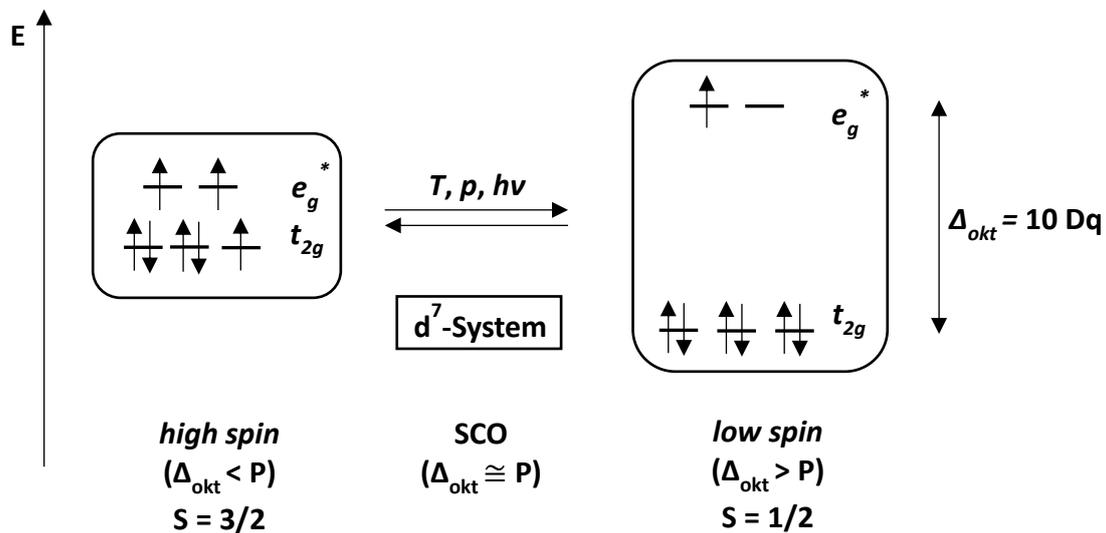


Abbildung 6 Ligandenfeldaufspaltung der d-Orbitale einer oktaedrisch koordinierten Cobalt(II)-Verbindung im High-Spin- und im Low-Spin-Zustand.

Bei einem Vergleich zu Eisen(II)-Komplexen ist der Beitrag zur Ligandenfeldaufspaltung von einem Cobalt(II)-Metallion kleiner. Dies und die Tatsache, dass auch eine geringere Spinpaarungsenergie bei Cobalt(II)-Verbindungen vorliegt, führt dazu, dass um in Cobalt(II)-Komplexen SCO-Verhalten zu erhalten stärkere Liganden benötigt werden. Auch muss beachtet werden, dass im Cobalt(II)-Ion ein starker Jahn-Teller-Effekt vorliegt, was oft zu einer verzerrten Oktaedersymmetrie führt.³⁹

Mit Hilfe des magnetischen Moments kann der Spinzustand eines Cobalt(II)-Komplexes ermittelt werden. Für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe ($S = 1/2$) wird gemäß der *spin-only*-Formel ein Wert von $1.73 \mu_B$ erwartet, welcher auch größtenteils experimentell beobachtet wird. Im HS-Zustand ($S = 3/2$) hingegen tritt eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung auf, weshalb die Werte für das effektive magnetische Moment deutlich über dem theoretischen Wert von $3.87 \mu_B$ liegen.^{40,41}

1.1.3 Pericyclische Reaktionen

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist das Prinzip der pericyclischen Reaktionen. Hierbei handelt es sich um Reaktionen, die konzertiert über einen cyclischen Übergangszustand ablaufen und bei denen eine kontinuierliche Umordnung von Elektronen stattfindet. Als Beispiel kann die Diels-Alder-Reaktion genannt werden (vgl. Abbildung 8). Diese zeichnet sich durch die Verknüpfung eines konjugierten Diens mit einem Alken aus und kann auch als [4+2]-Cycloaddition betrachtet werden, wobei die Zahlen vier und zwei für die Anzahl der an dem Ringschluss beteiligten π -Elektronen stehen. Die Reaktion erfolgt über einen cyclischen Übergangszustand mit $6 e^-$. Der neu gebildete Ring erfolgt unter Ausbildung neuer σ -Bindungen auf Kosten von π -Bindungen.^{42,43}

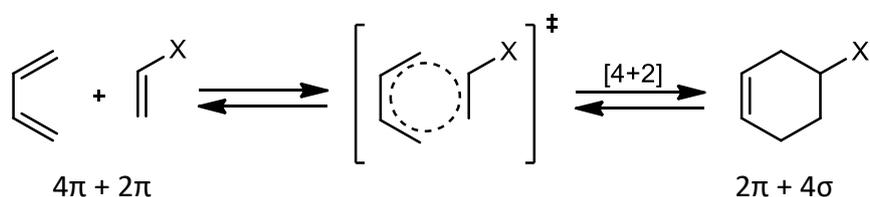


Abbildung 7 Darstellung einer [4+2]-Cycloaddition am Beispiel einer Diels-Alder-Reaktion.

Neben der [4+2]-Cycloaddition sind weitere pericyclische Reaktionen bekannt. Bei sigmatropen Umlagerungen findet eine intramolekulare Verschiebung einer σ -Bindung entlang eines konjugierten π -Systems statt. Die Anzahl der σ - und π -Bindungen bleibt im Reaktionsverlauf unverändert. Ein bekanntes Beispiel einer sigmatropen [3,3]-Verschiebung ist die in Abbildung 8 dargestellte Cope-Umlagerung.^{44,45}

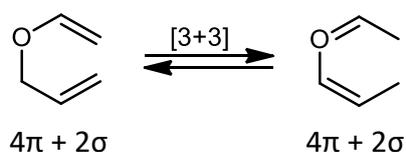


Abbildung 8 Darstellung einer sigmatropen [3,3]-Verschiebung am Beispiel einer Cope-Umlagerung.

Bei einer dritten Variante handelt es sich um electrocyclische Reaktionen. Ein konjugiertes π -Elektronensystem kann unter Ausbildung einer neuen σ -Bindung einen intramolekularen Ringschluss vollziehen. In Abbildung 9 ist eine solche Reaktion am Beispiel der Bildung von 1,3-Cyclohexadien aus 1,3,5-Hexatrien dargestellt.

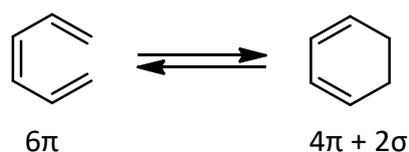


Abbildung 9 Darstellung einer electrocyclischen Reaktion am Beispiel von 1,3,5-Hexatrien.

Mit Hilfe der Woodward-Hoffmann-Regeln können pericyclische Reaktionen genauer erklärt werden. Je nach Anzahl der beteiligten π -Elektronen kann eine solche Reaktion thermisch oder photochemisch initiiert werden. Dies lässt sich anhand der Grenzorbitale eines 6π e^- -Systems in Abbildung 10 veranschaulichen. Bei thermisch angeregten Reaktionen findet eine C-C-Verknüpfung immer ausgehend vom höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) statt. Nur bei einer disrotatorischen Überlappung der äußeren Orbitale kann eine neue Bindung unter Symmetrienerhalt erfolgen. Photochemisch angeregte Reaktionen hingegen erfolgen aus dem ersten angeregten Zustand (LUMO) und resultieren daher bei einem 6π e^- -System nur aus einer konrotatorischen Überlappung. Dies gilt für alle Systeme mit $4n + 2$ π -Elektronen. Der umgekehrte Fall tritt dementsprechend bei $4n$ π -Elektronen ein. Eine photochemische Reaktion erfolgt hier über einen disrotatorischen und eine thermisch initiierte Reaktion über einen konrotatorischen Mechanismus.⁴⁶ Als Beispiel kann die [4 + 4]-Cycloaddition genannt werden. Die photoinduzierte Dimerisierung von Anthracen erfolgt nach einem disrotatorischen Mechanismus.⁴⁷

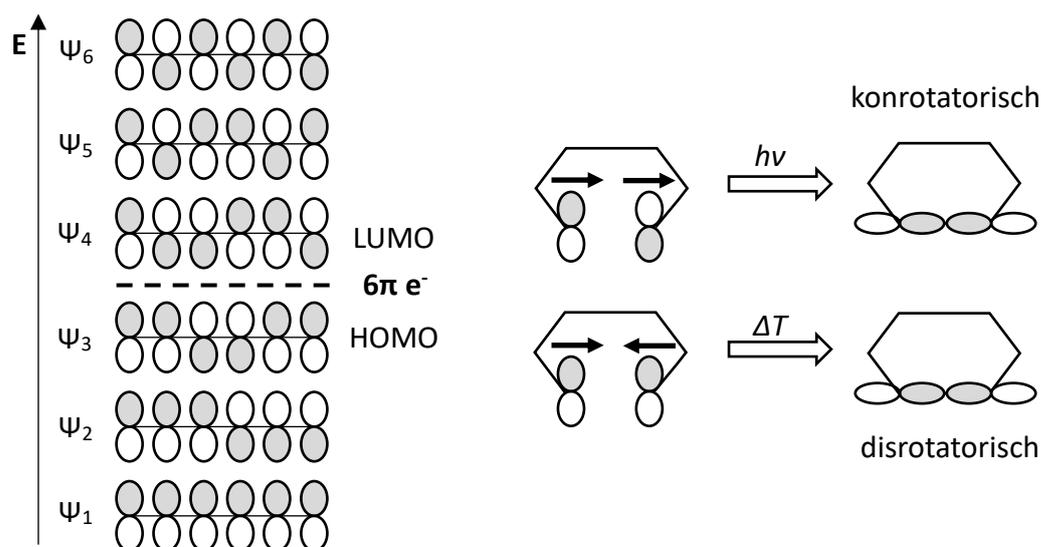


Abbildung 10 Ringschluss gemäß der Woodward-Hoffmann-Regeln für ein 6π -Elektronensystem.

Im Rahmen dieser Arbeit sind die erstmals 1988 von *Irie* und *Mohri* publizierten, photochromen Diarylalkene von Interesse.⁴⁸ In Abbildung 11 sind strukturelle Zeichnungen solcher 1,2-Bis(thiazolyl)-perfluorocyclopentene dargestellt. Bei dem intramolekularen Ringschluss in diesen Verbindungen handelt es sich, gemäß der Woodward-Hoffmann-Regel für ein konjugiertes 6π -Elektronensystem, um eine photochemisch induzierte, elektrozyklische Ringschlussreaktion nach einem konrotatorischen Mechanismus.

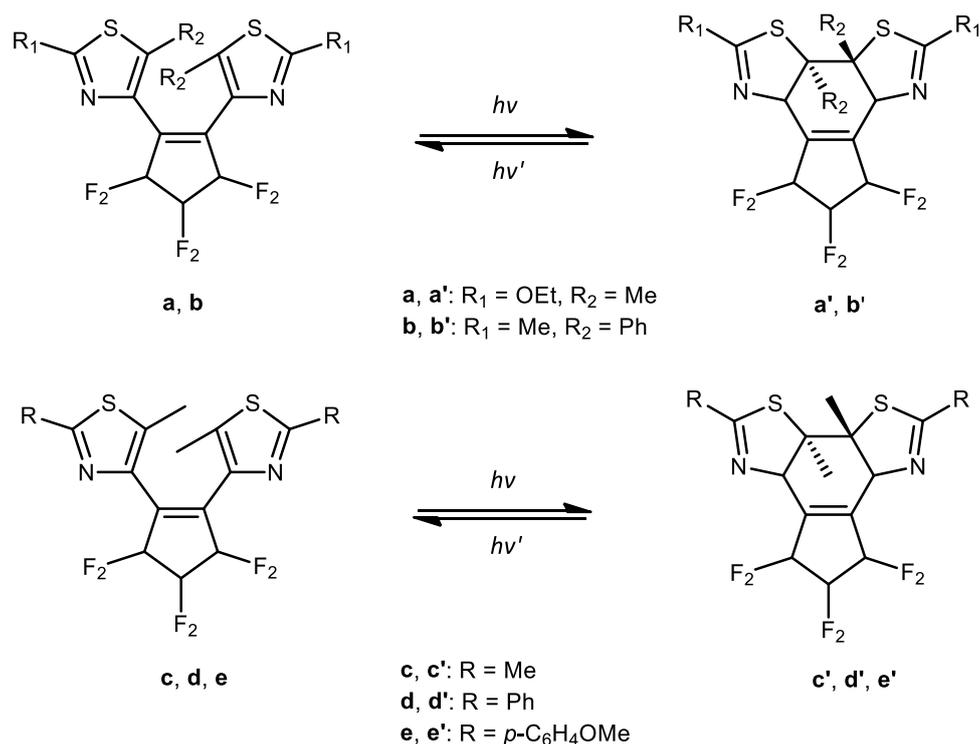


Abbildung 11 Strukturelle Zeichnungen der photochromen 1,2-Bis(thiazolyl)-perfluorocyclopentene.⁴⁸

Die Verbindungen unterscheiden sich zum einen durch die Substituenten am Thiazolring und auch an der Verknüpfungstelle des Thiazolrings mit dem perfluorierten Cyclopentenring. Besonders bei einem Vergleich der 1,2-Bis(thiazol-4'-yl)perfluorocyclopentene **a** und **b** mit den 1,2-bis(thiazol-5'-yl)perfluorocyclopenten **c**, **d** und **e** zeigen sich signifikante Unterschiede in den photochemischen Eigenschaften. Dies wurde anhand von UV/VIS-Spektroskopie in Lösung untersucht. Nach Bestrahlung mit Licht im UV-Bereich können neue Banden im Spektrum zwischen 300 nm und 525 nm gefunden werden. Diese Banden können den Formen **a'** bis **e'** zugeordnet werden und sind auf die Verbindungen in ihrer geschlossenen Form zurückzuführen. Des Weiteren wird gezeigt, dass die Ringbildung ein sowohl thermisch als auch photochemisch initiiertes reversibler Prozess ist. In der Literatur ist darüber hinaus eine große Anzahl solcher photochromen Verbindungen mit unterschiedlichsten

Anwendungsbereichen bekannt.⁴⁹⁻⁵⁴ Auch konnten anhand von kristallinen Proben photochrome Eigenschaften von Diarylalkenen im Feststoff gefunden werden.⁵⁵ Das in der folgenden Arbeit verwendete System leitet sich von diesen Diarylalkenen ab. Wie in Abbildung 12 dargestellt, handelt es sich hierbei um 2,5-Dimethylthienyl-Substituenten.

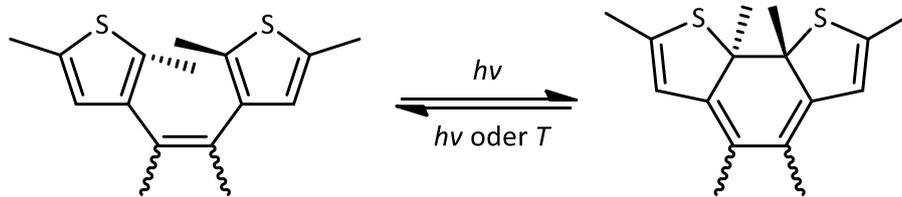


Abbildung 12 Schematische Darstellung eines intramolekularen, photochemisch induzierten Ringschlusses in einem System mit zwei 2,5-Dimethylthienylringen.

Eine große Anzahl solcher Verbindungen wurde 2001 von *Krayushkin et al.* publiziert.⁵⁶ Auch hier wurden alle Verbindungen auf ihre photochemischen Eigenschaften untersucht und untereinander verglichen. Eine Auswahl der dort beschriebenen photochromen Verbindungen ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Verbindungen unterscheiden sich größtenteils in ihrem Heterozyklus und dem dort gebundenen Substituenten R. Es wurden Oxazole, Thiazole und Imidazole charakterisiert.

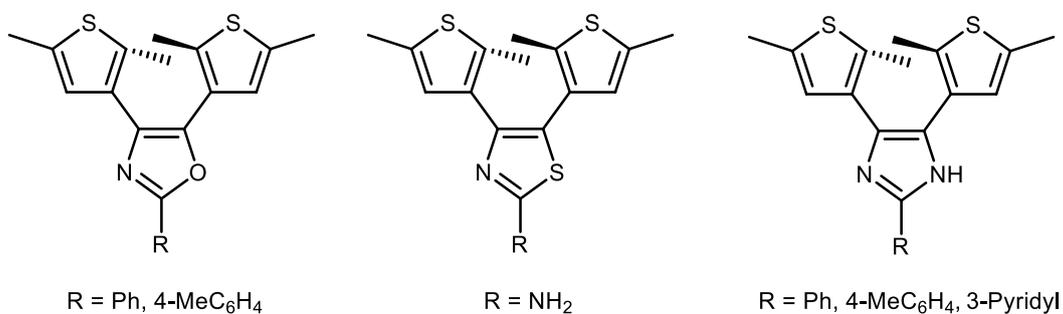


Abbildung 13 Übersicht von in 2-Position substituierten 4,5-Bis[2-5-dimethyl(thien-3-yl)]oxazolen, -thiazolen und imidazolen.⁵⁶

Auch diese Verbindungen wurden mit UV-Licht bestrahlt. Die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts hängt von einer für die jeweilige Verbindung in der offenen Form charakteristischen Bande ab. Beispielsweise wird dieser Übergang bei der Verbindung 4,5-Bis[2-5-dimethyl(thien-3-yl)]oxazol bei 314 nm detektiert. Während dem photochemisch initiierten Ringschluss wurde ein kontinuierlicher Anstieg eines weiteren Übergangs bei 525 nm beobachtet, der der geschlossenen Form der Verbindung zugeordnet werden kann. Bei der analogen Verbindung mit einem Imidazol- statt eines Oxazolrings liegt die Bande der offenen Form bei 306 nm und der neue Übergang bei 568 nm. Des Weiteren ist bekannt, dass

Verbindungen, die auf einem Imidazolring basieren, an der NH-Funktion substituiert werden können. Auch so kann auf die photochromen Eigenschaften Einfluss genommen werden. In Abbildung 14 ist eine Auswahl von in der Literatur beschriebenen 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)imidazol-2-yl]pyridinen zusammengestellt.^{57,58} Diese unterscheiden sich durch Substituenten am Imidazolring. Da es sich hierbei um Pyridinimidazole handelt, können solche Verbindungen in Metallkomplexen als Liganden eingesetzt werden. Daher ist dieses Strukturmotiv von besonderem Interesse in der folgenden Arbeit.

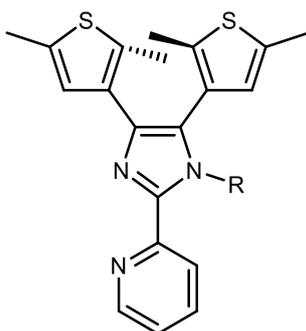


Abbildung 14 Strukturelle Darstellung von 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)imidazol-2-yl]pyridinen mit unterschiedlichen Substituenten R am Imidazolring.⁵⁷

Neben den Diarylalkenen sind weitere Systeme, die durch Einstrahlung von Licht im UV-Bereich reversibel umgesetzt werden können, literaturbekannt. Hierbei kann die photochemisch initiierte *cis-trans*-Isomerisierung von Styrol-Pyridin (stpy) genannt werden (vgl. Abbildung 15). Diese wurden anhand von Metallkomplexen untersucht. Hierbei hat sich anhand eines [Fe(stpy)₄(SCN)₂]-Komplexes gezeigt, dass die Konfiguration des Liganden einen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften hat.^{59,60}

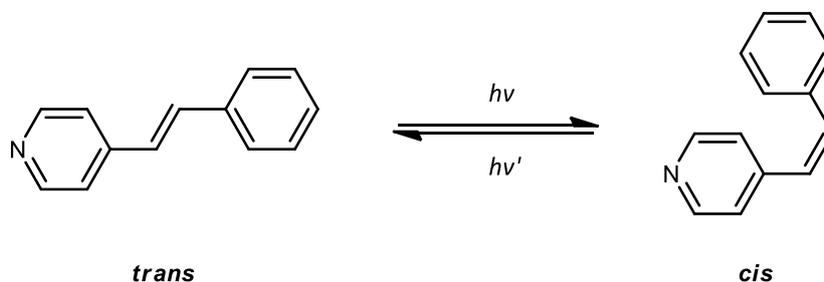


Abbildung 15 Photoisomerisierung von *trans*-Styrol-Pyridin zu *cis*-Styrol-Pyridin.

Zu einer weiteren Verbindungsklasse gehören die Spirooxazine. Bei diesen Verbindungen findet, im Gegensatz zu den Diarylakenen, eine photoinduzierte Ringöffnung statt. Wie in Abbildung 16 am Beispiel zweier Spirooxazine schematisch dargestellt ist, erfolgt nach der Photoaktivierung die Bildung eines Merocyanins.^{61,62} Die Verbindung mit Phenathrolin als Grundgerüst wurde auf ihre photochemischen Eigenschaften untersucht und zusätzlich an ein Co(III)-Zentrum komplexiert. Auch nach der Komplexierung wurden die photochromen Eigenschaften untersucht. Hierbei wurden Unterschiede in dem Spinzustand der Komplexe gefunden, die auf den unterschiedlichen Ligandenfeldstärken der offenen und geschlossenen Form beruhen.⁶³

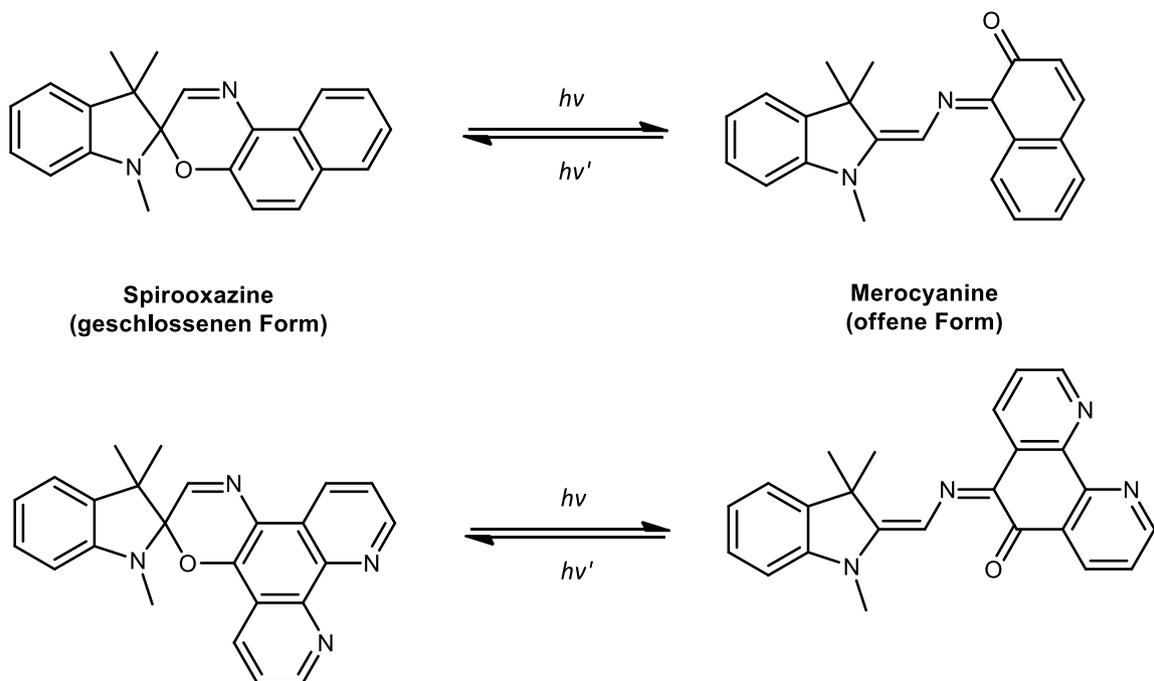


Abbildung 16 Strukturelle Zeichnungen von Spirooxazolen und ihren nach der photochemisch initiierten Ringöffnung gebildeten offenen Formen (Merocyanine).^{62,63}

2 Zielsetzung

In der Arbeitsgruppe *Krüger* konnten bereits zahlreiche oktaedrische Eisen(II)- und Cobalt(II)-Verbindungen synthetisiert und auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Alle Komplexe basieren auf einem tetradentaten Ligandensystem, genauer gesagt auf einem Diazapyridinophanliganden.^{64–66} Diese können jeweils über zwei Stickstoffatome in axialer (N_{Amin}) und äquatorialer (N_{Py}) Position koordinieren. Die sterische Rigidität hat dann Verzerrungen der idealen Oktaedersymmetrie zur Folge. Die zwei freien cis-ständigen Koordinationsstellen können dann von diversen ein- und zweizähligen Co-Liganden besetzt werden. Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden bieten somit durch viele Variationsmöglichkeiten ideale Bedingungen zur Untersuchung der elektronischen Struktur und somit auch der daraus resultierenden magnetischen Eigenschaften. Eine strukturelle Darstellung solcher Verbindungen, der Form $[M(L-N_4R'_2)(Y)](X)_n$, ist in Abbildung 17 zu sehen, wobei M für das Metallzentrum und Y für den Co-Liganden steht. Je nach Ladung des Komplexkations treten solche Verbindungen in kristalliner Form mit n Gegenion X auf.

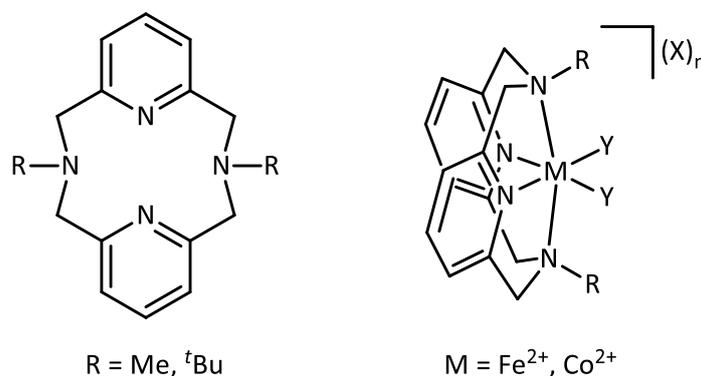


Abbildung 17 Darstellung des Diazapyridinophanliganden in nicht koordinierter Form (links) und komplexiert in Verbindungen des Typs $[M(L-N_4R'_2)(Y)](X)_n$ (rechts) (R = Me, ^tBu).

Es konnte gezeigt werden, dass durch den Einfluss der an den Aminstickstoffatomen befindlichen Methyl- bzw. *tert*-Butyl-Substituenten unterschiedliches magnetisches Verhalten in Eisen(II)-Komplexen beobachtet werden kann. Wohingegen der Thiocyanat-Komplex $[Fe(L-N_4Me_2)(NCS)_2]$ *Spin Crossover*-Verhalten aufweist, befindet sich der Komplex $[Fe(L-N_4^tBu_2)(NCS)_2]$ auch bei tiefen Temperaturen noch im *high-spin*-Zustand.⁶⁷ Entscheidend sind hierbei die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften. Der schwächere $L-N_4^tBu_2$ -Ligand favorisiert somit, im Vergleich zu $L-N_4Me_2$, den HS-Zustand, was auf eine geringere Ligandenfeldaufspaltung zurückzuführen ist. Auch durch die Wahl der Co-Liganden kann der

Spinzustand beeinflusst werden. Bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ handelt es sich ausschließlich um einen *high-spin*-Komplex. M. Graf konnte jedoch durch Austausch der schwachen Chlorid⁻ mit den, aufgrund der guten π -Akzeptoreigenschaften, starken Cyanid-Liganden den *low-spin*-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$ synthetisieren. Auch gelangen ihr die Darstellungen von Verbindungen mit den zweizähligen Co-Liganden 2,2'-Bipyridin (bipy) und Phenanthrolin (phen). Sowohl $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als auch $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zeigen im Feststoff SCO-Verhalten, was anhand der im Vergleich zu den CN⁻-Liganden weniger stark ausgeprägten π -Akzeptoreigenschaften von bipy und phen erklärt werden kann. Der Spinzustand des Eisen(II)-Zentralions lässt sich anhand der Fe-N-Bindungslängen identifizieren. Aus der Besetzung antibindender Zustände im *high-spin*-Zustand erfolgen verlängerte Bindungen, was am Beispiel der mittleren Fe-N-Bindungslängenänderung von 0.17 Å zwischen 113 und 293 K im SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ beobachtet werden kann.⁶⁸

Tabelle 1 Übersicht gemittelter Fe-N-Bindungslängen bekannter Eisen(II)-Verbindungen mit dem Diazapyridinophanliganden.⁶⁶⁻⁶⁸

Eisen(II)-Verbindungen	T / K	Fe-N _{Py} [Å]	Fe-N _{Amin} [Å]	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$	150	1.923	2.081	LS
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{NCS})_2]$	173	1.894	2.056	SCO
	293	2.143	2.282	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$	150	2.177	2.298	HS
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$	150	1.914	2.172	LS
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{bipy})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$	113	1.932	2.232	SCO
	293	2.107	2.409	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{phen})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	113	1.923	2.221	SCO
	293	2.114	2.397	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$	150	2.143	2.449	HS
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{NCS})_2]$	150	2.137	2.403	HS

Anhand der Werte aus Tabelle 1 zeigen sich auch Unterschiede in den Bindungslängen von L-N₄Me₂- und L-N₄^tBu₂-Komplexen mit gleichen Co-Liganden. In den beiden LS-Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{CN})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{CN})_2]$ liegen die Fe-N_{Py}-Bindungslängen bei 1.923 Å und 1.914 Å in vergleichbarer Größenordnung, die Fe-N_{Amin}-Bindungslängen weichen jedoch deutlich voneinander ab, was die Werte von 2.081 Å und 2.172 Å zeigen. Dieser Unterschied ist auf den Einfluss der sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyl-Gruppen zurückzuführen und zeigt sich auch an den HS-Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)\text{Cl}_2]$ ($\Delta(\text{Fe-N}_{\text{Amin}}) = 2.298 \text{ Å}$) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ ($\Delta(\text{Fe-N}_{\text{Amin}}) = 2.449 \text{ Å}$).

$N_4^tBu_2)Cl_2]$ ($\Delta(Fe-N_{Amin}) = 2.449 \text{ \AA}$). Des Weiteren kann aus den strukturellen Daten die oktaedrische Verzerrung ermittelt werden. Alle Komplexe weisen einen $N_{Amin}-Fe-N_{Amin}$ -Bindungswinkel von unter 180° auf.

Im Rahmen ihrer Promotion konnte S. Reh mit den bereits erwähnten Liganden SCN^- , Cl^- , bipy aber auch neuen Co-Liganden wie 2-Pyridincarboxylat (pyc) oder *ortho*-Phenylendiamin (*o-ph*) oktaedrische Cobalt(II)-Verbindungen synthetisieren und auf ihre magnetischen Eigenschaften untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass auch Cobalt(II)-Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden im *low*- bzw. *high-spin*-Zustand vorliegen und auch *Spin Crossover*-Verhalten aufweisen können. Aus den im Vergleich zu den Eisen(II)-Komplexen etwas kleineren Bindungslängenänderungen kann dies mit Hilfe der strukturellen Daten in Tabelle 2 anhand des $Co-N_{Py}$ -Abstands gezeigt werden.

Tabelle 2 Übersicht gemittelter Co-N-Bindungslängen bekannter Cobalt(II)-Verbindungen mit dem Diazapyridinophanliganden.⁴⁰

Cobalt(II)-Verbindungen	T / K	Co-N _{Py} [Å]	Co-N _{Amin} [Å]	
[Co(L-N ₄ Me ₂)(bipy)](PF ₆) ₂	150	1.960	2.254	LS
[Co(L-N ₄ Me ₂)(<i>o-ph</i>)](ClO ₄) ₂	150	1.931	2.273	SCO
	450	2.012	2.271	
[Co(L-N ₄ Me ₂)(NCS) ₂]	150	2.111	2.232	HS
[Co(L-N ₄ Me ₂)Cl ₂]	150	2.177	2.298	HS
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(bipy)](BPh ₄) ₂ · MeCN · 0.6 Et ₂ O	150	1.953	2.390	LS
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyc)](BPh ₄) ₂ · EtCN	150	1.919	2.370	SCO
	373	1.970	2.376	
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)Cl ₂] · MeCN	150	2.091	2.392	HS

Die LS-Cobalt(II)-Verbindung [Co(L-N₄Me₂)(bipy)](PF₆)₂ weist gemittelte Bindungslängen von 1.960 Å auf. Die Werte der HS-Komplexe [Co(L-N₄Me₂)(NCS)₂] und [Co(L-N₄Me₂)Cl₂] hingegen liegen bei 2.111 Å und 2.177 Å. Sowohl im LS- als auch im HS-Zustand befindet sich in Cobalt(II)-Komplexen ein Elektron im d_z^2 -Orbital. Daraus resultiert, dass die axialen $Fe-N_{Amin}$ -Bindungslängen konstante Werte annehmen, was anhand der SCO-Verbindung [Co(L-N₄Me₂)(*o-ph*)](ClO₄)₂ zu beobachten ist. Aus Messungen bei 150 K und 450 K konnte eine Veränderung der $Co-N_{Py}$ -Bindungsabstände von 0.08 Å und konstante Werte für die $Fe-N_{Amin}$ -Bindungslängen beobachtet werden. Die Ergebnisse der L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen [Co(L-N₄^tBu₂)(bipy)](BPh₄)₂ · MeCN · 0.6 Et₂O, [Co(L-N₄^tBu₂)(pyc)](BPh₄)₂ · EtCN und [Co(L-N₄^tBu₂)Cl₂] · MeCN stimmen mit denen der L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindungen, ausgenommen die etwas längeren $Co-N_{Amin}$ -Bindungen, überein.⁴⁰

Der reversible, thermische *Spin Crossover* solcher Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexe zeigt sich oft erst bei tiefen Temperaturen und nach zeitlich aufwendigen Temperaturzyklen, was eine Anwendung von solchen SCO-Verbindungen als molekulare Schalter in beispielsweise Speichermedien erschwert. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher ein alternativer Weg zur Änderung des Spinzustands eines Komplexes untersucht werden, welcher auf den Eigenschaften der in Kapitel 1.1.3 beschriebenen photochromen Liganden beruht. Diese zeichnen sich durch eine photochemisch induzierte Umwandlung einer Spezies aus, die in zwei Formen mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften vorliegen kann. Die photochemische Umwandlung erfolgt hierbei anhand der C-C-Verknüpfung von zwei 2,5-Dimethylthienylringen.

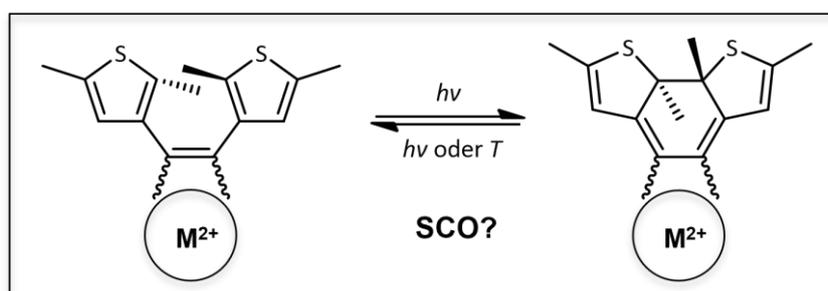


Abbildung 18 Schematische Darstellung des durch einen intramolekularen, photochemisch initiierten Ringschluss resultierenden, angestrebten *Spin Crossovers* ($M = Fe, Co$).

Der Einfluss der offenen und geschlossenen Form auf die elektronische Struktur des Metallzentrums ist von besonderem Interesse. Da die σ -Donor- und π -Akzeptoreigenschaften der Liganden die Ligandenfeldaufspaltung verändern können, würde demnach ein signifikanter Unterschied in den Eigenschaften der offenen und geschlossenen Form vermutlich einen Spinzustandswechsel zur Folge haben. Solche photochemischen Reaktionen sind des Weiteren bei Raumtemperatur durchführbar und zeichnen sich zusätzlich durch sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten aus, was die bereits erwähnten, bei einem thermischen *Spin Crossover* auftretenden Probleme, umgehen würde.

Bei den in Abbildung 19 dargestellten Liganden 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H) und 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H) handelt es sich um zweizählige Liganden mit denen bereits eine große Anzahl von Komplexen publiziert sind.^{31,69–72} Dabei zeigte sich unter anderem, dass der Komplex $[Fe(pyim-H)_3]^{2+}$ sowohl im Feststoff als auch in Lösung *Spin Crossover*-Verhalten aufweist.^{73,74} Bei der Wahl eines vielversprechenden Co-Liganden

wurden die in Abbildung 19 dargestellten Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazole als Grundgerüst für ein photochemisch, schaltbares System gewählt.

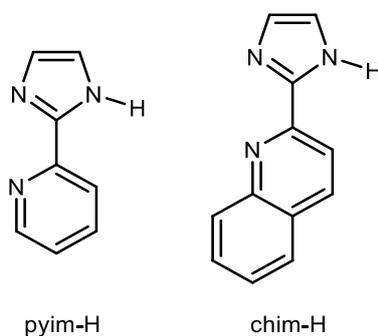


Abbildung 19 Strukturelle Darstellung der Liganden 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H) und 2-(1H-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H).

In der Arbeitsgruppe Krüger wurde der Ligand pyim-H bereits von *H. Das* erfolgreich komplexiert. Es handelt sich dabei um noch nicht veröffentlichte Ergebnisse. Eine Übersicht der dort eingesetzten Liganden ist in Abbildung 20 dargestellt. Am Imidazolring konnten auch in 4- und 5-Position die 2,5-Dimethylthiophenringe eingeführt werden. Mit dem somit erhaltenen Liganden 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1H-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-H) wurden dann die Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-H})](\text{X})_2$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-H})](\text{X})_2$ synthetisiert und auf ihre magnetischen und photochemischen Eigenschaften untersucht. Hierbei zeigte sich, dass der $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltende Komplex im gemessenen Temperaturbereich im *low-spin*- und der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltende Komplex im *high-spin*-Zustand vorliegt. Jedoch wurde bei der Bestrahlung der Verbindungen mit Licht im UV-Bereich kein *Spin Crossover* beobachtet. Es wurde angenommen, dass der kritische Bereich für SCO-Verhalten zu weit entfernt ist und somit die aus dem Ringschluss resultierende Veränderung der Ligandenfeldstärke nicht ausreichend ist. Des Weiteren wurde durch Deprotonierung am Imidazolring der Einfluss auf die Ligandenfeldstärke untersucht. Hierbei zeigte der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim})](\text{X})$ in Lösung bei hohen Temperaturen SCO-Verhalten, der Komplex mit dem Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ blieb im *high-spin*-Zustand. Die Deprotonierung führte demnach zu einer Favorisierung des HS-Zustands bei Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$.

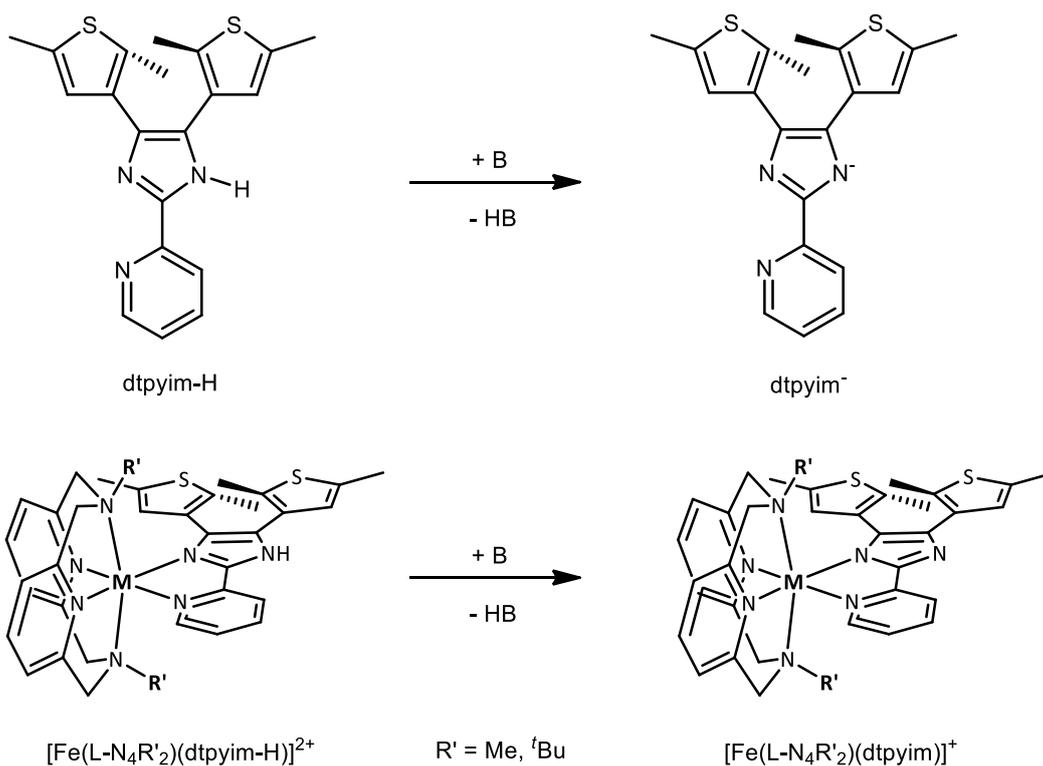


Abbildung 20 Perspektivische Zeichnungen von den photochemisch schaltbaren Liganden **dtpyim-H** bzw. **pyim⁻** und den damit bereits synthetisierten Komplexen.

Da jedoch auch diese Komplexe noch nicht die gewünschten photochemischen Eigenschaften gezeigt hatten, ist nun das Ziel durch die Einführung von Substituenten am Co-Ligand weitere Ansätze auszuprobieren und somit bessere Voraussetzungen für eine photochemisch initiierte Spinzustandsänderung bereitzustellen. Daher wird die Synthese von Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen mit dem Diazapyridinophanliganden $L-N_4R'_2$ ($R' = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) und Derivaten des Liganden **pyim-H** angestrebt (vgl. Abbildung 21). Daraus können Informationen zur Optimierung des angestrebten, photochemisch schaltbaren Systems erhalten werden, ohne die synthetisch deutlich anspruchsvolleren Liganden mit Thiophenringen herstellen zu müssen. Die Untersuchung des Einflusses von elektronenschiebenden- und -ziehenden Substituenten am Co-Liganden ist unter anderem von Interesse. Hier kommt zum einen eine Methylierung am Imidazol-Ring in Frage.⁷⁵ Zum anderen besteht die Möglichkeit der Einführung eines Phenyl-Substituenten und darüber hinaus eine weitere Funktionalisierung mit einer Methoxy- oder Nitrogruppe in *p*-Position.⁷⁶

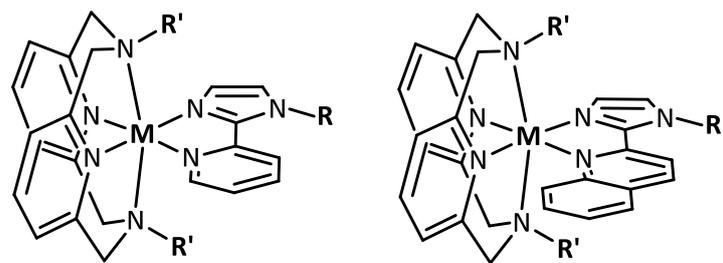


Abbildung 21 Zielkomplexe ($M = \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$) mit $\text{L-N}_4\text{R}'_2$ ($R' = \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}$) und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen als Co-Ligand.

Neben elektronischen Einflüssen bieten darüber hinaus auch sterische Wechselwirkungen zwischen den Liganden Möglichkeiten den Spinzustand zu verändern, was anhand des Chinolin-Imidazol-Liganden untersucht werden soll, dessen Chinolin-Fragment zum Komplexzentrum zeigt und daher mit dem makrozyklischen Liganden in Wechselwirkung treten könnte.⁷⁷ Mit Hilfe dieser Modellkomplexe ist dann im weiteren Verlauf die Darstellung von photochemisch, schaltbaren Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen das Ziel. In Abbildung 22 sind die perspektivischen Zeichnungen der Zielkomplexe mit dem photoaktiven Ligandensystemen in offener und geschlossener Form dargestellt.

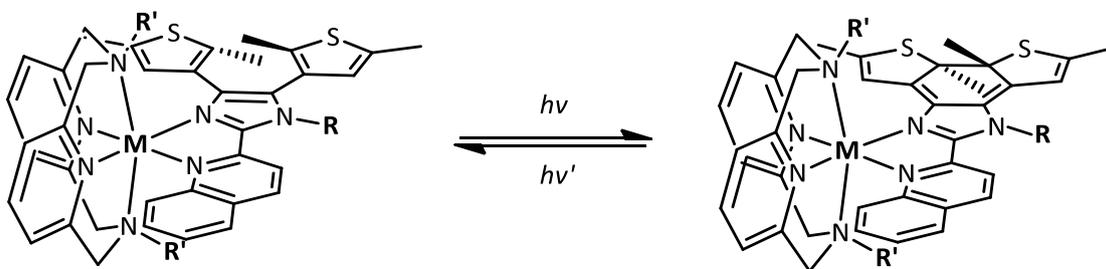
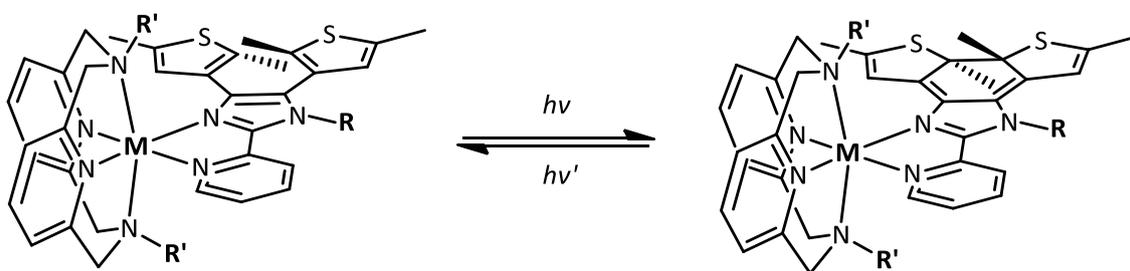


Abbildung 22 Allgemeine schematische Darstellung photochemisch, schaltbarer Zielkomplexe mit einem Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazol-Grundgerüst als Co-Ligand.

Eine große Anzahl von Liganden, die auf einem Pyridinimidazolsystem basieren, konnte 2001 von *Lonshakov et al* publiziert und auf ihre photochemischen Eigenschaften in Lösung untersucht werden.⁷⁸ Diese unterscheiden sich jedoch, im Vergleich zu den in Abbildung 22 vorgestellten Liganden, durch Substituenten am Pyridinring. Es ist ein Einfluss solcher elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Gruppen auf die Wellenlänge, die für einen intramolekularen Ringschluss notwendig ist, zu beobachten. So wären Möglichkeiten zur Funktionalisierung des Grundgerüsts pyim-H denkbar. Diverse am Imidazol-Ring funktionalisierte Liganden sind auch bereits literaturbekannt.⁵⁷ Als Substituenten wurden Methyl- und Phenylgruppen eingeführt. Zusätzlich lassen sich am Phenylring weitere Substituenten anbringen und auch an den Thiophen-Ringen können die Methylgruppen durch andere Gruppen ersetzt werden. In den genannten Publikationen wurden die Verbindungen zwar nicht alle komplexiert, jedoch sind Iridium- und Rhenium-Komplexe mit den photochemisch, schaltbaren Liganden dtpyim-m und dtpyim-ph bekannt.^{58,79} Eisen-Komplexe mit diesen Liganden konnten noch nicht veröffentlicht werden, jedoch sind 2013 Verbindungen mit strukturell vergleichbaren Liganden von *Khusniyarov et al.* und unabhängig davon von *Oshio et al.* publiziert worden.^{7,80} Wie in Abbildung 23 zu sehen, basiert der in beiden Publikationen beschriebene Ligand phen* auf Phenthrolin. In 4- und 5-Position wurde das Phenanthrolin-Grundgerüst mit den zwei 2,5-Dimethylthiophenringen funktionalisiert.

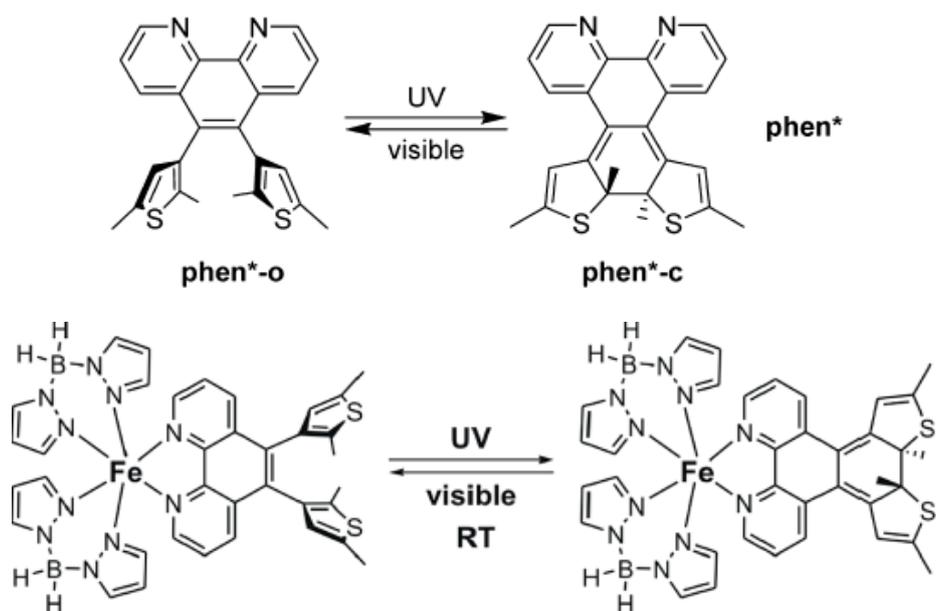


Abbildung 23 Photochemisch cyclisierbares Ligandensystem phen* (mit 2,5-Dimethylthiophenringen funktionalisierter Phenanthrolinligand) als freier Ligand und komplexiert in [Fe(H₂B(pz)₂)₂phen*] (pz =1-pyrazolyl).⁷

Bei dem mit diesem Liganden erhaltenen Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ (pz = 1-pyrazolyl) handelt es sich bei Raumtemperatur um eine *high-spin*-Verbindung. Dies wurde anhand von SQUID-Magnetometrie und Mößbauerspektroskopie gezeigt. Unterhalb von 200 K wird SCO-Verhalten beobachtet, wobei ab 100 K noch ein geringer Anteil im LS-Zustand verbleibt. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse zeigte sich des Weiteren, dass die beiden Thiophenringe in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen können. Hierbei wurde eine Fehlordnung eines Thiophenrings festgestellt. 70 % der Komplexkationen im Kristallgitter liegen in der für einen konrotatorischen Mechanismus erforderlichen Konformation vor. Des Weiteren wurden photochemische Untersuchungen des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ in Lösung durchgeführt. Dazu wurde der Komplex, gelöst in Acetonitril, während der Bestrahlung mit UV-Licht einer Wellenlänge von 254 nm mit Hilfe von UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Innerhalb von wenigen Minuten konnten Veränderungen im UV/VIS-Spektrum festgestellt werden, die auf die photochemisch initiierte Ringbildung zurückgeführt werden kann. Dies zeigt sich anhand des Aufkommens der typischen Bande solcher Systeme zwischen 500 nm und 600 nm. Zusätzlich wird bei ungefähr 360 nm ein weiterer neuer Übergang festgestellt, welcher der *low-spin*-Komponente des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*-\text{c}]$ entsprechen soll. Daraus wurde gefolgert, dass durch den intramolekularen Ringschluss die π -Akzeptoreigenschaften verändert wurden. Zur Quantifizierung dieser Spinzustandsänderung wurde das magnetische Moment während der Bestrahlung nach der Evans-NMR-Methode gemessen. Es zeigte sich bei der letzten Messung, dass noch 60 % im HS-Zustand vorliegen und 40 % im LS-Zustand.

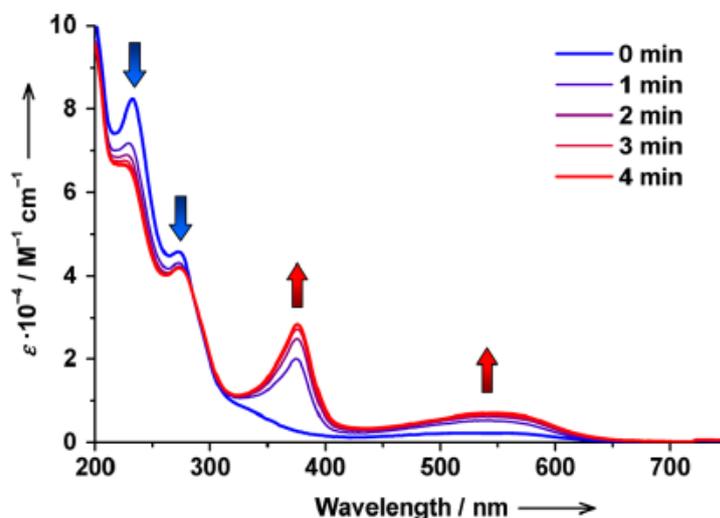


Abbildung 24 UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ während der Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 365 \text{ nm}$ (4 min) in MeCN.⁷

Da der Einfluss der photochemisch initiierten Ringbildung auf die Ligandenfeldstärke des Liganden für einen quantitativen *Spin Crossover* zu gering zu sein scheint, sollte im Rahmen dieser Arbeit ein alternatives Ligandensystem verwendet werden. Im Vergleich zum Liganden phen* befindet sich in den Liganden auf Basis eines Pyridin – bzw. Chinolinimidazolsystems das photochemisch aktive Fragment näher am Metallzentrum. Daher soll untersucht werden, ob bei den in diesem Kapitel bereits vorgestellten Ligandensystemen dtpyim-R und dtquim-R mehr Einfluss auf die Ligandenfeldstärke der Co-Liganden genommen werden kann. Gegenüber dem Liganden phen* können besagte Liganden zusätzlich mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen funktionalisiert werden. Demnach könnten bereits zu Beginn durch ‚fine-tuning‘ der Ligandenfeldstärke der Co-Liganden die SCO-Eigenschaften gezielt so eingestellt werden, dass für das Ziel einen photochemisch initiierten *Spin Crossover* zu erhalten die besten Voraussetzungen gegeben sind.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 Eisen(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit den zweizähnigen Liganden 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H), dessen Derivaten pyim-R (R = Me, Ph, Ph-NO₂, Ph-OMe) bzw. 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H) und zusammen mit dem vierzähnigen, makrozyklischen Diazapyridinophanliganden L-N₄R'₂ (R' = Me, ^tBu) oktaedrische Eisen(II)-Komplexe der allgemeinen Form [Fe(L-N₄R'₂)(Y)](X)₂ · LM synthetisiert werden. Y steht hierbei für den Co-Liganden, X für das Gegenion und LM für eventuell im Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittelmoleküle. Alle Co-Liganden wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt (vgl. Abbildung 25). Der Ligand pyim-H konnte aus Pyridin-2-aldehyd, 40%iger wässriger Glyoxallösung und anschließender Zugabe von konz. Ammoniak in Ethanol in einer Ausbeute von 31 % synthetisiert werden.⁸¹ Anschließend wurde in Dimethylformamid am Imidazolring mit Natriumhydrid deprotoniert und im weiteren Verlauf mit Methyljodid methyliert. Die Ausbeute betrug hierbei 81 %.⁷⁵ Die Einführung des Phenyl- bzw. des in para-Position mit einer Methoxy- oder Nitrogruppe funktionalisierten Phenylsubstituenten wurde nach Umsetzung von Kupfer(I)iodid, Caesiumcarbonat und 1,10-Phenanthrolin mit entweder Brombenzol, 4-Bromanisol oder 1-Iodo-4-nitrobenzol in einer ‚one-pot‘-Reaktion durchgeführt.⁷⁶ Die Umsetzung zu 2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (pyim-ph) erfolgte zu 71 %. Auch bei den funktionalisierten Liganden 2-[1-(4-Nitrophenyl)imidazol-2-yl]pyridin (pyim-ph-NO₂) und 2-[1-(4-Methoxyphenyl)imidazol-2-yl]pyridin (pyim-ph-OMe) lagen zufriedenstellende Ausbeuten von 76 % und 86 % vor. Der Co-Ligand chim-H konnte in einer zweistufigen Synthese erhalten werden. Nach einer Oxidation der Methylgruppe von 2-Methylchinolin mit Selendioxid in Dichlormethan wurde das Produkt Chinolin-2-aldehyd im zweiten Reaktionsschritt, analog zur Darstellung von pyim-H, weiter mit 40 %iger wässriger Glyoxallösung und konz. Ammoniak mit einer Ausbeute von 48 % umgesetzt.⁶⁹ Alle Liganden wurden mittels NMR-Spektroskopie auf ihre Reinheit überprüft und weiterhin mit Hilfe von IR- und UV/VIS-Spektroskopie untersucht.

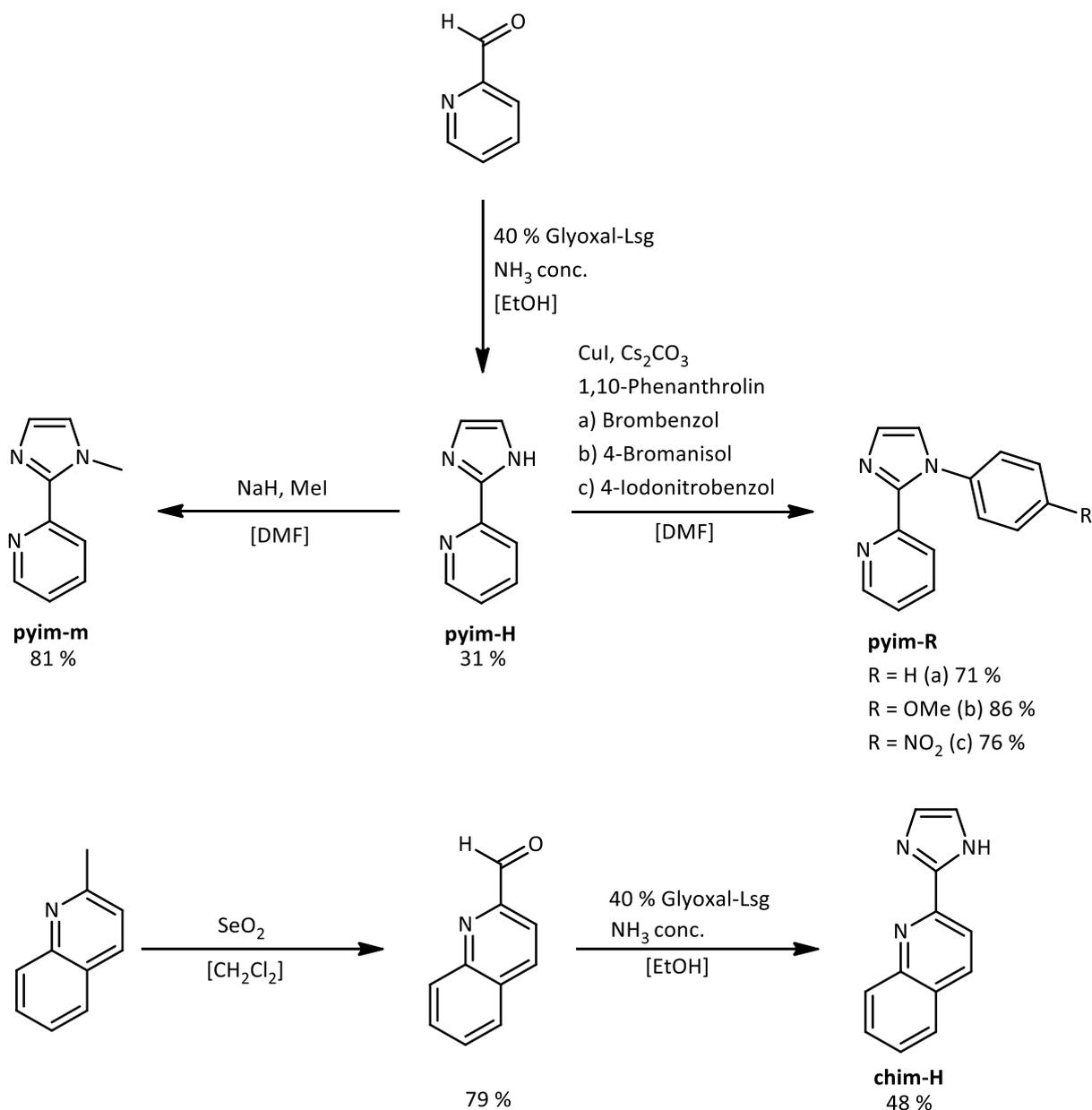


Abbildung 25 Syntheserouten der in dieser Arbeit verwendeten Co-Liganden; 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H), Derivate von 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin pyim-R (R = Me, Ph, Ph-OMe, Ph-NO₂) und 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H).

In Tabelle 3 ist eine Übersicht aller in diesem Kapitel charakterisierten Eisen(II)-Verbindungen mit Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen als Co-Ligand mit den erhaltenen Ausbeuten aufgelistet. Alle Verbindungen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre hergestellt. Zur Synthese der L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-m)](PF₆)₂ (**1**), [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-ph)](BPh₄)₂·DMF (**2**) und [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (**8**) wurde zunächst in Methanol aus FeCl₂ und L-N₄Me₂ der Komplex [Fe(L-N₄Me₂)Cl₂] *in situ* generiert und daraufhin mit dem entsprechenden Co-Liganden versetzt. Bei den Verbindungen mit L-N₄^tBu₂ als makrozyklischen Liganden wurde ein veränderter Syntheseweg gewählt.

Tabelle 3 Übersicht der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{R}'_2)(\text{Y})](\text{X})_2 \cdot \text{LM}$ mit dem Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}$) und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen (Y) als Co-Liganden.

Verbindung	Makrozyklus	Co-Ligand Y	Gegenion X	LM	Ausbeute
1	$\text{L-N}_4\text{Me}_2$	pyim-H	PF_6^-		73 %
2	$\text{L-N}_4\text{Me}_2$	pyim-ph	ClO_4^-	DMF	70 %
3	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-H	OTf^-		83 %
4	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-m	ClO_4^-		77 %
5a	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-ph	BPh_4^-	DMF	80 %
5b	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-ph	PF_6^-		64 %
6a	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-ph- NO_2	PF_6^-		68 %
6b	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-ph- NO_2	ClO_4^-		82 %
7a	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-ph-OMe	PF_6^-		54 %
7b	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	pyim-ph-OMe	ClO_4^-		71 %
8	$\text{L-N}_4\text{Me}_2$	chim-H	BPh_4^-		54 %
9	$\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$	chim-H	BPh_4^-	MeCN, Et_2O	50 %

Die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})(\text{OTf})_2$ (**3**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})(\text{ClO}_4)_2$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})(\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})(\text{PF}_6)_2$ (**5b**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)(\text{PF}_6)_2$ (**6a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)(\text{ClO}_4)_2$ (**6b**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})(\text{PF}_6)_2$ (**7a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})(\text{ClO}_4)_2$ (**7b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})(\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**9**) wurden in einer zweistufigen Synthese hergestellt. Aus FeCl_2 bzw. $\text{Fe}(\text{OTs})_2$ und einem kleinen Überschuss an $\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$ wurde im ersten Schritt $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ bzw. $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTs})_2$ dargestellt und auch isoliert. Dieser Reinigungsschritt ist erforderlich, da bei der Synthese von $\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$ auch Makrozyklen unterschiedlicher Ringgrößen gebildet werden können. Im darauffolgenden, zweiten Syntheseschritt erfolgte dann die Komplexierung mit den Co-Liganden. Wurde $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ als Ausgangsverbindung verwendet, folgte eine Salzmetathese durch einen Lösungsmitteltausch von Methanol zu Acetonitril. Bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTs})_2$ als Edukt wurden die Zielkomplexe mit Tetraphenylborat als Gegenion in Methanol gefällt und anschließend filtriert. Während langsamem Eindiffundieren von Diethylether in Lösungen der Komplexkationen mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ oder $\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2$ als Ligand und einem geeigneten Gegenion X^- konnten die Verbindungen **1** bis **9** als für die Röntgenstrukturanalyse taugliche Einkristalle isoliert werden. Zur Verbesserung der Kristallqualität der Verbindungen **2** und **5a** wurden die Bulkmenge umkristallisiert. Hierbei erwies sich in beiden Fällen Dimethylformamid als geeignetes Lösungsmittel.

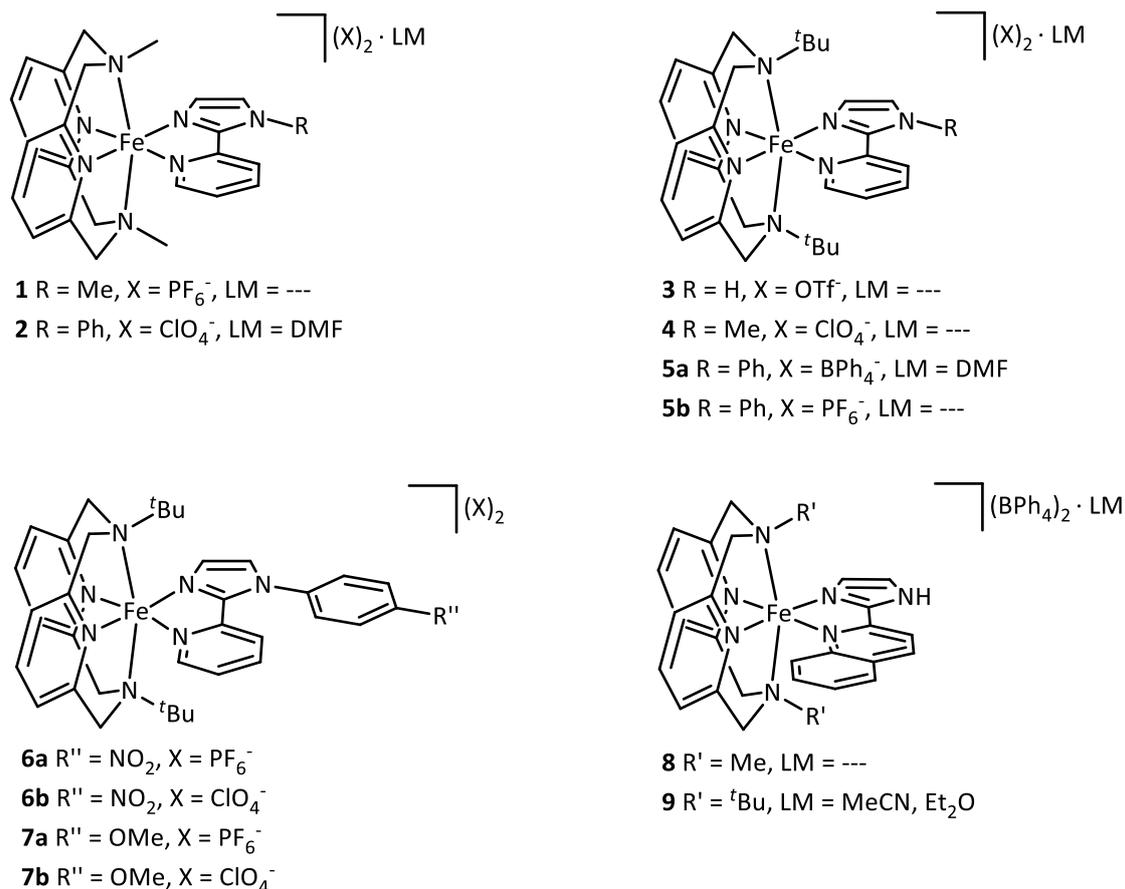


Abbildung 26 Perspektivische Zeichnungen der Verbindungen **1** bis **9** mit den Diazapyridinophanliganden L-N₄R'₂ (R' = Me, ^tBu) und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen als Co-Liganden.

Bulkmengen aller Verbindungen wurden mit Hilfe von Elementaranalysen (CHN bzw. CHNS) auf ihre Reinheit und mit mikroskopischen Methoden auf ihre Homogenität überprüft. Analysenreine Substanzen wurden daraufhin mittels Röntgenstrukturanalyse, magnetischen Messungen im Feststoff (SQUID-Magnetometrie) bzw. in Lösung (Evans-NMR-Methode), spektroskopischen Methoden (Mößbauer-, UV/VIS-, NMR- und IR-Spektroskopie) und auch elektrochemisch (Cyclovoltammetrie) untersucht. Besonders für die magnetischen Untersuchungen im Feststoff sind Reinheit und Homogenität von Bedeutung. Hier können beispielsweise im Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittelmoleküle Einfluss auf das SCO-Verhalten nehmen. Bei allen Verbindungen wurden die bei der Röntgenstrukturanalyse gefundenen Moleküle auch mit der Elementaranalyse bestätigt. Für die Aussagekraft von magnetischen Untersuchungen ist die Reinheit auch von großer Bedeutung, da sich paramagnetische Verunreinigungen negativ auf die Qualität der Messergebnisse auswirken können.

3.1.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Verbindungen **1** bis **9** konnten, bis auf wenige Ausnahmen, als für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a.2**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**6b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{PF}_6)_2$ (**7a**) können als Gründe Fehlorderungen des Phenylrings des jeweiligen Co-Liganden pyim-ph-R genannt werden. Hierauf wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit detaillierter eingegangen. Alle Messungen wurden zunächst bei 150 K durchgeführt. Aus den daraus ermittelten Bindungslängen zwischen dem Eisen(II)-Zentralion und den sechs koordinierenden Stickstoffdonoratomen der Liganden können Rückschlüsse auf den Spinzustand geschlossen werden. Durch Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen kann darüber hinaus durch Bindungslängenänderungen SCO-Verhalten nachgewiesen werden.

Tabelle 4 Übersicht der gemittelten Fe-N-Bindungslängen in den Komplexkationen von 1 bis 7.

Verbindung	T / K	Fe-N _{Py} [Å] (L-N ₄ R' ₂)	Fe-N _{Amin} [Å] (L-N ₄ R' ₂)	Fe-N _{Py'} [Å] (pyim-R)	Fe-N _{Im} [Å] (pyim-R)	
[Fe(L-N₄Me₂)(pyim-R)](X)₂ (· LM)						
1	R = Me, X = PF ₆ ⁻	150	1.882	2.064	2.061	1.971
2	R = Ph, X = ClO ₄ ⁻ LM = DMF	150	1.904	2.064	1.977	1.945
[Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-R)](X)₂ (· LM)						
3	R = H, X = OTf ⁻	150	2.081	2.384	2.217	2.108
4	R = Me, X = ClO ₄ ⁻	150	1.911	2.203	1.945	2.065
		293	2.068	2.372	2.156	2.144
5a	R = Ph, X = BPh ₄ ⁻ LM = DMF	100	1.918	2.225	1.983	1.990
		293	2.100	2.398	2.186	2.127
5b	R = Ph, X = PF ₆ ⁻	103	1.905	2.194	2.022	1.984
		230	2.077	2.381	2.194	2.125
6a.1	R = Ph-NO ₂ X = PF ₆ ⁻	105	1.918	2.197	2.009	1.980
		210	2.041	2.340	2.139	2.122
7b	R = Ph-OMe X = ClO ₄ ⁻	150	2.127	2.425	2.197	2.106

Zur besseren Übersicht wurden die Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle in den folgenden Abbildungen der Kristallstrukturen entfernt. In den Verbindungen **1**, **3** und **4** sind die Co-Liganden pyim-H bzw. pyim-m teilweise fehlgeordnet, was aus dem vergleichbaren

Raumbedarf des Pyridin- und Imidazolrings resultiert. Dies bedeutet, dass zu einem gewissen Anteil der Pyridinring die Position des Imidazolrings und umgekehrt einnimmt. Auch in diesem Fall wurden die Fehlorderungen entfernt. In Tabelle 4 sind ausgewählte, für den Spinzustand des Eisen(II)-Ions charakteristische, Bindungslängen der Komplexe **1** bis **7** zusammengetragen. Des Weiteren zeigt Tabelle 5 ausgewählte Bindungswinkel. Die Abkürzung Py steht für die Pyridinringe des Makrozyklus und Py' für den im Co-Liganden befindlichen Pyridinring. Alle Komplexe bestehen aus einem dikationischen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{R}_2)]^{2+}$ -Komplexfragment ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}$) und zwei anionischen, nichtkoordinierenden Gegenionen. Die Pyridinstickstoffdonoratome der makrozyklischen Diazapyridinophanliganden besetzen die Positionen in äquatorialer Ebene und die Aminstickstoffdonoratome die zwei Koordinationsstellen in axialer Position. Die beiden übrigen zueinander cis-ständigen Koordinationsstellen in äquatorialer Ebene werden durch die Stickstoffatome der zweizähligen Liganden pyim-R bzw. chim-H besetzt.

Tabelle 5 Ausgewählte N-Fe-N-Bindungswinkel in den Komplexkationen von 1 bis 7.

Verbindung	T / K	$\text{N}_{\text{Py}}\text{-Fe-N}_{\text{Py}}$ [°]	$\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ [°]	$\text{N}_{\text{Py}}\text{-Fe-N}_{\text{Im}}$ [°]	
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-R})](\text{X})_2 \cdot \text{LM}$					
1	R = Me, X = PF_6^-	150	89.28	161.83	81.1
2	R = Ph, X = ClO_4^- LM = DMF	150	84.49	161.19	81.13
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{}^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-R})](\text{X})_2 \cdot \text{LM}$					
3	R = H, X = OTf^-	150	85.58	140.79	77.09
4	R = Me, X = ClO_4^-	150	92.26	153.21	79.60
		293	86.27	141.18	83.55
5a	R = Ph, X = BPh_4^- LM = DMF	150	83.02	159.30	81.25
		293	79.39	147.85	76.56
5b	R = Ph, X = PF_6^-	103	93.24	153.10	80.28
		230	86.32	141.33	76.84
6a.1	R = Ph- NO_2 X = PF_6^-	105	86.85	142.83	76.02
		210	87.94	143.16	76.82
7b	R = Ph-OMe X = PF_6^-	150	78.58	146.54	76.92

Zur Auswertung der strukturellen Daten wurden die Bindungslängen und -winkel mit bekannten $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{R}_2)(\text{Y})](\text{X})_2$ -Verbindungen ($\text{R} = \text{Me}, \text{}^t\text{Bu}_2$, Y = Co-Ligand) verglichen. Für bekannte Verbindungen der Form $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Y})](\text{X})_2$ liegen im LS-Zustand die Fe- N_{Py} -Bindungen bei 1.90 Å bis 1.92 Å und die Fe- N_{Amin} -Bindungen bei 2.06 Å bis 2.08 Å. Im HS-

Zustand konnten charakteristische Bindungslängen von 2.13 Å bis 2.18 Å für die Fe-N_{Py}-Bindung und 2.28 Å bis 2.30 Å gefunden werden. Diese Verlängerung beruht auf der Besetzung antibindender e_g-Orbitale im HS-Zustand. Bereits veröffentlichte L-N₄^tBu₂ enthaltende Eisen(II)-Komplexe zeigen für die Fe-N_{Py}-Bindung, sowohl im LS- als auch im HS-Zustand, nahezu identische Werte. Unterschiede sind hingegen bei den Fe-N_{Amin}-Bindungen zu beobachten. Hier konnten Werte von 2.17 Å bis 2.23 Å (LS) und 2.40 Å bis 2.45 Å (HS) festgestellt werden. Diese im Vergleich zu den Eisen(II)-Komplexen mit L-N₄Me₂ vergrößerten Bindungslängen können mit den zunehmenden sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit den cis-ständigen Liganden begründet werden. Anhand der Bindungswinkel lässt sich eine weitere allgemeine Besonderheit der Eisen(II)-Komplexe mit den Diazapyridinophanliganden aufzeigen. Durch die Ringspannung im makrozyklischen Liganden kommt es bei allen vorliegenden Komplexen zu einer Verzerrung der idealen Oktaedersymmetrie.^{67,68,82,83}

Die perspektivischen Ansichten der Komplexkationen der beiden Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-m)](PF₆)₂ (**1**) und [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-ph)](BPh₄)₂ (**2**) bei 150 K sind in Abbildung 27 und Abbildung 28 dargestellt. Aus den verkürzten Fe-N_{Py}- und Fe-N_{Amin}-Bindungen konnte für beide Komplexe der *low-spin*-Zustand gefunden werden. Für **1** liegen die mittleren Fe-N_{Py}-Bindungen bei 1.882 Å und für **2** bei 1.904 Å, die Fe-N_{Amin}-Bindungen bei beiden Komplexen nehmen einen Wert von 2.064 Å an. Bis auf die Fe-N_{Py}-Bindungslängen von **1**, die etwas niedriger sind, stimmen alle mit den in der Literatur gefundenen Werten vergleichbarer Komplexe überein. Auch die Fe-N_{Py}- und Fe-N_{Im}-Bindungslängen zeigen für LS-Eisen(II)-Komplexe typische Werte. Im [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-m)]²⁺-Kation (**1**) liegen diese bei 2.061 Å und 1.971 Å. Für den Komplex [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-ph)]²⁺ (**2**) werden Werte von 1.977 Å und 1.945 Å gefunden. Die Bindungswinkel weichen deutlich von den idealen Oktaederwinkeln ab, was am Beispiel des N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkels gezeigt werden kann, welcher Werte von 161.83° in Komplex **1** und 161.19° für **2** annimmt. Dieses Phänomen lässt sich auch anhand der N_{Py}-Fe-N_{Py}- und N_{Py}-Fe-N_{Im}-Bindungswinkel beobachten. In **2** liegen diese bei 84.49° und 81.13°. In Verbindung **1** nimmt der N_{Py}-Fe-N_{Im}-Winkel einen Wert von 81.10° an, lediglich der N_{Py}-Fe-N_{Py}-Winkel weicht mit 89.28° nur geringfügig vom idealen Oktaederwinkel von 90° ab. In Komplex **2** steht des Weiteren der Phenylring des Co-Liganden pyim-ph entlang der N(7)-C(25)-Bindungsachse nahezu orthogonal zum Imidazolring, was anhand des Torsionswinkels von 89.7° beobachtet werden kann.

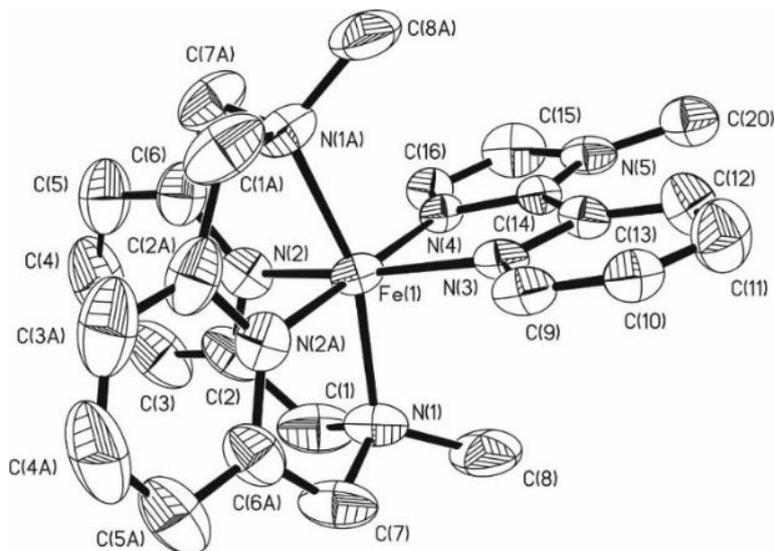


Abbildung 27 Perspektivische Ansicht des Komplexkations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**1**) bei 150 K.

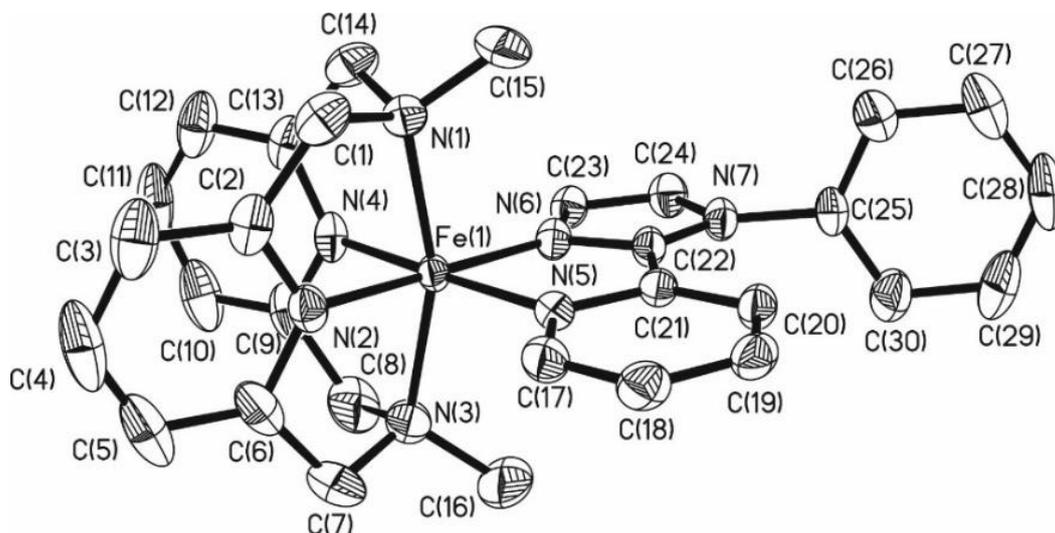


Abbildung 28 Perspektivische Ansicht des Komplexkations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**2**) bei 150 K.

Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen die Strukturen der Komplexkationen von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{OTf})_2$ (**3**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**). Aus der Gegenüberstellung der Fe-N-Bindungen der Komplexe **3** und **4** mit denen der L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindungen **1** und **2** zeigt sich, dass durch Austausch des makrozyklischen Diazapyridinophanliganden Einfluss auf den Spinzustand des Komplexkations genommen werden kann. Aus dem stärkeren Ligandenfeld des Liganden L-N₄Me₂ resultiert eine Favorisierung des *low-spin*-Zustands. Der L-N₄^tBu₂-Komplex **3** verdeutlicht dies. Dieser liegt bei 150 K im HS-Zustand vor, was anhand der Fe-N-Bindungslängen von 2.081 Å (Fe-N_{Py}), 2.384 Å (Fe-N_{Amin}), 2.217 Å (Fe-N_{Py'}) und 2.108 Å (Fe-N_{Im}) zu erkennen ist. Des Weiteren kann anhand des N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkels von 140.79° auf eine noch stärker ausgeprägte axiale Verzerrung

geschlossen werden, welche auf die sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist. Anhand der Fe-N_{PY}-Bindungslänge von 2.068 Å und der Fe-N_{Amin}-Bindungslänge von 2.372 Å zeigt sich, dass auch Verbindung **4** bei Raumtemperatur vollständig im *high-spin*-Zustand vorliegt. Dies belegen auch die Fe-N_{PY}- ($d = 2.156$ Å) und Fe-N_{Im}-Bindungslängen ($d = 2.144$ Å).

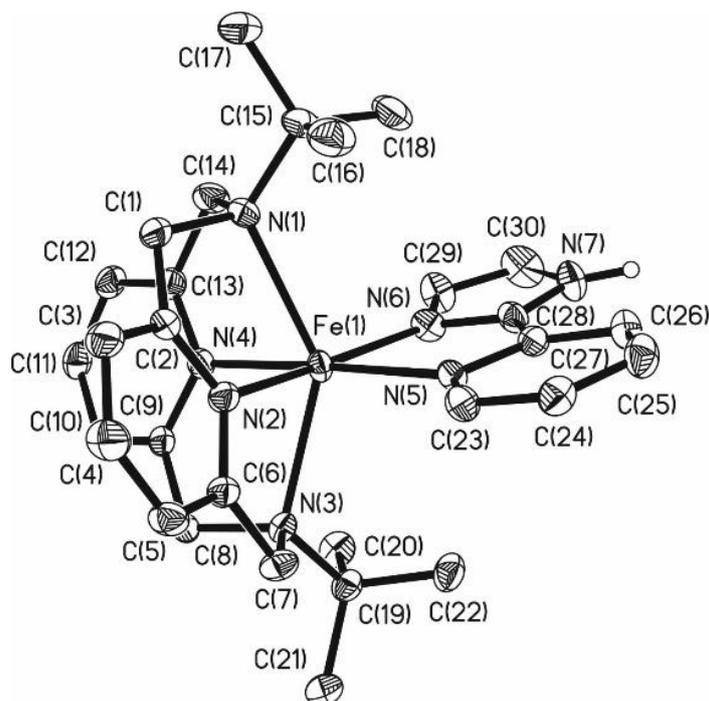


Abbildung 29 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**3**) bei 150 K.

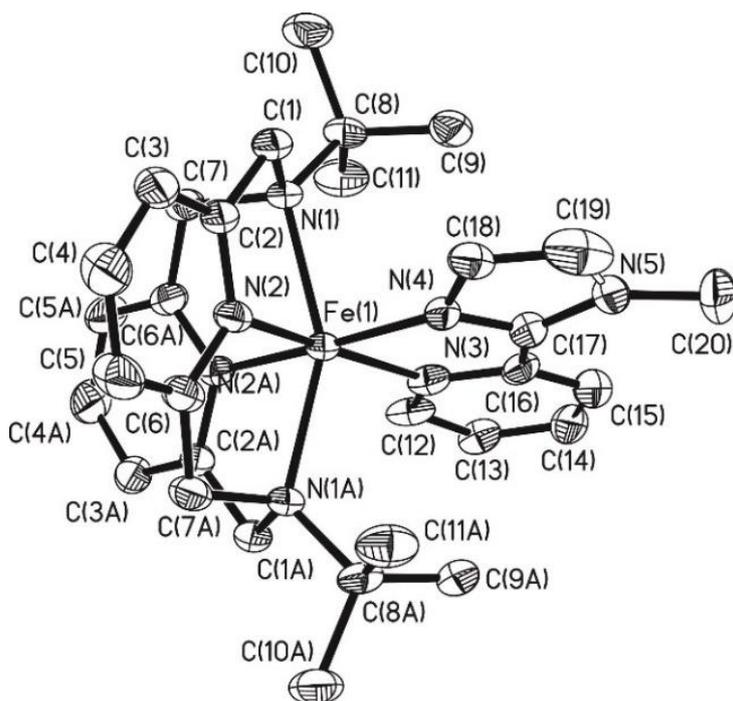


Abbildung 30 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4'\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**4**) bei 150 K.

Durch Mößbauerspektroskopie (vgl. 3.1.3.1) und SQUID-Magnetometrie (vgl. 3.1.2.1) kann sowohl bei **3** als auch bei **4** anhand von Temperaturveränderungen ein *Spin Crossover* nachgewiesen werden. Für Verbindung **3** ist eine Untersuchung dieses Verhaltens mittels Röntgenstrukturanalyse jedoch nicht möglich. Die dafür notwendige tiefe Temperatur ist mit den an der TU Kaiserslautern vorliegenden Gerätschaften nicht zu erreichen. Die magnetischen Daten zeigen, dass für Verbindung **3** SCO-Verhalten zwischen 70 K und 150 K vorliegt. Hingegen werden bei einem Vergleich der bei 150 K und 293 K ermittelten Strukturdaten von **4** Unterschiede in den Bindungslängen beobachtet. Beispielsweise zeigt sich an den Werten der gemittelten Fe-N_{Amin}-Bindung eine Verkürzung um 0.169 Å. Somit befindet sich Verbindung **4** bei 150 K im LS-Zustand. Des Weiteren zeigt sich anhand des N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkels von 153.21° und des N_{Py}-Fe-N_{Py}-Winkels von 92.26° auch in Komplex **4** eine Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie.

In Abbildung 31 ist das Komplekation der Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)](BPh₄)₂ · DMF (**5a**) perspektivisch dargestellt. Nach Austausch des Gegenions von Tetraphenylborat zu Hexafluorophosphat konnte auch die Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)](PF₆)₂ (**5b**) erhalten werden. Bei einer Gegenüberstellung der Bindungslängen bei unterschiedlichen Temperaturen wird bei **5a** eine Verlängerung der Fe-N_{Py}-Bindungslänge um 0.182 Å gefunden. Es konnten Werte von 1.918 Å (LS) bei 150 K und 2.100 Å (HS) bei 293 K erhalten werden, was für einen kompletten Übergang vom LS- in den HS-Zustand spricht. Die Fe-N_{Amin}⁻, Fe-N_{Py}⁻ und Fe-N_{Im}-Bindungslängenänderungen liegen bei 0.173 Å, 0.203 Å und 0.137 Å. Weiterhin ist auffällig, dass die Änderungen der Fe-N_{Im}-Abstände einen kleineren Wert aufweisen. Von Verbindung **5b** wurden bei 103 K und 230 K strukturelle Daten aufgenommen. Auch hier kann ein quantitativer SCO-Prozess, z.B. an der Fe-N_{Amin}-Bindungslängenänderung von 0.187 Å, beobachtet werden. Wohingegen **5a** bei 230 K bereits teilweise im LS-Zustand vorliegt, ist anhand der Fe-N-Abstände im Komplex **5b** ausschließlich der *high-spin*-Zustand feststellbar. Für einen HS-Eisen(II)-Komplex typische Bindungslängen von 2.381 Å (Fe-N_{Amin}) und 2.077 Å (Fe-N_{Py}) können dies bestätigen. Ein Vergleich der Messungen von **5a** mit **5b** weist auf veränderte magnetische Eigenschaften hin. In Abschnitt 3.1.2 werden diese ausführlich anhand der SQUID-Magnetometrie diskutiert. Es handelt sich hierbei um ein in der Literatur bereits oft beschriebenes Phänomen. Sowohl der Austausch eines Gegenions als auch der von Lösungsmittelmolekülen im Kristallgitter kann sich auf die SCO-Eigenschaften auswirken. Beides ist bei den Verbindungen **5a** und **5b** der Fall. Beide Verbindungen kristallisieren zwar

in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/n$, jedoch können Unterschiede im Zellvolumen und somit auch in den Zellparametern festgestellt werden. Das Volumen der Elementarzelle von **5a** nimmt ein Wert von 7136 \AA^3 und das von **5b** von 3814.3 \AA^3 ein, was auf den größeren Raumbedarf der Tetraphenylborat- im Vergleich zu den Hexafluorophosphat-Gegenionen zurückgeführt werden kann. Daraus resultieren unterschiedliche Abstände zwischen den einzelnen spintragenden Metallzentren.

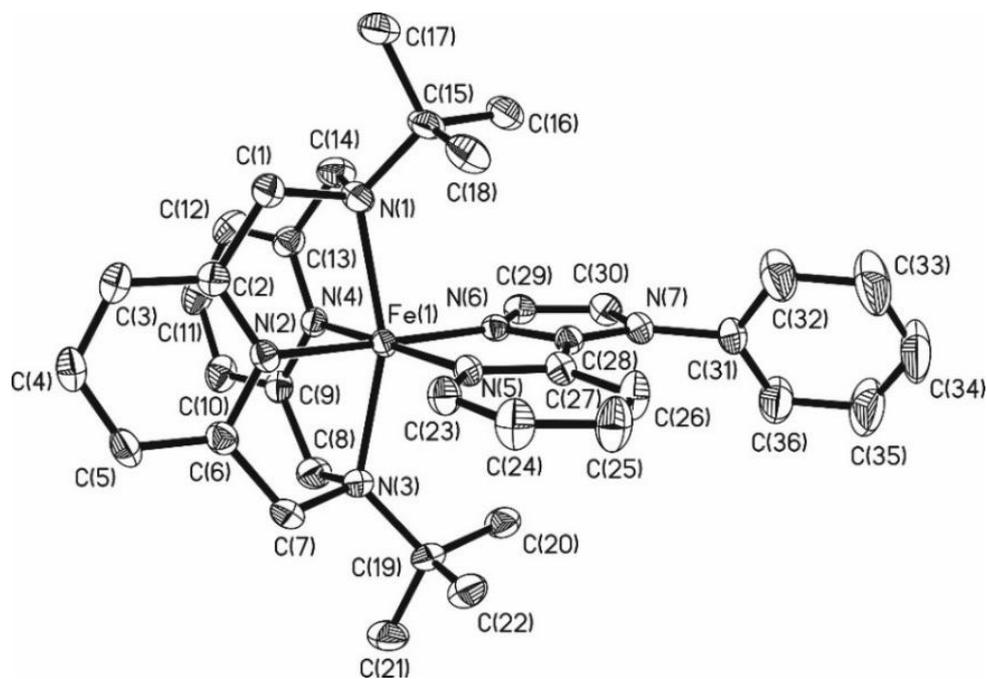


Abbildung 31 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ der Verbindung **5a** bei 150 K.

Weitere Unterschiede in den Kristallstrukturen von **5a** und **5b** zeigen sich in den $\text{N}_{\text{PY}}\text{-Fe-N}_{\text{PY}}$ -Winkeln. Bei den Tieftemperaturmessungen liegen diese bei 83.02° (**5a**) bzw. 93.02° (**5b**). Die Winkel werden bei höheren Temperaturen etwas kleiner, was anhand der Werte 79.39° (**5a**) bzw. 86.32° (**5b**) belegt werden kann. Somit liegt bei beiden Messtemperaturen eine Diskrepanz von ungefähr 10° vor. Diese Werte korrelieren mit den Winkeln der Pyridinringe des Makrozyklus zur äquatorialen Ebene, welche für die Verbindungen **3** bis **9** bestimmt wurden und in Tabelle 6 aufgelistet sind. Weichen diese Werte von dem Idealen Winkel von 90° ab, kann von einer Verdrillung des makrozyklischen Liganden gesprochen werden. Die größte Verdrillung ist bei den Komplexen **3**, **4**, **5b** und **6a.1** feststellbar. Ob solche Verdrillungswinkel Einfluss auf die SCO-Eigenschaften in Eisen(II)-Komplexen mit den Diazapyridinophanliganden haben, wurde bereits ausführlich von *M. Graf* untersucht.⁶⁸ Es wurde festgestellt, dass der Verdrillungswinkel nicht abhängig vom Spinzustand ist. Dies steht

mit den Ergebnissen der Verbindungen **3** bis **9** im Einklang (es wurden in Tabelle 6 für jede Verbindung nur Winkel bei einer Temperatur angegeben, da auch bei den SCO-Komplexen keine Unterschiede festgestellt wurden).

Tabelle 6 Verdrillungswinkel $\varphi(\text{Ph}_1)$ und $\varphi(\text{Ph}_2)$ in den Komplexen **3** bis **9**.

Verbindung	T / K	$\varphi(\text{Ph}_1)$	$\varphi(\text{Ph}_2)$
3	150	73.56	71.44
4	150	74.05	73.82
5a	103	84.35	83.91
5b	150	74.24	74.47
6a.1	100	74.97	73.71
7b	150	89.44	87.55
8	293	89.88	87.40
9	150	88.32	88.67

Bei einer Gegenüberstellung der Verdrillungswinkel von **4**, **5a** und **5b** zeigt sich dennoch, dass umso geringer diese Winkel von 90° abweichen, desto geringer die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ des *Spin Crossovers* ist (vgl. 3.1.2.1). Die Verbindungen **4** ($\varphi(\text{Ph}_1) = 74.05^\circ$ und $\varphi(\text{Ph}_2) = 73.82^\circ$) und **5b** ($\varphi(\text{Ph}_1) 74.24^\circ$ und $\varphi(\text{Ph}_2) = 74.47^\circ$) zeigen einen um ungefähr 100°C größeren Wert von $T_{1/2}$ gegenüber **5a** ($\varphi(\text{Ph}_1) 84.35^\circ$ und $\varphi(\text{Ph}_2) = 83.91^\circ$). Aufgrund von anderen Einflüssen, wie Substituenten- oder auch Lösungsmittelleffekten, kann jedoch nur vermutet werden, dass durch den Grad der Verdrillung die SCO-Eigenschaften beeinflusst werden.

Mit in *p*-Stellung am Phenylring substituierten Liganden (pyim-ph-R) konnten weitere Verbindungen als für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle isoliert werden. Mit dem nitro-substituierten Liganden pyim-ph-NO₂ wurden die Verbindungen [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)](PF₆)₂ (**6a**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)](ClO₄)₂ (**6b**) und mit dem methoxy-substituierten Liganden pyim-ph-OMe die Verbindungen [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-OMe)](PF₆)₂ (**7a**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-OMe)](ClO₄)₂ (**7b**) synthetisiert. Lediglich von **6a** und **7b** konnte aus den Röntgenstrukturdaten erfolgreich eine Kristallstruktur mit ausreichender Qualität erhalten werden. Hierbei kristallisiert **6a** vermutlich in zwei Modifikationen. Eine perspektivische Ansicht des Komplexkations der Modifikation **6a.1** ist in Abbildung 32 zu sehen. Aus den Strukturdaten bei 100 K und 210 K geht hervor, dass ein Übergang vom LS- in den HS-Zustand stattfindet. Dies kann anhand der Änderung des Fe-N_{Amin}-Abstands um 0.165 \AA gezeigt werden. Die Bindungslängen zwischen den

Stickstoffatomen des Co-Liganden und dem Eisen(II)-Zentralatom verkürzen sich von tiefen zu hohen Temperaturen um 0.130 Å (Fe-N_{pyr}) und 0.142 Å (Fe-N_{im}). Diese im Vergleich zu den Bindungslängenänderungen in den Komplexen **4**, **5a** und **5b** etwas kleineren Werte weisen darauf hin, dass kein quantitativ ablaufender *Spin Crossover* im gemessenen Temperaturbereich gefunden werden kann und bei 100 K noch ein geringer Anteil einer HS-Komponente vorliegt.

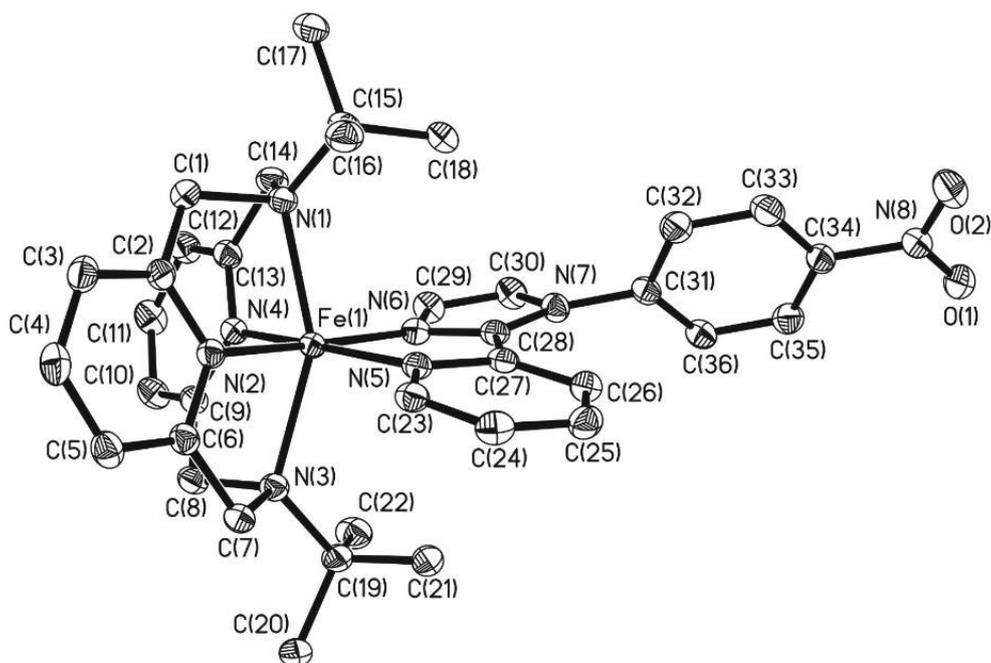


Abbildung 32 Perspektivische Ansicht des Komplexkations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)]^{2+}$ der Verbindung **6a.1** bei 150 K.

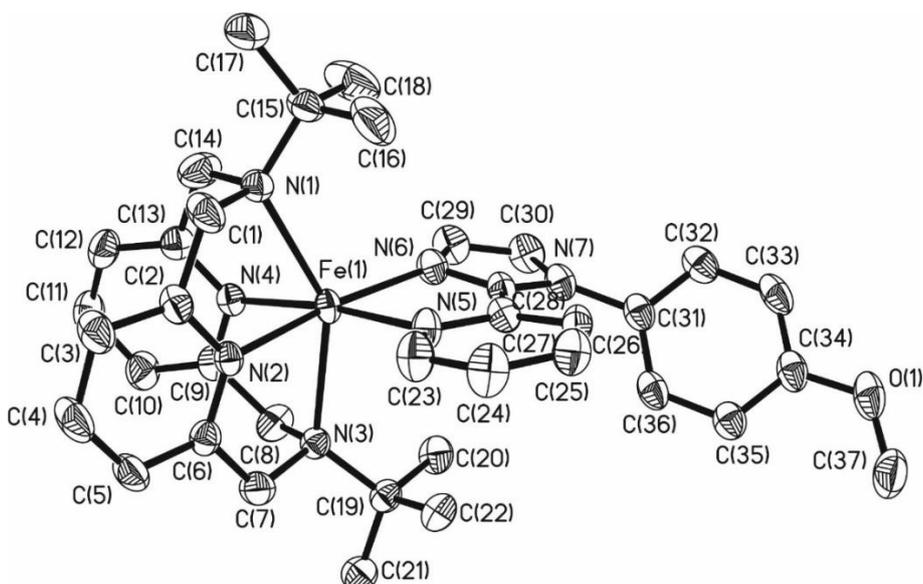


Abbildung 33 Perspektivische Ansicht des Komplexkations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})]^{2+}$ der Verbindung **7b** bei 150 K.

In Abbildung 33 ist die Komplexbildung von Verbindung **7b** dargestellt. Aus den röntgenkristallographisch ermittelten Bindungslängen zeigt sich, dass das Eisen(II)-Zentralatom bei 150 K vollständig im *high-spin*-Zustand vorliegt. Sowohl der Fe-N_{Amin}-Abstand von 2.425 Å als auch der Fe-N_{Py}-Abstand von 2.127 Å liegt im typischen Bereich von HS-Eisen(II)-Komplexen mit dem Liganden L-N₄^tBu₂. Dies gilt auch für die Fe-N_{Py}- und Fe-N_{Im}-Bindungslängen, welche Werte von 2.106 Å und 2.197 Å zeigen.

In den Komplexen **5a**, **5b**, **6a.1** und **7b** weisen die Bindungswinkel ebenso auf eine oktaedrische Verzerrung hin. Die Werte für den N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkel liegen zwischen 141.33° und 153.66° und für den N_{Py}-Fe-N_{Im}-Winkel zwischen 76.02° und 81.25°. Dies steht im Einklang mit bekannten L-N₄^tBu₂ enthaltenden Eisen(II)-Komplexen. Bei einem Vergleich der Bindungswinkel in den SCO-Komplexen sind bei **5a** und **5b** signifikante Unterschiede im *low*- und *high-spin*-Zustand zu beobachten. In **6a.1** andererseits liegen kaum Änderungen in den Bindungswinkeln vor. Der am Imidazolring gebundene Phenylring der Co-Liganden pyim-ph, pyim-ph-NO₂ und pyim-ph-OMe liegt in allen Verbindungen nicht in der Ebene des Pyridin-Imidazol-Grundgerüsts, sondern ist entlang der Bindung N(7)-C(31) aus der Ebene herausgedreht. **5a** zeigt bei 150 K einen Torsionswinkel von 63.7°. In Komplex **5b** weist dieser bei 103 K einen Wert von 72.4° auf. Bei hohen Temperaturen liegen etwas größere Winkel vor. Hierbei können Werte von 64.5° und 74.3° festgestellt werden. Anhand der Torsionswinkel von 65.4° bei 105 K und 61.8° bei 210 K in den Kristallstrukturen von **6a.1** ist hingegen eine Verkleinerung des Winkels zu beobachten. Im Komplex **7b** nimmt der Torsionswinkel mit 48.7° den im Vergleich niedrigsten Wert an. In den erhaltenen Datensätzen von Messungen der Verbindungen **6a.2**, **6b** und **7a** wurde des Weiteren eine Fehlstellung des am Imidazolring gebundenen Phenylrings entlang der Bindung N(7)-C(31) beobachtet. Bei einer Gegenüberstellung von Komplex **2** mit L-N₄Me₂, wo der Phenylring annähernd orthogonal zum Imidazolring steht, können in allen Komplexen mit L-N₄^tBu₂ geringere Torsionswinkel festgestellt werden. Anhand des Torsionswinkels entlang der C(27)-C(28)-Bindung kann eine leichte Verdrillung der Ebene des Imidazol- gegenüber der des koordinierenden Pyridinrings festgestellt werden. In Komplex **5a** ist beispielsweise nur eine Abweichung von 2.1° zu beobachten, was für eine annähernd planare Struktur spricht. Dies ist auch in den Komplexen **1** bis **4** der Fall. Deutlich größere Torsionswinkel sind jedoch in den Kationen der Verbindungen **5b** (22.8°), **6a.1** (16.1°) und **7b** (12.9°) feststellbar.

Mit dem cis-ständigen Co-Liganden Chinolin-Imidazol konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**9**) erhalten werden. Alle somit erhaltenen gemittelten Bindungslängen sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7 Übersicht der gemittelten Bindungslängen in den Komplekationen von 8 und 9.

Verbindung	T / K	Fe-N _{Py} [Å] (L-N ₄ R' ₂)	Fe-N _{Amin} [Å] (L-N ₄ R' ₂)	Fe-N _{Ch} [Å]	Fe-N _{Im} [Å]
[Fe(L-N₄R'₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (· LM)					
8 R' = Me	295	1.902	2.076	2.097	1.956
	423	1.952	2.117	2.126	1.988
9 R' = ^t Bu, LM = MeCN, Et ₂ O	150	2.125 2.136	2.404	2.237	2.070

Die perspektivischen Ansichten der Komplekationen sind in Abbildung 34 und Abbildung 35 dargestellt. Für Verbindung **9** bei 150 K werden für den *high-spin*-Zustand typische Werte gefunden. Der Fe-N_{Amin}-Abstand liegt bei 2.404 Å und der Fe-N_{Py}-Abstand bei 2.131 Å. Bei dem Vergleich der Fe-N_{Ch}-Bindungslänge (2.237 Å) mit dem Fe-N_{Im}-Abstand (2.070 Å) ist zu erkennen, dass der Fe-N_{Ch}-Abstand um 0.167 Å größer ist. Dies kann auf sterische Wechselwirkungen des zum Komplexzentrum gerichteten Chinolin-Fragments des Co-Liganden mit dem Makrozyklus zurückgeführt werden und wirkt sich auch auf die anderen in äquatorialer Ebene liegenden Bindungslängen zwischen dem Eisen(II)-Zentrum und den Stickstoffatomen der Pyridinringe des Diazapyridinophanliganden aus. Bei einem Vergleich der beiden Fe-N_{Py}-Bindungslängen in den Komplexen **1** bis **7**, welche lediglich maximale Abweichungen von 0.009 Å zueinander zeigen, liegt bei **9** eine wesentlich größere Differenz vor. Dies kann als Folge der größeren Verzerrung der Oktaedersymmetrie, bedingt durch das sterisch anspruchsvollere Chinolin-System, erklärt werden. Es kann bei Komplex **9** ein Wert von 2.125 Å für den Fe-N_{Py}(2)- und 2.136 Å für den Fe-N_{Py}(4)-Abstand beobachtet werden, woraus ein Unterschied von 0.011 Å resultiert.

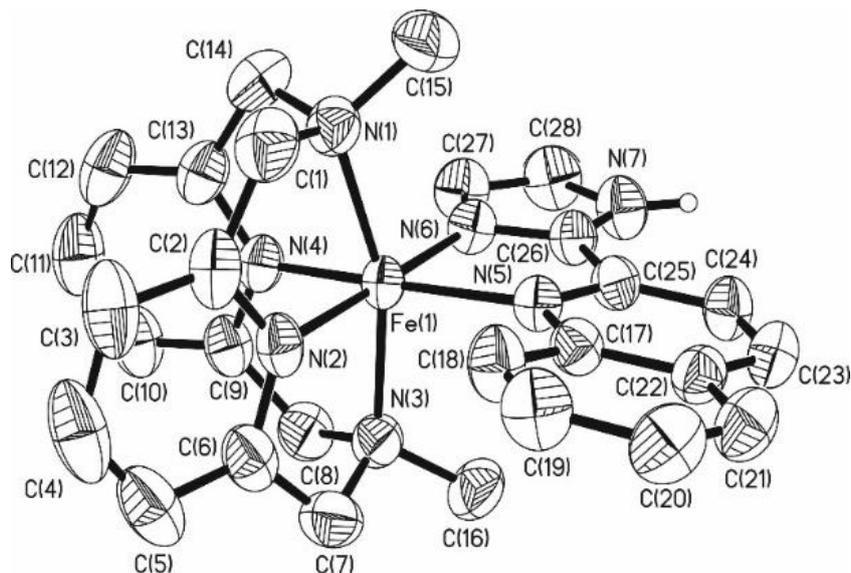


Abbildung 34 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**8**) bei 293 K.

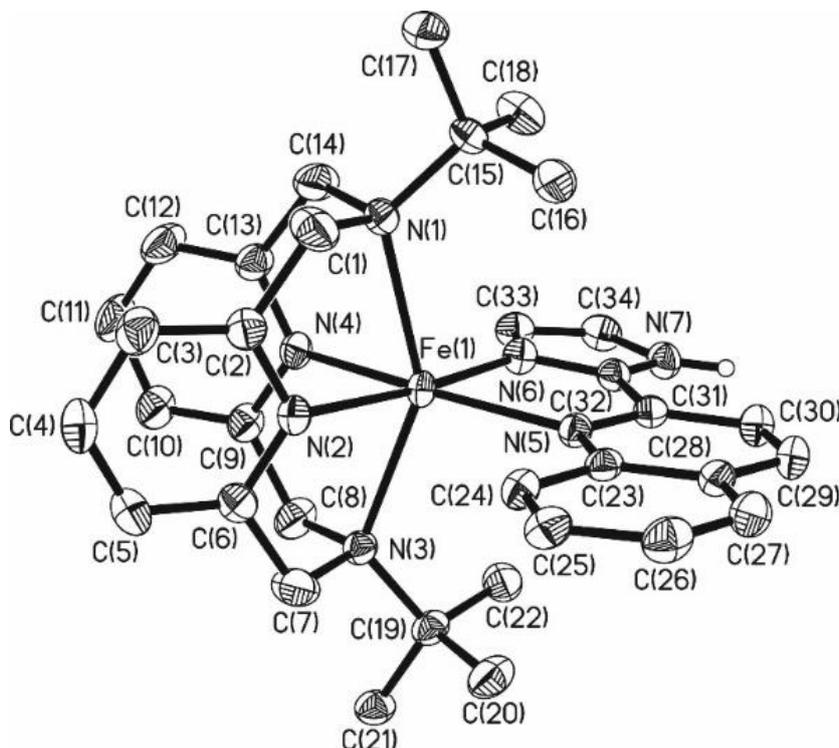


Abbildung 35 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**9**) bei 150 K.

Gegenüber den anderen $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden LS-Komplexen **1** und **2** ist bei **8** hin zu hohen Temperaturen SCO-Verhalten zu beobachten. Die Favorisierung des *high-spin*-Zustands wird somit wahrscheinlich durch die sterische Hinderung begünstigt. Wohingegen anhand der Messung bei 295 K noch für LS-Eisen(II)-Komplexe typische Fe-N-Bindungslängen auftreten, sind bei 423 K verlängerte Bindungen festzustellen. Dies zeigen die Änderungen der Fe-N_{Py}-Bindungen um 0.050 Å und der Fe-N_{Amin}-Bindungen um 0.041 Å. Verglichen mit den

Bindungslängenänderungen der SCO-Komplexe **4**, **5a** und **5b** sind diese jedoch deutlich kleiner, was auf ein LS/HS-Gemisch hindeutet. Anhand der Bindungswinkel in Tabelle 8 kann dies auch beobachtet werden. Es liegt eine zunehmende Abweichung des $N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}}$ -Winkels vom idealen Oktaederwinkel vor. Dieser beträgt bei 293 K 161.23° und bei 423 K 157.89° . Der *high-spin*-Komplex **9** weist mit einem Wert von 147.50° eine ausgeprägtere oktaedrische Verzerrung auf. Des Weiteren ist im $L\text{-}N_4\text{Me}_2$ enthaltenden Komplex **8** mit 4.7° ein kleinerer Torsionswinkel zwischen Imidazolring und dem Chinolinsystem entlang der Bindung C(25)-C(26) gegenüber dem $L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplex **9** festzustellen. Hier ist eine Differenz von 7.7° zu beobachten.

Tabelle 8 Ausgewählte Bindungswinkel in den Komplexkationen von **8** und **9**.

Verbindung	T / K	$N_{\text{Py}}\text{-Fe-}N_{\text{Py}} [^\circ]$	$N_{\text{Amin}}\text{-Fe-}N_{\text{Amin}} [^\circ]$	$N_{\text{Ch}}\text{-Fe-}N_{\text{Im}} [^\circ]$
[Fe(L-N₄R'₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (· LM)				
8 R' = Me	293	83.94	161.23	81.07
	423	83.01	157.89	80.12
9 R' = ^t Bu, LM = MeCN, Et ₂ O	150	77.58	147.50	77.31

3.1.2 Magnetische Untersuchungen

3.1.2.1 Magnetische Eigenschaften im Festkörper

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **3** bis **9** wurden mit einem SQUID-Magnetometer im Feststoff bestimmt. Hierbei kann über das Produkt $\chi_M \cdot T$ der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M und der Temperatur T der Spinzustand des Eisen(II)-Zentralions ermittelt werden. Temperaturabhängige Messungen eignen sich des Weiteren für die Darstellung von thermisch induziertem SCO-Verhalten. Alle bei Raumtemperatur ermittelten Werte des effektiven magnetischen Moments μ_{eff} und $\chi_M \cdot T$ sind in Tabelle 9 aufgelistet.

Tabelle 9 Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und $\chi_M \cdot T$ -Werte der Verbindungen **3** bis **9** im Feststoff bei Raumtemperatur.

Verbindung	μ_{eff} / μ_B	$\chi_M \cdot T$ [cm ³ K mol ⁻¹]
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)](OTf) ₂ (3)	5.73	4.11
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)](ClO ₄) ₂ (4)	5.62	3.95
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)](BPh ₄) ₂ · DMF (5a)	5.73	4.11
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)](PF ₆) ₂ (5b)	5.81	4.22
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)](PF ₆) ₂ (6a.1)	5.85	4.28
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)](PF ₆) ₂ (6a.2)	5.80	4.20
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)](ClO ₄) ₂ (6b)	5.79	4.19
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)](PF ₆) ₂ (7a)	5.80	4.20
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)](ClO ₄) ₂ (7b)	5.52	3.81
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ (8)	0.69	0.06
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ · MeCN · Et ₂ O (9)	5.58	3.89

Aus den Auftragungen von $\chi_M \cdot T$ gegen die Temperatur in Abbildung 36 wird ersichtlich, dass sowohl die Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)](OTf)₂ (**3**) als auch [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-m)](ClO₄)₂ (**4**) im gemessenen Temperaturbereich von 2 K bis 400 K LS-HS-Übergänge aufweisen. Beide Verbindungen liegen bei Raumtemperatur im HS-Zustand ($S = 2$) vor. Verbindung **3** zeigt ab ca. 150 K bis zu 50 K eine Abnahme von $\chi_M \cdot T = 4.11$ cm³ K mol⁻¹ auf 3.34 cm³ K mol⁻¹. Dies ist auf einen HS-Anteil von etwa 83 % und daher einem nur geringen LS-Anteil zurückzuführen. Hierbei handelt es sich somit um ein nicht vollständiges *Spin Crossover*-Verhalten. Die unterhalb von 50 K auftretende Abnahme des $\chi_M \cdot T$ -Wertes bei sehr tiefen Temperaturen ist auf eine Nullfelfaufspaltung zurückzuführen. Dieses Phänomen tritt bei allen in diesem Kapitel beschriebenen *high-spin*-Komplexen auf. Verbindung **4**, mit dem Methylsubstituenten im Co-Ligand, weist bei Raumtemperatur einen $\chi_M \cdot T$ -Wert von 3.95 cm³ K mol⁻¹ auf und zeigt

zwischen 100 K und 300 K einen vollständigen, reversiblen *Spin Crossover*. Dabei lässt sich eine Übergangstemperatur von $T_{1/2} = 206$ K ermitteln.

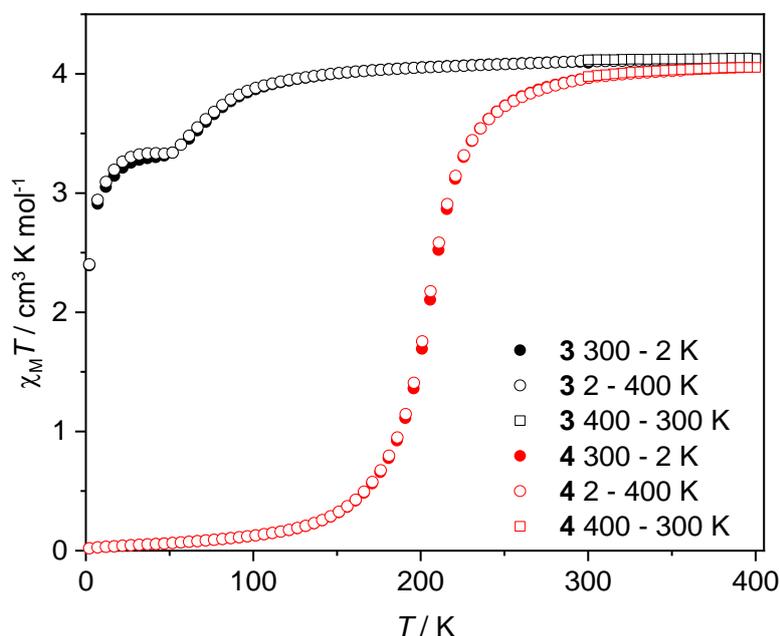


Abbildung 36 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M \cdot T$ der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{OTf})_2$ (**3**; schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**; rot) bei 0.5 T.

Die gemessenen $\chi_M \cdot T$ -Werte von **3** und **4** bei Raumtemperatur weichen von dem theoretischen, mit der ‚*spin-only*‘-Formel berechneten, $\chi_M \cdot T$ -Wert eines HS-Eisen(II)-Komplexes von $3.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ($\mu_{\text{eff}} = 4.90 \mu_{\text{B}}$) signifikant ab. Dies kann normalerweise auf einen besonders stark ausgeprägten Beitrag des Bahndrehimpulsanteils zurückgeführt werden. Jedoch würde die Theorie für einen kleineren $\chi_M \cdot T$ -Wert sprechen. Hierbei handelt es sich um ein allgemein bekanntes Phänomen von Eisen(II)-Komplexen mit dem $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ -Liganden. Da bei Verbindungen mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ als Ligand eine solche Abweichung nicht auftritt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die *tert*-Butyl-Gruppen die Ursache sind. Strukturelle Daten solcher Komplexe zeigen eine stark ausgeprägte Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie. Besonders entlang der $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Fe-N}_{\text{Amin}}$ -Achse werden sehr lange Abstände beobachtet. Eine mögliche Erklärung für die Abweichungen von der Theorie könnte daher die deutlich geringere Kovalenz der Fe-N-Bindung sein.

Auch die beiden Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (**5b**) liegen bei 295 K im *high-spin*-Zustand vor ($\chi_M \cdot T = 4.11 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bzw. $4.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) und zeigen jeweils eine quantitative, reversible Umwandlung vom LS- in den HS-Zustand (vgl. Abbildung 37). Beide Kurven zeichnen sich durch einen sehr abrupten Anstieg aus, was für ein hohes Maß an Kooperativität spricht. Während **5a** bereits kurz über 90 K beginnt in den *high-spin*-Zustand überzugehen, liegt **5b** bis 150 K noch im *low-spin*-Zustand vor. Hin zu höheren Temperaturen ist ein vollständiger Übergang in den *high-spin*-Zustand zu beobachten. Der thermische SCO-Prozess von **5a** weist hierbei eine Übergangstemperatur $T_{1/2}$ von 210 K und **5b** von 126 K auf. Die Differenz der Übergangstemperaturen $\Delta T_{1/2} = 84 \text{ K}$ kann durch Packungseffekte erklärt werden. Das Tetraphenylborat-Gegenion unterscheidet sich deutlich in seiner Größe vom Hexafluorophosphat-Gegenion, was zu unterschiedlichen Zellparametern führt. Dadurch werden die Abstände der einzelnen Eisen(II)-Ionen im Kristallgitter beeinflusst. Dies kann anhand der Daten aus der Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.

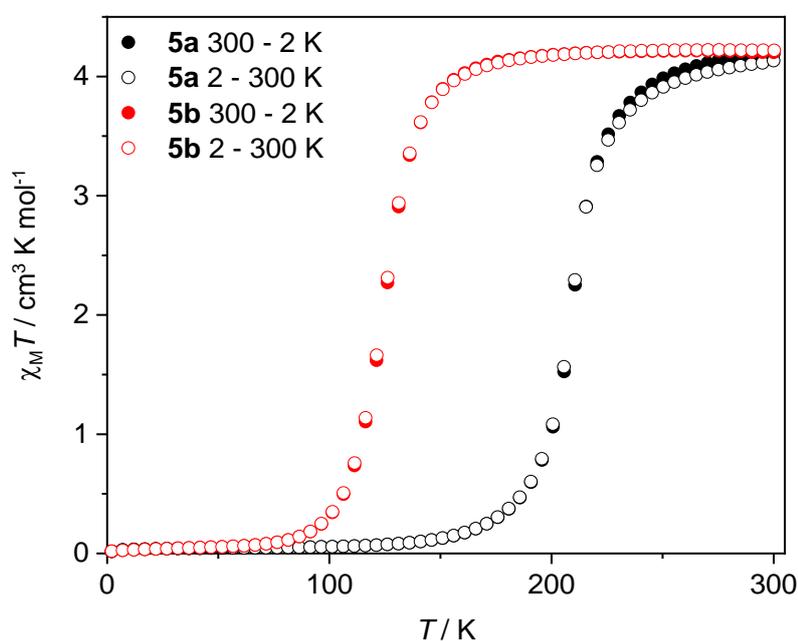


Abbildung 37 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M \cdot T$ der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**; schwarz) bei 0.2 T und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (**5b**; rot) bei 0.5 T.

In Abbildung 38 sind die $\chi_M \cdot T$ gegen T -Messungen von den Verbindungen mit in *para*-Position am Phenyl-Ring funktionalisierten Co-Liganden pyim-ph dargestellt. Sowohl der Einfluss von Methoxy- als auch von Nitrogruppen als Substituenten auf die magnetischen Eigenschaften

wurde untersucht. Hierbei zeigt sich, dass $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a.2**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**6b**) im gesamten Temperaturbereich im *high-spin*-Zustand vorliegen. Für **6a.2** kann bei Raumtemperatur ein $\chi_M \cdot T$ -Wert von $4.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und für **6b** ein Wert von $4.19 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bestimmt werden. Bei **6a.1** handelt es sich um einen weiteren Kristallisationsansatz der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a**). Im Vergleich zur Charge **6a.2** ist hier jedoch zwischen 85 K und 200 K eine Erhöhung des $\chi_M \cdot T$ -Wertes von $0.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf $4.38 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ festzustellen. Dies könnte auf das Vorliegen von zwei Modifikationen zurückgeführt werden, von denen nur eine SCO-Verhalten zeigt. Aus dieser Annahme resultiert, dass vermutlich in Charge **6a.1** noch zu 16 % die in Charge **6a.2** kristallisierte *high-spin*-Modifikation vorliegt. Dementsprechend zeigt nur eine Modifikation der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a**) zwischen 200 K und 300 K einen quantitativ ablaufenden *Spin Crossover*. Dieser Sachverhalt steht mit den temperaturabhängig bestimmten Strukturdaten und den Mößbauer-Messungen in Einklang.

Mit Hilfe der Röntgenstrukturdaten konnte zusätzlich gezeigt werden, dass ein SCO-Prozess dann nicht beobachtet wird, wenn der Phenyl-Ring im Co-Liganden eine Fehlordnung entlang der C-C-Bindung zum Imidazolring aufweist. Diese Fehlordnung tritt auch bei allen untersuchten Kristallen von **6b** auf. Die temperaturabhängigen, magnetischen Untersuchungen von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{PF}_6)_2$ (**7a**) zeigen unterhalb von 160 K einen leichten Anstieg von $\chi_M \cdot T = 3.91 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf $\chi_M \cdot T = 4.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ (vgl. Abbildung 39). Aus den strukturellen Daten konnten keine Hinweise erhalten werden, dass es sich um das gleiche Phänomen handelt wie bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a**) und kann somit nur vermutet werden. Auch in Verbindung **7b** ist zwischen 75 K und 175 K eine vergleichbare Veränderung von $\chi_M \cdot T$ zu beobachten. Bei 175 K zeigt sich ein $\chi_M \cdot T$ -Wert von $3.81 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, der nach Temperaturerniedrigung nur noch bei $3.47 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liegt, was auf einen geringen *low-spin*-Anteil hinweist. Bei anschließender Erhöhung der Temperatur ist zu beobachten, dass die Messpunkte in diesem Bereich nicht mehr übereinanderliegen, was auf eine Hysterese oder einen Phasenübergang hindeuten könnte. Dies ist jedoch nur spekulativ und konnte auch mit der Röntgenstrukturanalyse nicht erklärt werden. Bei einem Vergleich der Perchlorat- (**7b**) mit der Hexafluorophosphatverbindung (**7a**) ist ein Unterschied im $\chi_M \cdot T$ -Wert von $0.41 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei Raumtemperatur zu beobachten. Beide Werte liegen jedoch noch in einem für HS-Eisen(II)-Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden typischen Bereich.

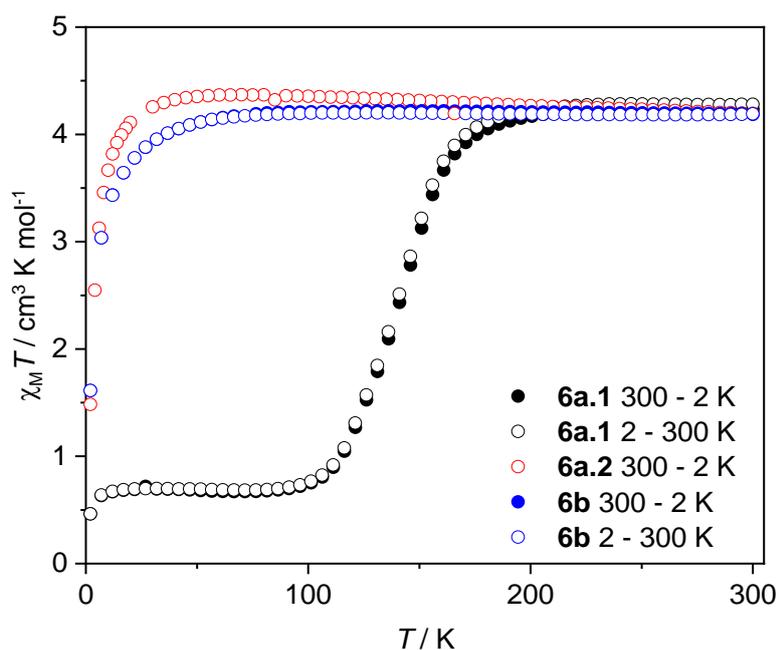


Abbildung 38 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.1, schwarz), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.2, rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (6b; blau) bei 0.5 T.

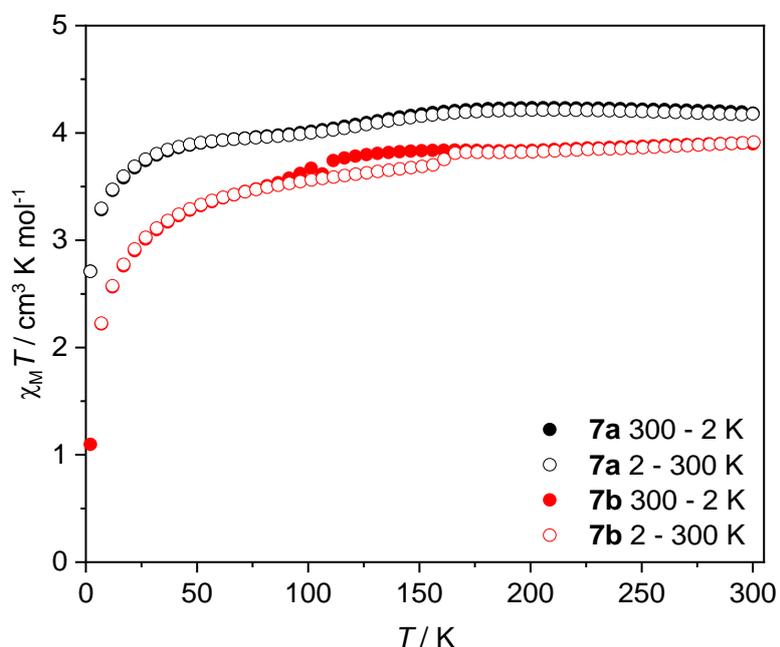


Abbildung 39 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{PF}_6)_2$ (7a; schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{ClO}_4)_2$ (7b; rot) bei 0.5 T.

Die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**9**) unterscheiden sich bei Raumtemperatur in ihrem Spinzustand (vgl. Abbildung 40). Dies steht im Einklang mit den Erkenntnissen aus den magnetischen Daten der Verbindungen **1** bis **7** mit Derivaten des Co-Liganden pyim-H. Die Verbindungen **1** und **2** mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ lagen hier im *low-spin*- und die Verbindungen **3** bis **7** mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ im *high-spin*-Zustand vor. Auch Komplex **9** mit chim-H und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ befindet sich im HS-Zustand. Bei Raumtemperatur beträgt der $\chi_M \cdot T$ -Wert $3.89 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Im Gegensatz zu den SCO-Komplexen **3**, **4**, **5a** und **5b** kann dies für den gesamten, gemessenen Temperaturbereich gezeigt werden. Hierbei ist auffallend, dass gegenüber den bereits beschriebenen HS-Eisen(II)-Komplexen, bis auf **7b**, $\chi_M \cdot T$ bei RT einen etwas kleineren Wert annimmt. Durch Austausch des Diazapyridinophanliganden von $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ zu $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ zeigt sich, dass bei Verbindung **8** zwischen 2 K und 300 K ein *low-spin*-Komplex beobachtet werden kann. Nach Erhöhung der Temperatur ist ein Anwachsen des $\chi_M \cdot T$ -Wertes feststellbar. Bei der höchsten Messtemperatur von 400 K liegt der $\chi_M \cdot T$ -Wert bei $0.68 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Typische $\chi_M \cdot T$ -Werte für bekannte $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{Y})]$ -Verbindungen im HS-Zustand befinden sich bei ungefähr $3.60 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$.⁸² Unter Annahme dieses Wertes ergibt sich für Verbindung **8** bei 400 K noch ein *low-spin*-Anteil von 81 %.

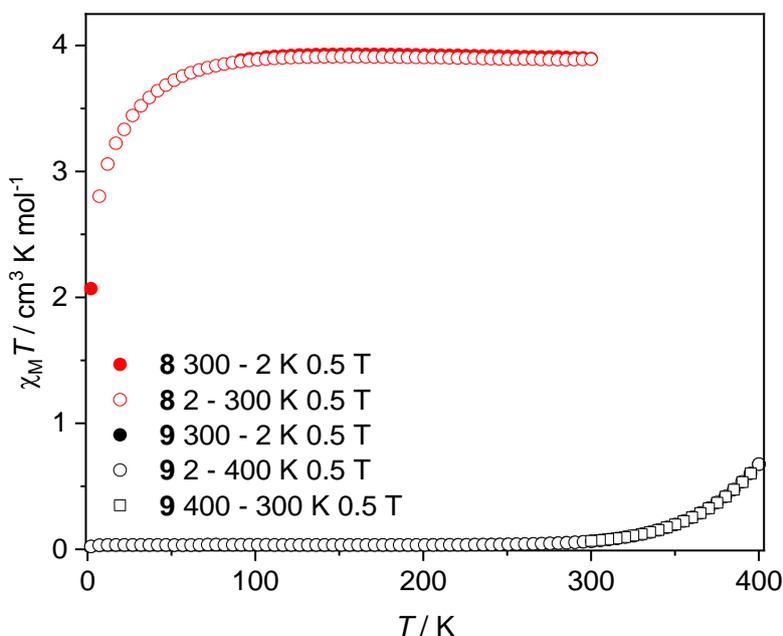


Abbildung 40 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M \cdot T$ der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**; schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**9**; rot) bei 0.5 T.

Bei einem Vergleich der in diesem Abschnitt erhaltenen magnetischen Eigenschaften der Eisen(II)-Komplexe **1** bis **9** können die Liganden nach ihrer Ligandenfeldstärke (LFS) sortiert werden (vgl. Abbildung 41). Demnach ist die Ligandenfeldstärke von $L-N_4Me_2$ größer als von $L-N_4^tBu_2$. Dies zeigt sich anhand von Verbindungen mit gleichen Co-Liganden, wie beispielsweise **1** und **4** bzw. **2** und **5**. Die Verbindungen **1** und **2** liegen ausschließlich im *low-spin*-Zustand vor, wie an den Daten der Mößbauerspektroskopie im nachfolgenden Kapitel gezeigt wird. Da es sich hierbei um diamagnetische Komplexe handelt, wurden keine SQUID-Untersuchungen durchgeführt. Bei den Liganden pyim-R (R = H, Me, Ph, Ph-OMe, Ph-NO₂) wurde auf eine Sortierung nach der Ligandenfeldstärke verzichtet, da durch andere Einflüsse, wie Packungseffekte, keine sinnvolle Reihe erstellt werden kann. Eine eindeutig größere LFS weist gegenüber dem Ligandensystem pyim-R der Co-Ligand chim-H auf. Dies wurde sowohl bei den Komplexen mit $L-N_4Me_2$ (**1**, **2** und **8**) als auch mit $L-N_4^tBu_2$ (**3**, **4**, **5a**, **5b**) gefunden.

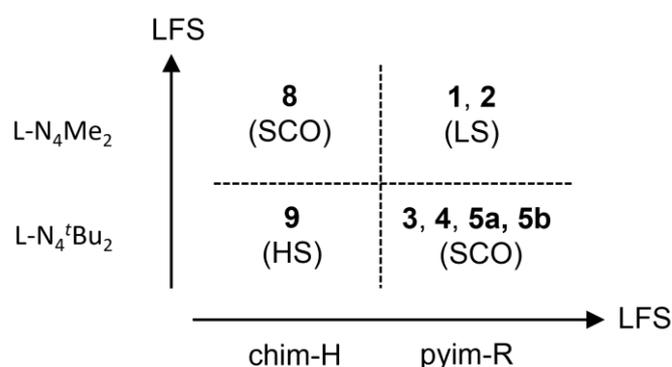


Abbildung 41 Vergleich der anhand der Eisen(II)-Verbindungen **1** bis **5**, **8** und **9** abgeleiteten Ligandenfeldstärken (LFS) der Co-Liganden und Diazapyridinophanliganden.

3.1.2.2 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Aus den NMR-Evans-Messungen der Eisen(II)-Komplexe **3** bis **9** können aus den dadurch ermittelten magnetischen Suszeptibilitäten Aussagen über die Spinzustände in Lösung getroffen werden. Hierfür wurde bei den Untersuchungen der Verbindungen **3** bis **7** und **9** CD₃CN und bei **8**, aufgrund der schlechten Löslichkeit, DMSO-d⁶ verwendet.

Tabelle 10 $\chi_M \cdot T$ -Werte der Komplexe **1** bis **9** in Lösung bei RT.

Komplex	μ_{eff} / μ_B	$\chi_M \cdot T$ [cm ³ K mol ⁻¹]	LM
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)] ²⁺ (3)	5.36	3.59	CD ₃ CN
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)] ²⁺ (4)	5.43	3.68	CD ₃ CN
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)] ²⁺ (5)	5.23	3.42	CD ₃ CN
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)] ²⁺ (6)	5.42	3.67	CD ₃ CN
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)] ²⁺ (7)	5.35	3.57	CD ₃ CN
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)] ²⁺ (8)	4.66	2.71	DMSO-d ⁶
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)] ²⁺ (9)	5.43	3.68	CD ₃ CN

Die somit bestimmten $\chi_M \cdot T$ -Werte der Komplexe [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)]²⁺ (**3**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-m)]²⁺ (**4**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)]²⁺ (**5**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)]²⁺ (**6**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-OMe)]²⁺ (**7**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(chim-H)]²⁺ (**9**) sind in Tabelle 10 aufgelistet. Die Komplexe weisen $\chi_M \cdot T$ -Werte zwischen 3.42 und 3.68 cm³ K mol⁻¹ auf und liegen somit in Lösung bei Raumtemperatur im *high-spin*-Zustand vor. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den aus den Feststoff-Untersuchungen bestimmten Spinzuständen. Anhand der in Lösung ermittelten Daten zeigt sich hingegen eine geringere Abweichung von $\chi_M \cdot T$ von dem mit der ‚*spin-only*‘-Formel berechneten, theoretischen Wert eines HS-Eisen(II)-Systems. Da die einen *Spin Crossover* zeigenden Komplexe **3** bis **6** alle Übergangstemperaturen unterhalb von 200 K aufweisen, wurden keine weiteren temperaturabhängigen Untersuchungen in Lösung durchgeführt. Auch weil häufig beobachtet wird, dass Verbindungen der allgemeinen Struktur [Fe(L-N₄^tBu₂)(Y)](X)₂ eine generelle Stabilisierung des *high-spin*-Zustands erfahren, wenn sie vom Feststoff in den gelösten Zustand überführt werden. Der Komplex [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)]²⁺ (**8**) verdeutlicht diesen Sachverhalt. Wohingegen im Feststoff bei der Verbindung [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ erst ab 300 K ein SCO-Prozess beobachtet wurde, liegt in Lösung bereits ein $\chi_M \cdot T$ -Wert von 2.71 cm³ K mol⁻¹ vor. In Abbildung 42 sind die nach der NMR-Evans-Methode bestimmten Werte von $\chi_M \cdot T$ gegen die Temperatur aufgetragen. Es wurden Messungen zwischen 293 K und 373 K in DMSO-d⁶ durchgeführt.

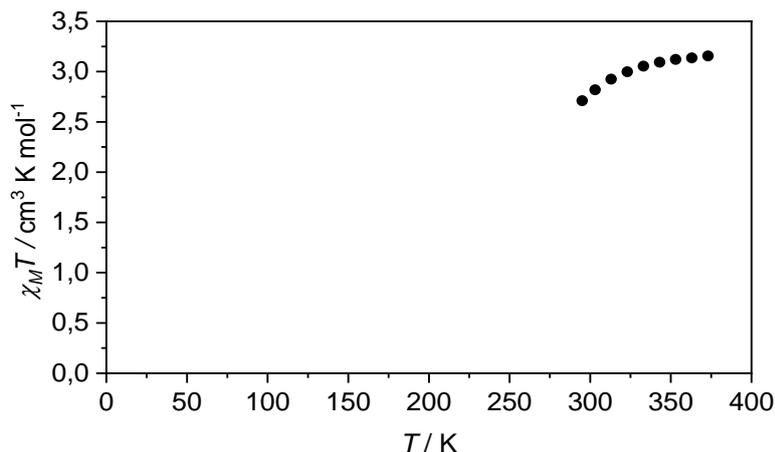


Abbildung 42 Temperaturabhängige, magnetische Suszeptibilität des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**8**) in DMSO-d^6 .

Bis 373 K nähern sich die Messwerte asymptotisch einem Grenzwert an, was für einen quantitativ ablaufenden *Spin Crossover* sprechen würde. Der größte $\chi_M \cdot T$ -Wert von $3.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liegt jedoch unter dem für HS-Eisen(II)-Komplexe typischen Wert. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass **8** in DMSO zu einem geringen Anteil in $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{DMSO})_2]^{2+}$ und dem Liganden chim-H dissoziiert. Dies kann mit den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der NMR-Evans-Messungen belegt werden (vgl. Abbildung 43). Die scharfen Signale der aromatischen Wasserstoffatome des Liganden chim-H liegen im diamagnetischen Bereich und können eindeutig denen des ungebundenen Liganden zugeordnet werden. Die aromatischen Wasserstoffatome des Chinolinsystems können anhand von vier Dublett- und zwei Triplettsignalen gefunden werden. Im Gegensatz zum Spektrum des freien Liganden (7.32 ppm und 7.15 ppm) wird im Spektrum von Verbindung **8** für die Wasserstoffatome des Imidazolrings in 4- und 5-Position nur ein Peak bei 7.20 ppm beobachtet. Die temperaturbedingte Veränderung des $\chi_M \cdot T$ -Wertes könnte somit auf das SCO-Verhalten von Komplex **8**, aber auch auf eine durch die Dissoziation entstehende *high-spin*-Komponente zurückgeführt werden. Des Weiteren kann anhand des NMR-Spektrums der Verbindung **8** über das Verhältnis der Peaks der Wasserstoffatome des freien Liganden und der Tetraphenylboratanionen, bei 6.73, 6.86 und 7.13 ppm, der prozentuale Anteil des gebundenen zum ungebundenen Liganden bestimmt werden. Demnach liegt von der zur Messung eingewogenen Menge Komplex **8** bei Raumtemperatur noch 64 % in Lösung vor. Dies würde, unter Annahme eines $\chi_M \cdot T$ -Wertes von $3.6 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für einen reinen HS-Eisen(II)-Komplex, einem Wert von $2.2 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ entsprechen, was mit dem in der Messung gefundenen Wert einigermaßen gut übereinstimmt. Unter der weiteren Annahme, dass es

sich bei $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{DMSO})_2]^{2+}$ um einen LS-Eisen(II)-Komplex handelt. Auch im NMR-Spektrum der L-N₄^tBu₂ und chim-H enthaltenden Verbindung **9** wurde das gleiche Phänomen der Dissoziation beobachtet. Da bei **9** keine Diskrepanz des $\chi_M \cdot T$ -Wertes ($3.68 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) mit dem theoretischen Wert festgestellt wird, kann vermutet werden, dass der nach der Dissoziation gebildete Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{DMSO})_2]^{2+}$ auch im HS-Zustand vorliegt.

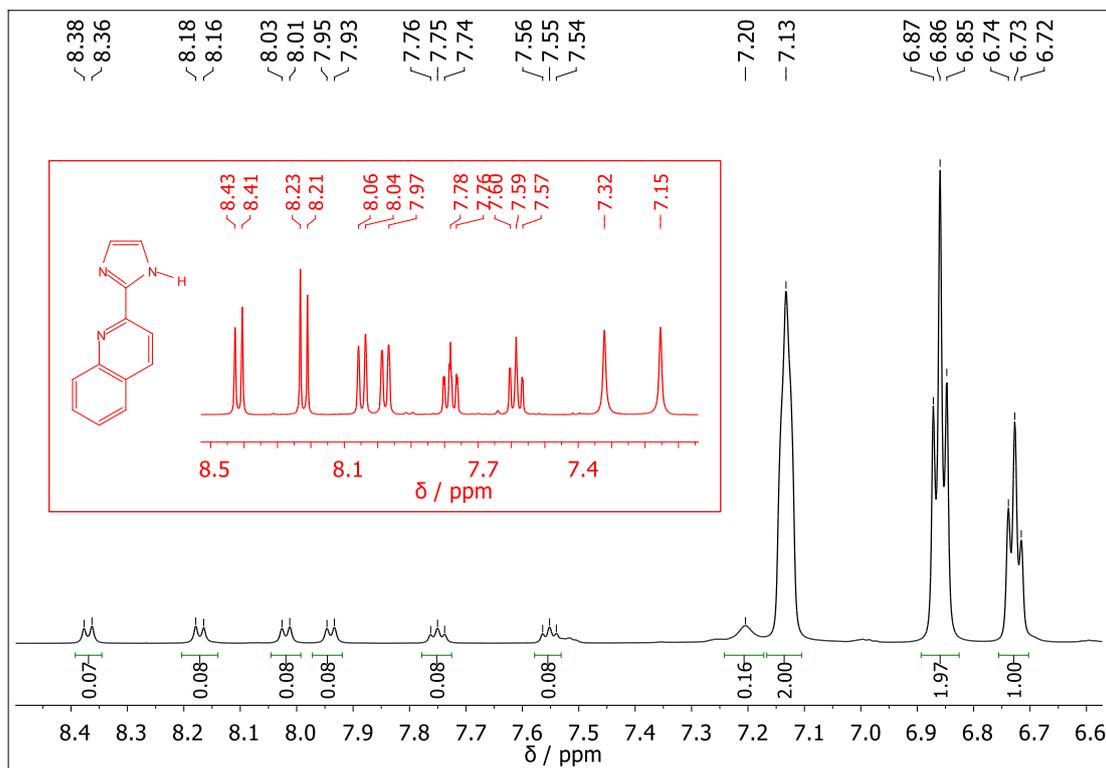


Abbildung 43 Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren von Komplex **8** (schwarz) und des Liganden chim-H (rot).

In den ^1H -NMR-Spektren der in CD_3CN gelösten Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**2**) konnten ausschließlich Signale beobachtet werden deren Linienbreite auf ein diamagnetisches System schließen lässt. Die Komplexe liegen daher in Lösung im *low-spin*-Zustand vor, mit einem Gesamtspin von $S = 0$.

3.1.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.1.3.1 Mößbauer-Spektroskopie

Die Verbindungen **1** bis **9** wurden mittels Mößbauerspektroskopie untersucht. Aus der Isomerieverschiebung δ und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q kann generell der Spinzustand des Eisen(II)-Zentralions im Feststoff bestimmt werden. Diese Werte liefern somit eine weitere Methode, um *Spin Crossover*-Verhalten zu detektieren und können mit den Daten der Strukturanalyse und den magnetischen Messungen aus der SQUID-Magnetometrie verglichen werden. Hierbei erweist sich normalerweise die Quadrupolaufspaltung als besonders hilfreich, da im *low-spin*-Zustand wesentlich kleinere Werte beobachtet werden können, was auf die symmetrischere Verteilung der Elektronen auf die d-Orbitale um das Eisen(II)-Zentralion zurückzuführen ist.^{12,84} Für ein LS-Eisen(II)-System wird ein ΔE_Q von unter 1.0 mm s^{-1} und eine Isomerieverschiebung kleiner als 0.5 mm s^{-1} erwartet. Im HS-Zustand sollte die Quadrupolaufspaltung zwischen 2 und 3 mm s^{-1} und δ bei ungefähr 1.0 mm s^{-1} liegen. Solche Werte zeigen beispielsweise die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen der literaturbekannten SCO-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$ und $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2]$.^{5,12,85}

Die Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**2**) sind in Abbildung 44 dargestellt. Die temperaturabhängigen Isomerieverschiebungen δ und die Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q werden in Tabelle 11 aufgelistet.

Tabelle 11 Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q der Verbindungen **1** und **2** mit dem L-N₄Me₂-Liganden.

Verbindung	T / K	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (1)	293	0.29	0.84
	90	0.37	0.81
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (2)	293	0.31	0.66
	90	0.39	0.65

Die Isomerieverschiebung δ nimmt für Verbindung **1** bei 293 K einen Wert von 0.29 mm s^{-1} an. Bei 90 K wird nur eine sehr geringe Veränderung beobachtet ($\delta = 0.37 \text{ mm s}^{-1}$). Für die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q können ebenfalls sehr ähnliche Werte, von 0.84 mm s^{-1} bei RT und 0.81 mm s^{-1} bei tiefen Temperaturen, detektiert werden. Verbindung **1** zeigt somit bei beiden Temperaturen ein Dublett mit für einen LS-Eisen(II)-Komplex typischen Messwerten. Bei Verbindung **2** kann anhand von $\delta = 0.31 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.66 \text{ mm s}^{-1}$ (293 K) bzw.

$\delta = 0.39 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.65 \text{ mm s}^{-1}$ (90 K) der gleiche Spin-Zustand ermittelt werden. Diese Resultate stehen, sowohl bei Verbindung **1** mit pyim-m als cis-ständigem Ligand als auch bei Verbindung **2** mit pyim-ph, im Einklang mit den Fe-N-Bindungslängen aus der Röntgenstrukturanalyse bei 150 K.

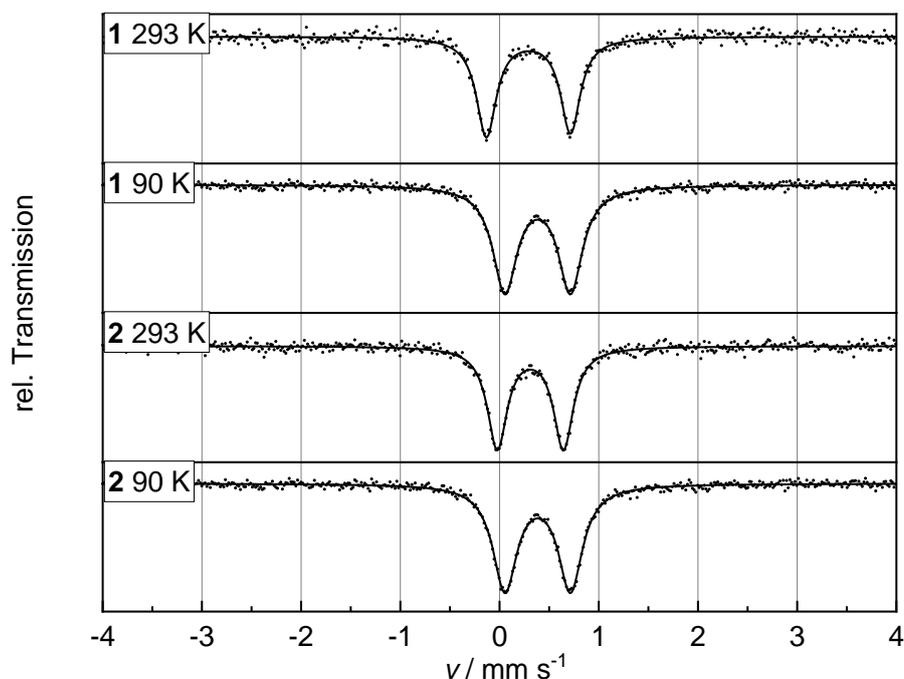


Abbildung 44 Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) jeweils bei 90 K und 293 K.

In den Mößbauerspektren der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Verbindungen **3**, **4**, **5a** und **5b** liegen LS-HS-Übergänge vor, was bereits anhand der Röntgenstrukturanalyse und temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessungen in den vorherigen Kapiteln gezeigt werden konnte. In Tabelle 12 sind die aus den temperaturabhängigen Mößbauer-Spektren ermittelten Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q aufgelistet. Hierbei ist auffällig, dass die Werte von ΔE_Q im *low-spin*-Zustand, gegenüber den Verbindungen mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ als makrozyklischem Liganden **1** und **2**, deutlich größere Werte aufweisen. Dies resultiert aus den sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butyl-Gruppen. Die durch Symmetrierniedrigung veränderte oktaedrische Koordinationsumgebung nimmt Einfluss auf die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q . Auch in den mößbauerspektroskopischen Untersuchungen bekannter Eisen(II)-Komplexe mit dem $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ -Liganden von *Schmitz* und *Graf* wurden, besonders für den *low-spin*-Zustand, große Quadrupolaufspaltungen festgestellt.^{68,82} Bei der Diskussion der folgenden Mößbauerdaten muss dies daher beachtet werden. Generell erweist sich bei Verbindungen

mit dem L-N₄^tBu₂-Liganden erfahrungsgemäß die Isomerieverschiebung δ als aufschlussreichere Größe zur Bestimmung des Spinzustands des Eisen(II)-Zentralions.

Tabelle 12 Isomerienverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q der Verbindungen **3** bis **5** mit dem L-N₄^tBu₂-Liganden.

Verbindung	T / K	δ / mm s ⁻¹	ΔE_Q / mm s ⁻¹
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)](OTf) ₂ (3)	293	0.92	2.06
	120	1.03	2.35
	80	1.06, 0.57	2.37, 1.41
	50	1.06, 0.58	2.37, 1.39
	25	1.06, 0.58	2.37, 1.39
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)](ClO ₄) ₂ (4)	293	0.85	1.91
	216	0.91, 0.47	2.04, 1.53
	213	0.88, 0.49	2.06, 1.53
	206	0.92, 0.49	2.11, 1.53
	90	0.49	1.54
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)](BPh ₄) ₂ · DMF (5a)	293	0.97	1.85
	90	0.48	1.68
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)](PF ₆) ₂ (5b)	293	0.93	2.23
	190	0.96	2.38
	134	0.98, 0.51	2.46, 1.53
	124	1.00, 0.51	2.47, 1.54
	74	0.51	1.54

Die Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)](OTf)₂ (**3**) zeigt bei 293 K und 120 K jeweils ein Dublett mit einer für den *high-spin*-Zustand charakteristischen Isomerieverschiebung von 0.92 mm s⁻¹ und 1.03 mm s⁻¹. (vgl. Abbildung 45) Für die Quadrupolaufspaltungen können Werte von 2.06 mm s⁻¹ und 2.35 mm s⁻¹ detektiert werden. Bei 80 K ist das Auftreten eines zweiten Dubletts mit einer Isomerieverschiebung von 0.57 mm s⁻¹ und einer geringeren Quadrupolaufspaltung von 1.41 mm s⁻¹ zu beobachten, was durch eine geringfügige Zunahme des *low-spin*-Anteil erklärt werden kann. Die prozentualen Anteile der *low*- bzw. *high-spin*-Komponente kann nach Integration der jeweiligen Dublettsignale bestimmt werden. Demnach befindet sich Verbindung **3** bei 80 K noch zu 85 % im HS-Zustand. Bei noch tieferen Temperaturen liegen keine weiteren Veränderungen in den Intensitätsverhältnissen des HS- und LS-Anteils vor.

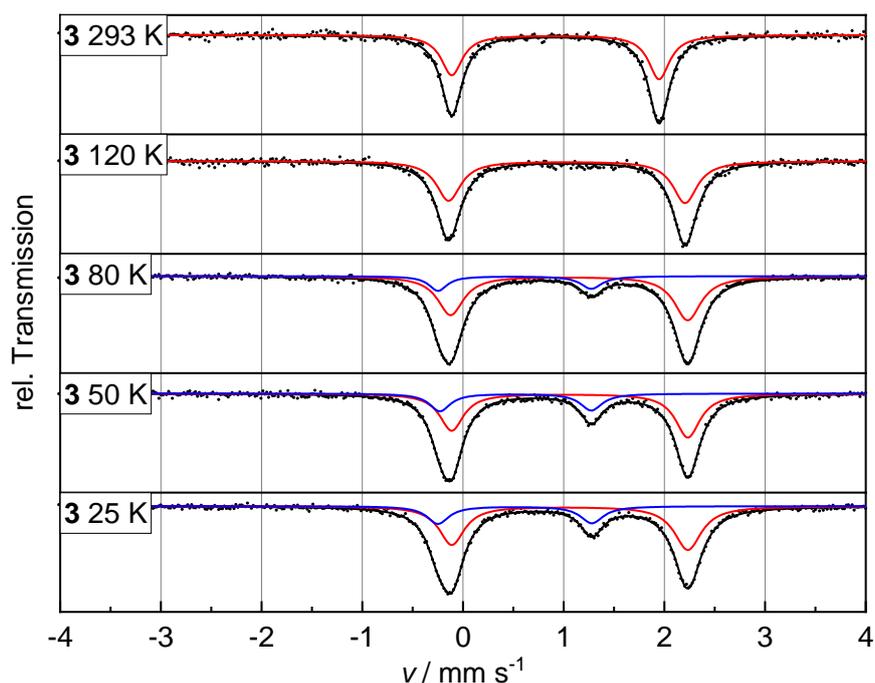


Abbildung 45 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{OTf})_2$ (3); *low-spin* (blau), *high-spin* (rot).

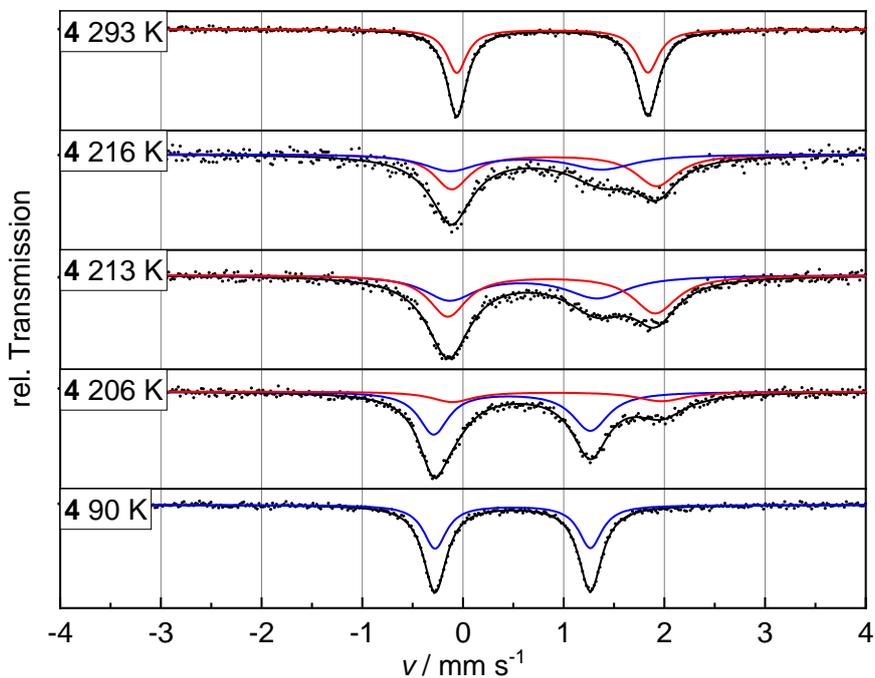


Abbildung 46 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (4), *low-spin* (blau), *high-spin* (rot).

Anhand der Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (**5b**) in Abbildung 46 bis Abbildung 48 zeigt sich bei Raumtemperatur ein für den *high-spin*-Zustand typisches Dublett mit den Quadrupolaufspaltungen von 1.91 mm s^{-1} , 1.85 mm s^{-1} und 2.23 mm s^{-1} . In den Messungen von **4** und **5a** bei 90 K und von **5b** bei 74 K liegt jeweils ein Dublett mit etwas geringeren Quadrupolaufspaltungen von 1.54 mm s^{-1} , 1.68 mm s^{-1} und 1.54 mm s^{-1} vor. Aufgrund der bereits erwähnten Einflüsse des makrozyklischen Liganden auf die Quadrupolpolaufspaltung kann beispielsweise bei **5a** eine Änderung des Spinzustands deutlicher anhand der Isomerieverschiebungen aufgezeigt werden. Wohingegen die Werte für ΔE_Q sich nur um 0.17 mm s^{-1} unterscheiden, weist δ bei 293 K einen für HS-Eisen(II)-Komplexe typischen Wert von 0.97 mm s^{-1} und bei 90 K einen für LS-Eisen(II)-Komplexe charakteristischen Wert von 0.47 mm s^{-1} auf. Auch in den Verbindungen **4** und **5b** sind bei tiefen Temperaturen für den *low-spin*-Zustand bekannte Isomerieverschiebungen von 0.47 mm s^{-1} (90 K) und 0.51 mm s^{-1} (74 K) zu beobachten.

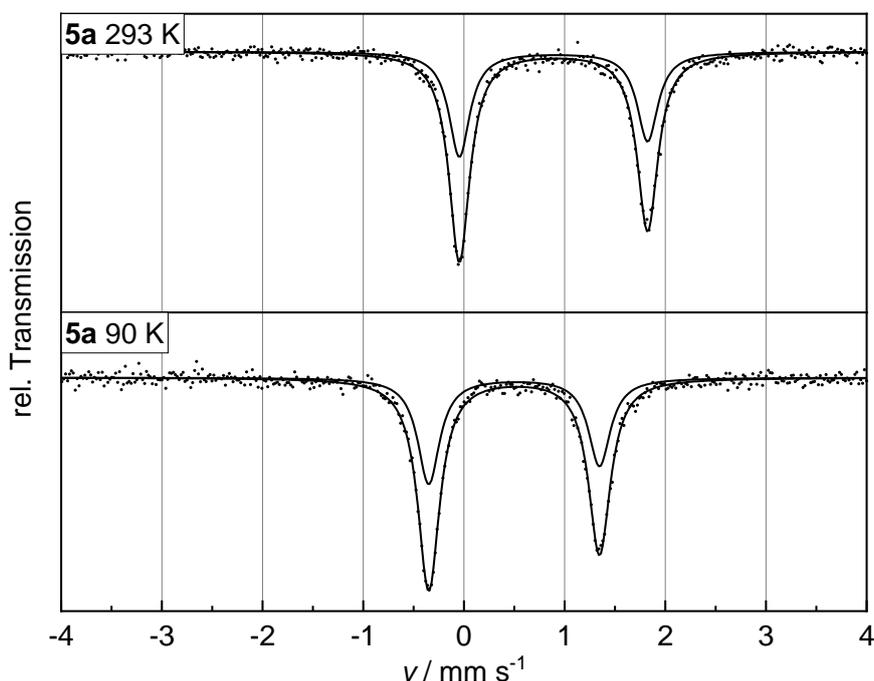


Abbildung 47 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**) bei 293 K und 90 K.

Im Bereich der Übergangstemperaturen des *Spin Crossovers* können bei Verbindung **4** und **5b** zwei Dubletts detektiert werden. Bei der mit magnetischen Untersuchungen bestimmten Übergangstemperatur von 206 K werden bei Verbindung **4** 48 % LS- und 52 % HS-Komponente

detektiert. Bei Verbindung **5b** sind hingegen geringe Abweichungen feststellbar. Bei 124 K kann ein LS-/HS-Verhältnis von 40:60 % ermittelt werden. In Anbetracht der Messungengenauigkeit sind diese Werte jedoch noch akzeptabel. Abschließend kann für die Verbindungen **4**, **5a** und **5b** auch anhand der temperaturabhängigen Mößbaueruntersuchungen das quantitative SCO-Verhalten, das bereits mit Röntgenstrukturanalyse und dem SQUID-Magnetometer bestimmt wurde, nachgewiesen werden.

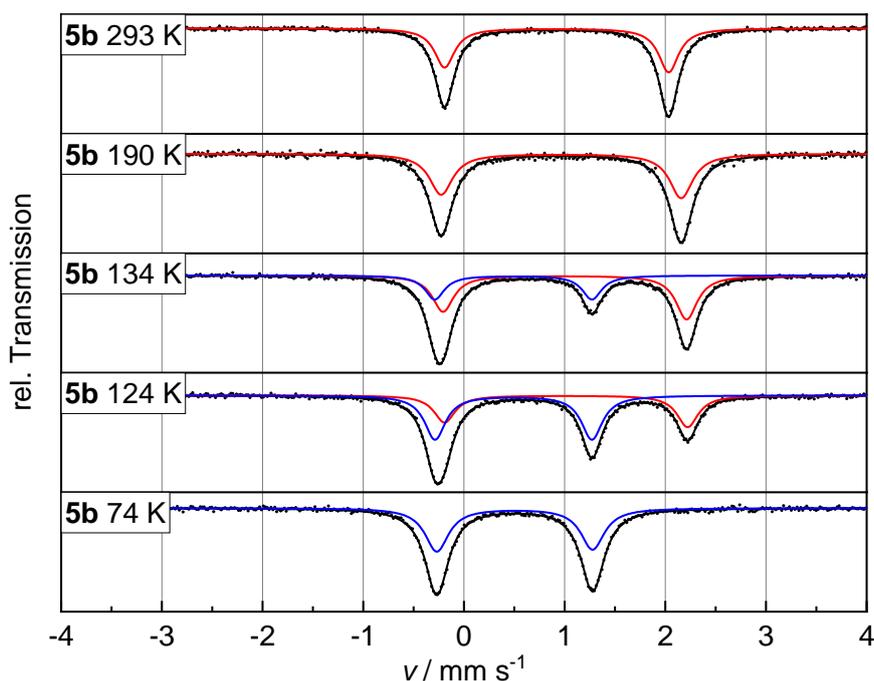


Abbildung 48 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (**5b**); *low-spin* (blau), *high-spin* (rot).

Anhand der in Abbildung 49 und Abbildung 50 dargestellten mößbauerspektroskopischen Untersuchungen zweier Chargen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a**) können die Interpretationen aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen unterstützt werden. In **6a.1** liegt zunächst bei Raumtemperatur der *high-spin*-Zustand vor ($\delta = 0.92 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.98 \text{ mm s}^{-1}$). Bei 150 K tritt zusätzlich ein für den *low-spin*-Zustand typisches, zweites Dublettsignal ($\delta = 0.50 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta E_Q = 1.53 \text{ mm s}^{-1}$) auf, dessen Intensität bei 125 K weiter zunimmt. Sowohl bei 75 K als auch bei 45 K ist jedoch noch ein geringer HS-Anteil von 5 % vorhanden, was mit dem Vorliegen einer zweiten Modifikation begründet werden könnte, die auch bei tiefen Temperaturen keine Spinzustandsveränderung aufweist. In Charge **6a.2** liegt sehr wahrscheinlich diese Modifikation vor, was anhand der

Quadrupolaufspaltungen (1.98 mm s^{-1} bei RT und 2.62 mm s^{-1} bei 35 K) und besonders an den Isomerieverschiebungen (1.02 mm s^{-1} und 1.07 mm s^{-1}) gezeigt werden kann. Auch die Signale in den Mößbauerspektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**6b**) weisen bei allen gemessenen Temperaturen lediglich die für den *high-spin*-Zustand charakteristischen Werte auf (vgl. Abbildung 51). Auch bei den Verbindungen **6a** und **6b** können somit die Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie mit denen der SQUID-Magnetometrie und der Röntgenstrukturanalyse in Einklang gebracht werden.

Tabelle 13 Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q der Verbindungen **6** und **7** mit dem $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ -Liganden.

Verbindung	T / K	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.1)	293	0.92	1.98
	150	1.10, 0.50	2.35, 1.53
	125	1.05, 0.52	2.43, 1.51
	70	1.09, 0.52	2.44, 1.51
	45	1.09, 0.52	2.44, 1.51
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.2)	293	1.02	1.98
	210	1.01	2.23
	150	1.04	2.45
	90	1.06	2.62
	35	1.07	2.64
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (6b)	293	0.94	1.97
	90	1.05	2.47
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{ClO}_4)_2$ (7b)	293	0.95	1.91
	160	1.00	2.09
	120	1.02	2.13
	70	1.05	2.56

In den Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{PF}_6)_2$ (**7a**) in Abbildung 51 und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{ClO}_4)_2$ (**7b**) in Abbildung 52 sind bei allen Temperaturen ausschließlich für den *high-spin*-Zustand typische Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen zu beobachten. In den temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilitätsmessungen konnte, sowohl bei **7a** als auch bei **7b**, jedoch eine geringfügige Veränderung von $\chi_M \cdot T$ bei tiefen Temperaturen festgestellt werden. Als Ursachen für diese Ergebnisse wurde entweder SCO-Verhalten oder ein Phasenübergang vermutet. Da in den Mößbauerspektren jeweils nur das HS-Dublett zu beobachten ist, würde ein Phasenübergang wahrscheinlicher sein. Dennoch muss auch in Betracht gezogen werden, dass die Auflösung des Messgeräts zur Erklärung dieses Phänomens nicht ausreicht.

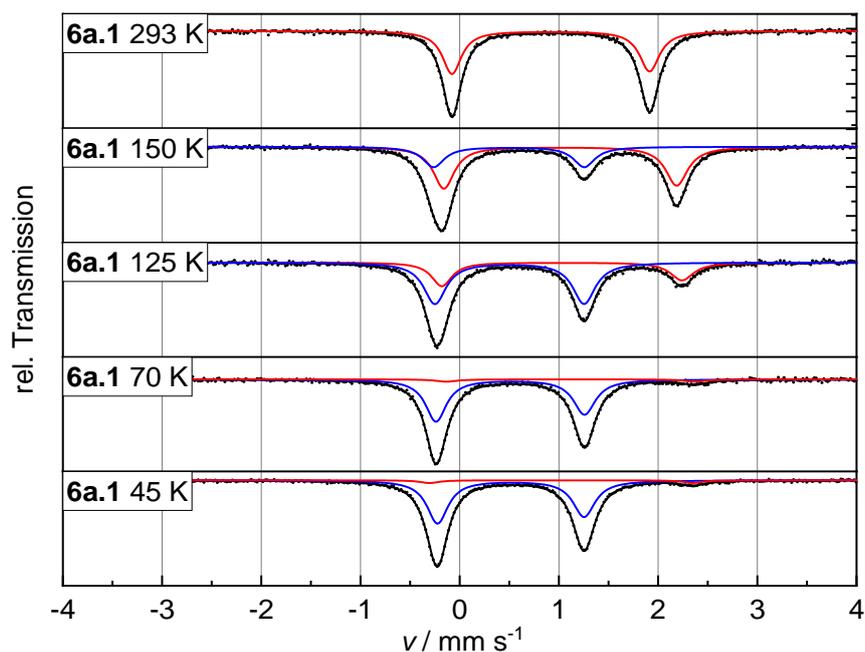


Abbildung 49 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.1).

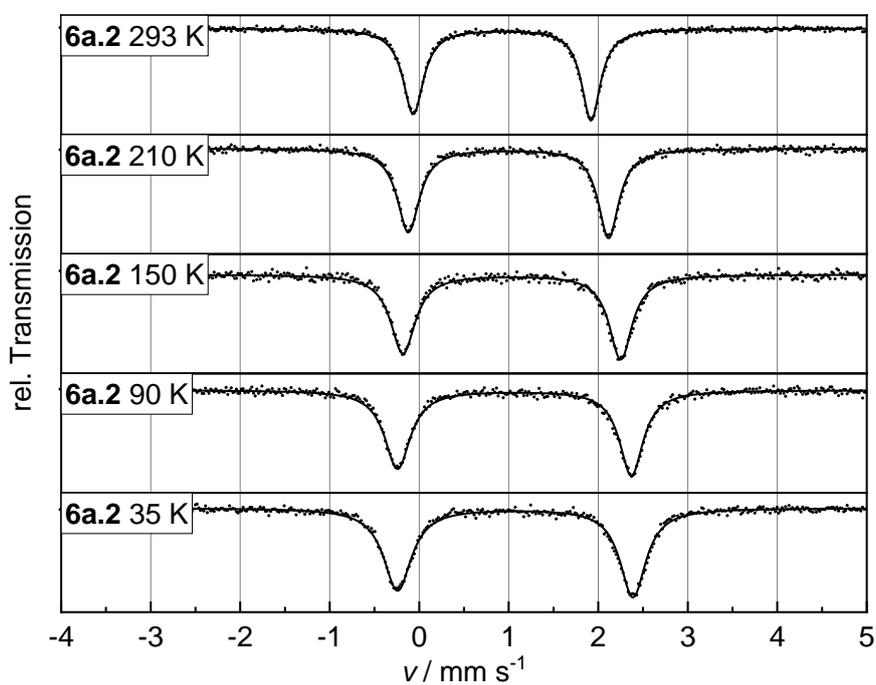


Abbildung 50 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.2).

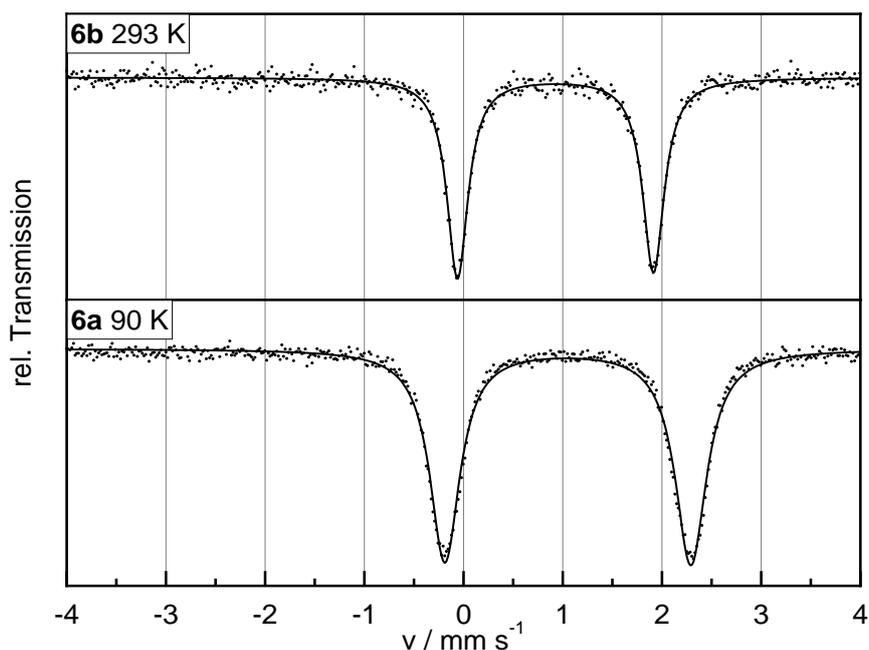


Abbildung 51 Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (**6b**) bei 293 K und 90 K.

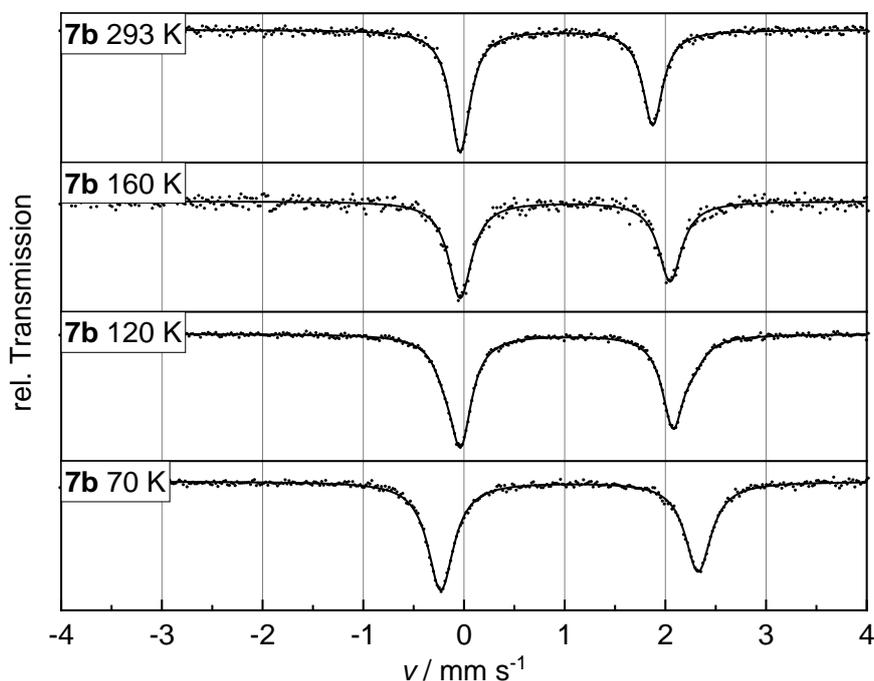


Abbildung 52 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{ClO}_4)_2$ (**7b**).

In Tabelle 14 sind die Werte der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot$

Et₂O (**9**) aufgelistet, die aus den in Abbildung 53 dargestellten Mößbauerspektren ermittelt werden konnten.

Tabelle 14 Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q der Verbindung **8** mit L-N₄Me₂ und **9** mit L-N₄^tBu₂ und chim-H.

Verbindung	T / K	δ / mm s ⁻¹	ΔE_Q / mm s ⁻¹
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ (8)	400	0.36	0.73
	293	0.28	0.57
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ · MeCN · Et ₂ O (9)	293	0.93	1.58
	90	1.06	1.95

Die L-N₄Me₂ enthaltende Verbindung **8** zeigt bei Raumtemperatur für LS-Eisen(II)-Komplexe charakteristische Werte ($\delta = 0.28$ mm s⁻¹, $\Delta E_Q = 0.57$ mm s⁻¹). Der durch die SQUID-Magnetometrie beobachtete *Spin Crossover* oberhalb von 300 K kann in dem Mößbauerspektrum bei 400 K nicht gefunden werden. Dies könnte sowohl auf den sehr geringen und daher nicht detektierbaren *high-spin*-Anteil und auch auf die bei dieser Temperatur schlechteren Auflösung zurückgeführt werden. Bei Verbindung **9** mit dem Liganden L-N₄^tBu₂ liegt sowohl bei 293 K ($\delta = 0.93$ mm s⁻¹, $\Delta E_Q = 1.58$ mm s⁻¹) als auch bei 90 K ($\delta = 1.06$ mm s⁻¹, $\Delta E_Q = 1.95$ mm s⁻¹) ein für den *high-spin*-Zustand charakteristisches Dublettsignal vor.

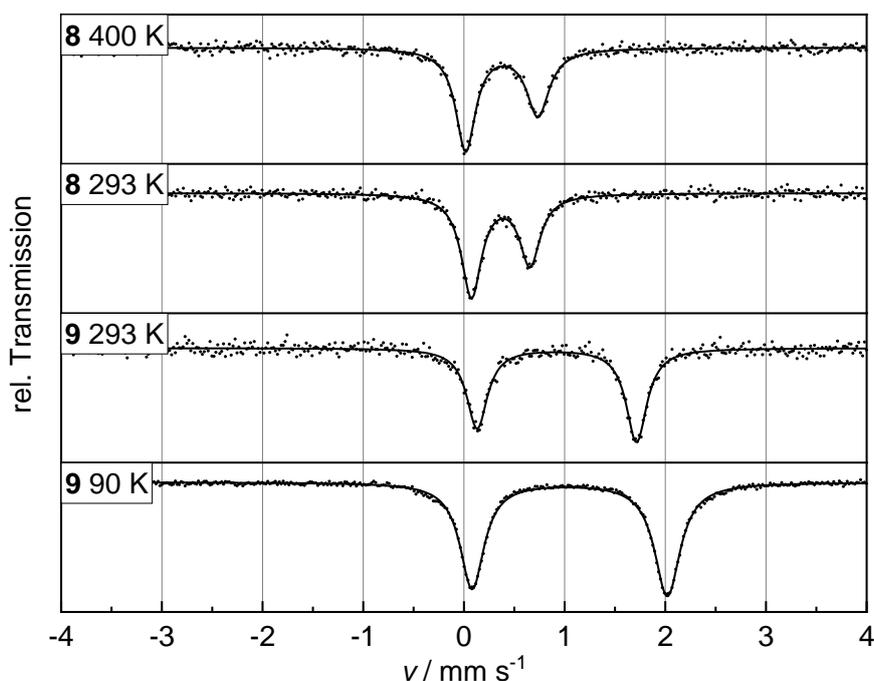


Abbildung 53 Mößbauer-Spektren der Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (**8**) bei 400 K und 293 K und [Fe(L-N₄^tBu₂)(chim-H)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (**9**) bei 293 K und 90 K.

Eine weitere Auffälligkeit in den Mößbauerspektren zeigt sich anhand der bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Quadrupolaufspaltungen der HS-Verbindungen mit L-N₄^tBu₂ als makrozyklischem Liganden. Bei tieferen Temperaturen können größere Werte für ΔE_Q beobachtet werden. Beispielsweise ist für die Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)](OTf)₂ (**3**) bei 293 K eine Quadrupolaufspaltung von 2.06 mm s⁻¹ feststellbar. Bei 50 K jedoch zeigt sich ein Anstieg des Wertes auf 2.37 mm s⁻¹. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um Veränderungen des magnetischen Verhaltens, sondern um eine typische Temperaturabhängigkeit der Mößbauerparameter.⁸⁴ Dieses Phänomen wurde auch mittels DFT-Rechnungen von der Arbeitsgruppe *van Wüllen* et al. im Detail untersucht.⁸⁶

Die Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie von den SCO-Verbindungen [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)](OTf)₂ (**3**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-m)](ClO₄)₂ (**4**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)](PF₆)₂ (**5b**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)](PF₆)₂ (**6a.1**) können mit den magnetischen Feststoffuntersuchungen (SQUID-Magnetometrie) verglichen werden.

Tabelle 15 Mit Mößbauerspektroskopie (M) und SQUID-Magnetometrie (S) ermittelte temperaturabhängige HS-Anteile γ_{HS} der Verbindungen **3**, **4**, **5b** und **6a.1**.

Verbindung	T / K	γ_{HS} / % (M)	γ_{HS} / % (S)
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)](OTf) ₂ (3)	293	100	100
	120	100	97
	80	85	91
	50	75	81
	25	76	79
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)](ClO ₄) ₂ (4)	293	100	100
	216	48	71
	213	41	67
	206	33	53
	90	0	3
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)](PF ₆) ₂ (5b)	293	100	100
	190	100	100
	134	67	76
	124	40	47
	74	0	2
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)](PF ₆) ₂ (6a.1)	293	100	100
	150	84	72
	125	31	34
	70	6	16
	45	5	16

Hierfür wurden die jeweiligen Signale der *low*- und *high-spin*-Komponenten in den Mößbauerspektren integriert. Daraus kann das LS-HS-Verhältnis bzw. der prozentuale HS-Anteil γ_{HS} bestimmt werden. Die damit zu vergleichenden HS-Anteile γ_{HS} aus dem SQUID-Magnetometer wurden aus den in Abschnitt 3.1.2.1 ermittelten $\chi_M \cdot T$ -Werten bestimmt, wobei für einen HS-Anteil von 100 % die bei RT ermittelten $\chi_M \cdot T$ -Werte herangezogen wurden. In Tabelle 15 sind sowohl die mit der Mößbauerspektroskopie als auch den magnetischen Feststoffuntersuchungen gefundenen Werte von γ_{HS} gegenübergestellt.

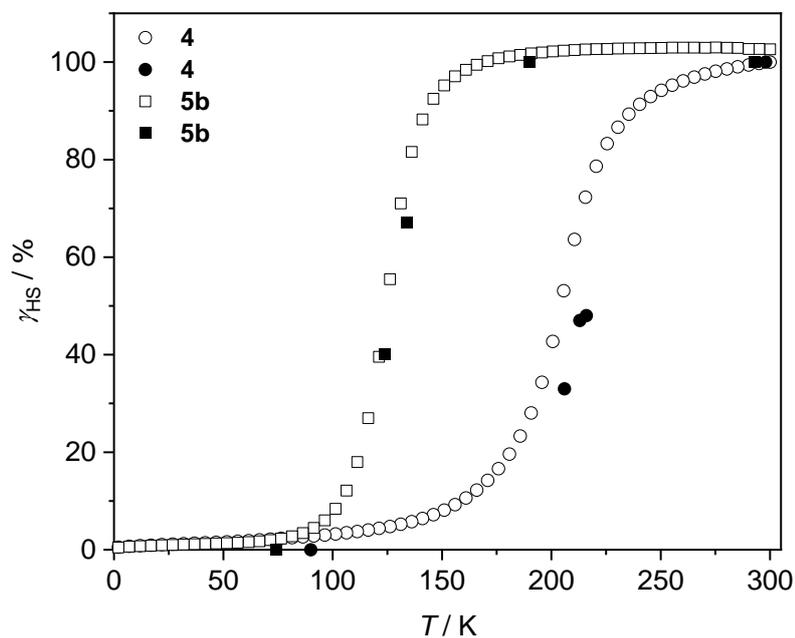


Abbildung 54 Vergleich des mit Mößbauerspektroskopie (ausgefüllte Symbole) und SQUID-Magnetometrie (nicht ausgefüllte Symbole) ermittelten temperaturabhängigen HS-Anteils γ_{HS} der SCO-Verbindungen **4** (Kreis) und **5b** (Quadrat).

In den Verbindungen **4** und **5b** zeigen sich, trotz der abweichenden Werte im Bereich der Sprungtemperatur des *Spin Crossovers*, qualitativ gute Übereinstimmungen (vgl. Abbildung 54). Da es sich in beiden Fällen um einen sehr abrupten Spinübergang handelt, können bereits kleine Abweichungen in den Messmethoden große Auswirkungen auf die HS-Anteile γ_{HS} haben. So können die großen Diskrepanzen bei Verbindung **4** erklärt werden. Zum Beispiel liegen bei 213 K nach der Mößbauerspektroskopie nur noch 33 % der HS-Komponente vor. Dem gegenüber wird mit dem SQUID-Magnetometer ein Wert von 53 % bestimmt. Bei Verbindung **5b** werden etwas bessere Resultate gefunden. Die größte Abweichung liegt bei 9 % (134 K). Der Verlauf der Spinzustandsänderung wird, sowohl für Verbindung **4** als auch für

5b, durch beide Messmethoden gut wiedergegeben. Dies gilt auch für die Verbindungen **3** und **6a.1** (vgl. Abbildung 55). Bei Verbindung **3** liegen jedoch bei 80 K, 50 K und 25 K die anhand der Mößbauerspektroskopie ermittelten Werte unter denen der magnetischen Feststoffuntersuchungen. Bei 50 K liegt der Unterschied bei 6 %. Bei 120 K wird hingegen ein etwas größerer HS-Anteil gefunden. Daraus resultiert bei der Mößbauerspektroskopie ein minimal abrupterer SCO. Auch in Verbindung **6a.1** liegen bei tiefen Temperaturen die Messwerte γ_{HS} aus der SQUID-Magnetometrie über den HS-Anteilen γ_{HS} (M). Hierbei liegen sowohl bei 70 K als auch bei 45 K Differenzen von 16 % vor. Diese signifikanten Unterschiede könnten auf die zwei Modifikationen zurückgeführt werden. Für beide Messmethoden wurde aus der gleichen Charge Substanz für die Probenvorbereitung verwendet. Das Verhältnis der beiden Modifikationen von **6a** in den Proben kann jedoch nicht beeinflusst werden und daher unterschiedlich sein.

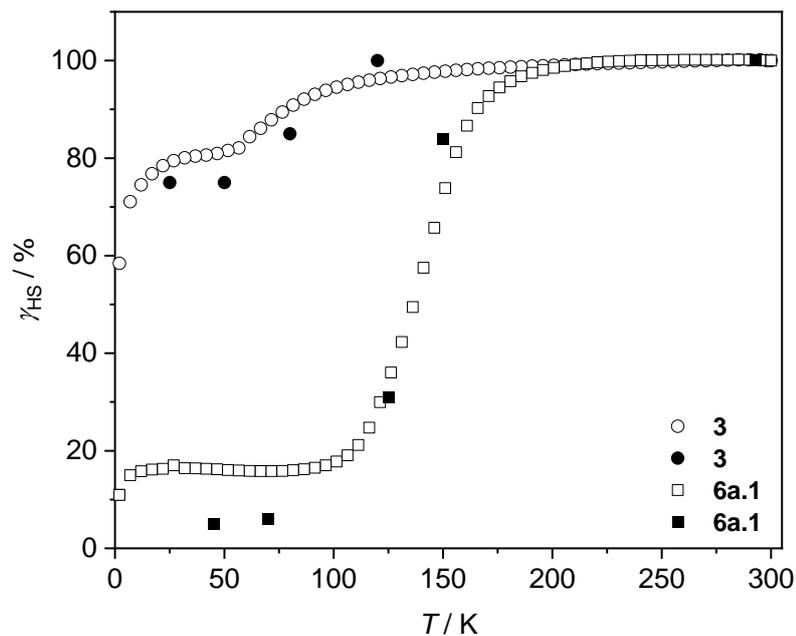


Abbildung 55 Vergleich des mit Mößbauerspektroskopie (ausgefüllte Symbole) und SQUID-Magnetometrie (nicht ausgefüllte Symbole) ermittelten temperaturabhängigen HS-Anteils γ_{HS} der SCO-Verbindungen **3** (Kreis) und **6a.1** (Quadrat).

3.1.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Von den Komplexkationen der Verbindungen **1** bis **9** wurden UV/VIS-Spektren in Lösung aufgenommen. Die Messungen wurden größtenteils in Acetonitril durchgeführt. Bei einigen Verbindungen wurde jedoch bei der Bestimmung der d-d-Übergänge, aufgrund der schlechten Löslichkeit, DMF als Lösungsmittel verwendet. Eine Übersicht aller dadurch ermittelten Banden ist in Tabelle 16 zusammengestellt.

Tabelle 16 UV/VIS-Daten der Komplexe 1 bis 9.

Komplex	$\lambda_{Max} (\epsilon_M) / [nm] ([L mol^{-1} cm^{-1}])$	LM
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(pyim-m)] ²⁺ (1)	1050 (2.98) 491 (9300), 459 (7570), 394 (4470), 374 (5060), 309 (19300), 254 (17500)	MeCN
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(pyim-ph)] ²⁺ (2)	1040 (2.71) 498 (9360), 433 (6100), 398 (5030), 374 (5580), 309 (18800), 254 (17900)	MeCN
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)] ²⁺ (3)	466 (421), 399 (810), 305 (12100), 263 (15100)	MeCN
	1320 (5.26), 715 (9.85)	DMF
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)] ²⁺ (4)	545 (sh, 174), 473 (sh, 570), 383 (936), 306 (10700), 263 (14200)	MeCN
	1320 (5.45), 699 (14.73)	
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)] ²⁺ (5)	525 (216), 460 (561), 375 (903), 310 (11300), 261 (14600)	MeCN
	1326 (5.01), 715 (12.69)	DMF
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)] ²⁺ (6)	544 (219), 472 (547), 390 (1114), 301 (sh, 12145), 261 (22700)	MeCN
	1308 (5.65), 699 (19.54),	
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)] ²⁺ (7)	526 (240), 465 (641), 378 (1010), 307 (11700), 264 (15800)	MeCN
	1322 (4.86), 712 (12.94)	DMF
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)] ²⁺ (8)	533 (1010), 417 (2890), 379 (5130), 343 (15600), 333 (14100), 270 (24200), 268 (24900)	MeCN
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)] ²⁺ (9)	531 (168), 493 (228), 343 (14000), 333 (12200), 273 (26300), 266 (27900)	MeCN
	1375 (3.9), 754 (7.4)	DMF

Die UV/VIS-Spektren der beiden Komplexe [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-m)]²⁺ (**1**) und [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-ph)]²⁺ (**2**) in Abbildung 56 zeigen jeweils sechs Banden. Hierbei handelt es sich

bei den drei Übergängen bei 491 nm, 459 nm und 394 nm im Fall von **1** und 498 nm, 433 nm und 398 nm bei **2** vermutlich um MLCT-Übergänge, welche auf eine d^6 -LS-Elektronenkonfiguration in Eisen(II)-Komplexen mit den Diazapyridinophanliganden hindeuten.^{13,82} Dafür sprechen auch die molaren Extinktionskoeffizienten, welche im Bereich von $5000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $10000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ liegen. Die Einführung eines Phenyl-Substituenten am Imidazol-Ring des Co-Liganden führt zu einer Verschiebung der mittleren Bande um 1308 cm^{-1} , deutlich kleiner sind die Verschiebungen der anderen beiden Übergänge. Die Banden bei niedrigeren Wellenlängen mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von ca. $20000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ können CT-Übergängen zwischen dem Diazapyridinophan-Liganden und dem Eisen(II)-Ion zugeordnet werden.⁶⁸ Diese liegen sowohl bei **1** als auch bei **2** bei 309 nm und 254 nm. Für einen oktaedrischen LS-Eisen(II)-Komplex sind des Weiteren zwei d-d-Banden zu erwarten, die aus Übergängen des $^1A_{1g}$ -Grundzustands in die angeregten Zustände $^1T_{1g}$ und $^1T_{2g}$ resultieren. In den Spektren der Komplexe **1** und **2** liegt des Weiteren bei 1054 nm bzw. 1040 nm eine weitere Bande vor, die dem Übergang $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$ zugeordnet werden könnte. Hierbei würde es sich um einen spinverbotenen Übergang handeln. Die Werte der Extinktionskoeffizienten sind mit $2.98 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $2.71 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ jedoch etwas zu hoch. Daher ist diese Erklärung nur spekulativ.

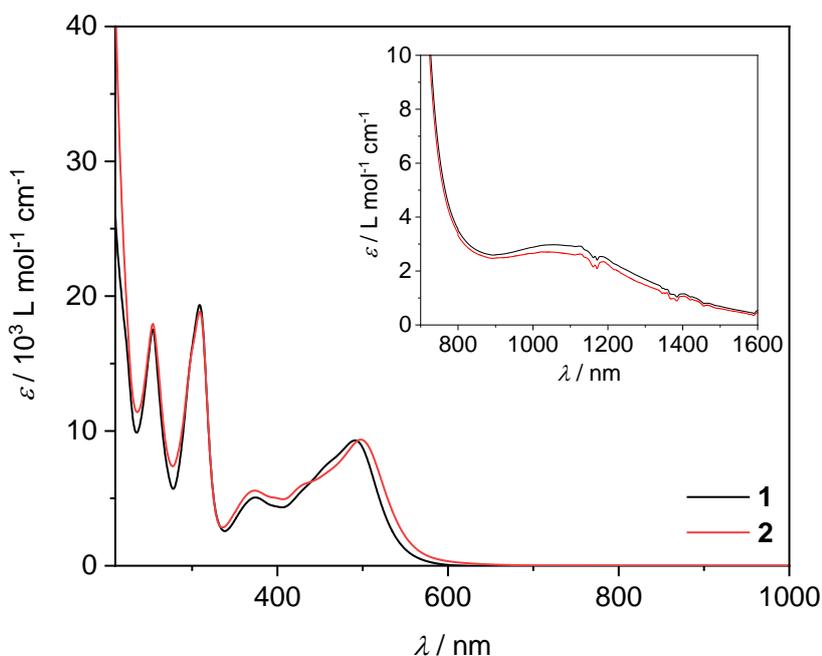


Abbildung 56 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**1**, schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**2**, rot) in MeCN.

Die Verschiebung des Übergangs zu größeren Wellenzahlen bzw. Energien in Komplex **2** gegenüber **1** könnte auf den -I-Effekt des Phenylsubstituenten zurückgeführt werden. Der -I- bzw. +I-Effekt steht mit den π -Akzeptoreigenschaften in Zusammenhang. Durch den Verlust von Elektronendichte im aromatischen System von dem Liganden pyim-ph werden diese verstärkt, was zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung führt. Dementsprechend wird eine kleinere Wellenlänge für den d-d-Übergang benötigt. Der zweite, bei höheren Energien erwartete Übergang ist nicht erkennbar, was wahrscheinlich auf Überlappungen mit den sehr intensiven MLCT-Banden beruht.

Die L-N₄^tBu₂ enthaltenden Komplexe **4** bis **7** weisen neben den CT-Übergängen zusätzlich jeweils zwei Banden auf, eine zwischen 600 nm und 800 nm und eine weitere breite Bande zwischen 1000 nm und 1600 nm. Hierbei können die Übergänge aufgrund ihrer geringen Extinktionskoeffizienten d-d-Übergängen zugeordnet werden, welche charakteristisch für Eisen(II)-HS-Komplexe sind. Dies kann durch die Aufspaltung des angeregten ²E_g-Zustands in einen ⁵A_{1g}- und einen ⁵B_{1g}-Zustand erklärt werden. Ursache hierfür ist die Abweichung von einer idealen Oktaeder-Symmetrie (O_h) im angeregten Zustand zu einer verzerrten D_{4h}-Symmetrie, welche neben dem Jahn-Teller-Effekt auch auf den strukturellen Eigenschaften des makrozyklischen L-N₄^tBu₂-Liganden beruht.^{66,87} In Abbildung 57 sind die UV/VIS-Spektren der Komplexe [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)]²⁺ (**3**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-m)]²⁺ (**4**) und in Abbildung 58 die der Komplexe [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)]²⁺ (**5**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)]²⁺ (**6**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-OMe)]²⁺ (**7**) zu sehen. Alle Komplexe zeigen zwei CT-Banden zwischen 200 nm und 350 nm und weitere Übergänge zwischen 400 nm und 600 nm. Für **5** beispielsweise liegen die Banden im CT-Bereich bei 261 nm ($\epsilon_M = 14600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 310 nm ($\epsilon_M = 11300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bei 525 nm ($\epsilon_M = 216 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 460 nm ($\epsilon_M = 561 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 375 nm ($\epsilon_M = 903 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sind drei weniger intensive Übergänge zu beobachten, das gleiche gilt für **6** und **7**. Die Komplexe **3** und **4** zeigen hingegen nur zwei Übergänge in diesem Bereich. Alle Daten der Komplexe **3**, **4**, **6** und **7** sind in Tabelle 16 aufgelistet und unterscheiden sich ansonsten nur geringfügig. Lediglich Komplex **6** weist Veränderungen im Bereich der CT-Banden auf, wobei ein Übergang bei 301 nm nur als Schulter zu erkennen ist und die zweite Bande bei 261 nm mit einem Wert von $22700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ einen deutlich größeren molaren Extinktionskoeffizienten aufweist.

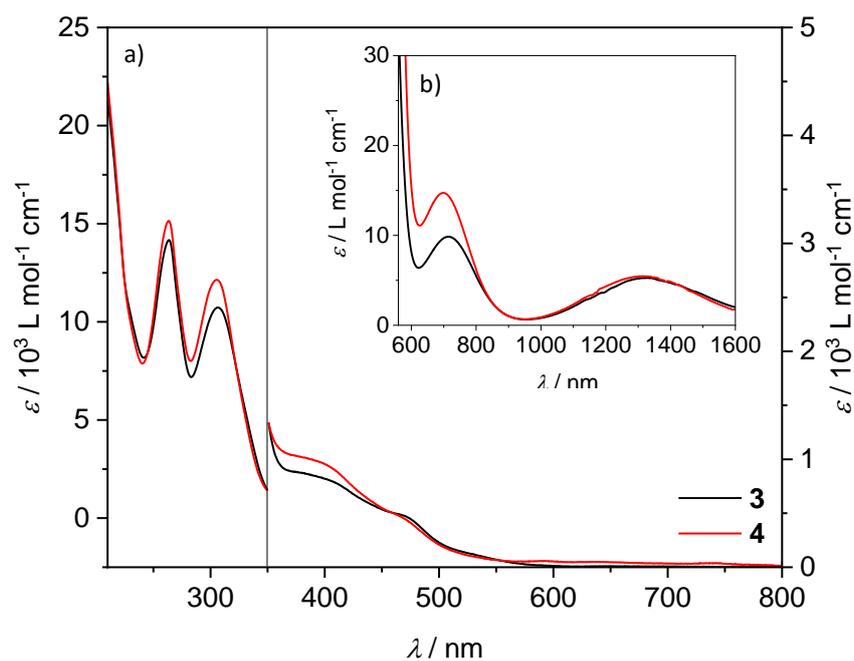


Abbildung 57 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (3, schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (4, rot) in MeCN (a) bzw. DMF (b).

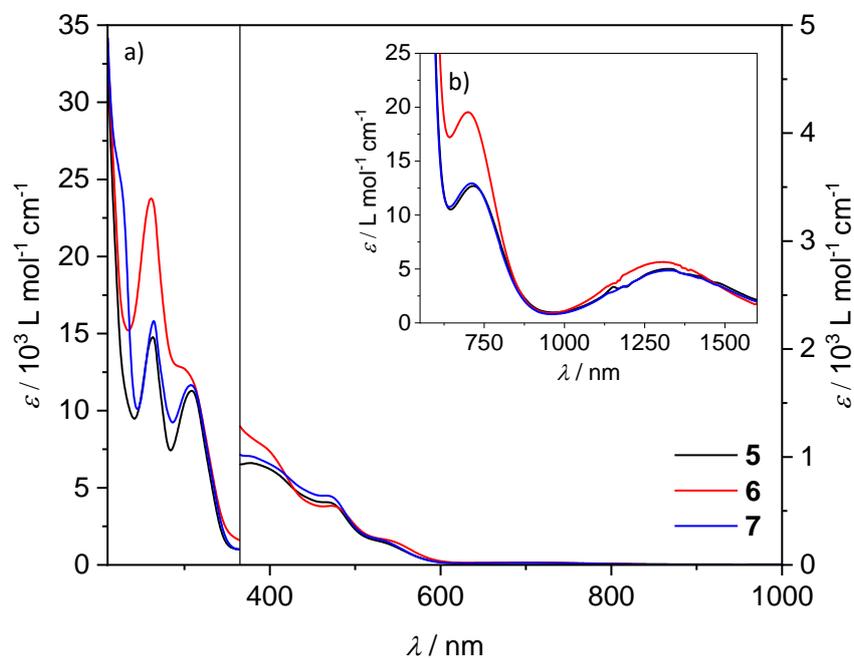


Abbildung 58 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (5, schwarz), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)]^{2+}$ (6, rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})]^{2+}$ (7, blau) in MeCN (a) bzw. DMF (b).

Aus den Energiedifferenzen ΔE der beiden für oktaedrische HS-Eisen(II)-Komplexe charakteristischen d-d-Übergängen lässt sich aus dem Mittelpunkt die Ligandenfeldaufspaltung $10 Dq$ ermitteln (vgl. Tabelle 17). Die Werte liegen bei **3** bis **7** zwischen 10800 cm^{-1} und 11000 cm^{-1} und somit in ähnlichen Größenordnungen. Diese Resultate stehen auch im Einklang mit denen anderer aus der Arbeitsgruppe Krüger synthetisierter HS-Eisen(II)-Komplexe.⁸² Bei einem Vergleich der d-d-Banden der *high-spin*- mit den *low-spin*-Komplexen **1** und **2** sind Verschiebungen zu geringeren Wellenzahlen zu beobachten. Dies kann auf die geringere Ligandenfeldaufspaltung im HS-Zustand zurückgeführt werden. Somit wird weniger Energie für eine Anregung benötigt. Des Weiteren nehmen die Extinktionskoeffizienten der d-d-Übergänge in den *low-spin*-Komplexen etwas kleinere Werte an. Hier werden lediglich Werte von ungefähr $3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Hierbei muss jedoch erwähnt werden, dass bei **1** und **2** vermutlich verbotene Übergänge vorliegen und daher ein Vergleich schwierig ist.

Tabelle 17 Vergleich der d-d-Übergänge der HS-Komplexe 3 bis 7.

Komplex	λ_{Max} [nm]	ΔE [cm^{-1}]	Mittelpunkt [cm^{-1}]
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)] ²⁺ (3)	1323, 715	6427	10773
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)] ²⁺ (4)	1317, 699	6713	10949
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)] ²⁺ (5)	1326, 715	6445	10764
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)] ²⁺ (6)	1308, 699	6661	10976
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)] ²⁺ (7)	1322, 712	6481	10805

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektren können anhand von charakteristischen Übergängen für den LS- bzw. HS-Zustand somit Aussagen über den Spinzustand in Lösung getroffen werden. Daraus lassen sich dann zusätzlich Informationen über Substituenteneffekte auf die magnetischen Eigenschaften ableiten. Es zeigt sich, dass alle Komplexe mit einem Pyridin-Imidazol-Derivat als Co-Ligand in Kombination mit dem L-N₄Me₂-Liganden in Lösung im *low-spin*-Zustand und dem L-N₄^tBu₂-Liganden im *high-spin*-Zustand vorliegen. Weiterhin ist auffallend, dass die Einführung eines elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Substituenten am Imidazol-Ring einen deutlich geringeren Einfluss auf die elektronische Struktur der Komplexe in Lösung hat als der Substituent am Aminstickstoffatom des makrozyklischen Liganden. Dies wird besonders deutlich bei einem Vergleich der d-d-Banden.

Die UV/VIS-Spektren der Komplexe [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)]²⁺ (**8**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(chim-H)]²⁺ (**9**) zeigen jedoch teilweise davon abweichende Ergebnisse (vgl. Abbildung 59). Wohingegen

der L-N₄^tBu₂-Komplex **9**, wie die Komplexe **3** bis **7**, im HS-Zustand vorliegt, ist bei **8** ein LS/HS-Gemisch zu beobachten. Ein erstes Indiz dafür lässt sich anhand der bei 533 nm ($\epsilon_M = 1010 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auftretenden MLCT-Bande zeigen. Diese Bande weist einen deutlich geringeren molaren Extinktionskoeffizienten auf als die Banden der LS-Komplexe **1** und **2**. Komplex **8** zeigt darüberhinaus zwei Schultern bei 417 nm ($\epsilon_M = 2890 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 379 nm ($\epsilon_M = 5130 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und zwei weitere Übergänge bei 343 nm ($\epsilon_M = 15600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 333 nm ($\epsilon_M = 14100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), welche vermutlich $n \rightarrow \pi^*$ - oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen im Chinolin-Imidazol- oder Diazapyridinophanliganden zugeordnet werden können. Letzt genannte Banden sind auch im Spektrum von Komplex **9** zu sehen. Im Bereich niedrigerer Wellenlängen sind zusätzlich bei **8** zwei CT-Banden bei 270 nm ($\epsilon_M = 24200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 268 nm ($\epsilon_M = 24900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bzw. bei **9** bei 273 nm ($\epsilon_M = 26300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 266 nm ($\epsilon_M = 27900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten. Die beiden d-d-Banden der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**9**) liegen bei 1375 nm ($\epsilon_M = 3.9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 754 nm ($\epsilon_M = 7.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Daraus lässt sich eine Energiedifferenz von $\Delta E = 5989 \text{ cm}^{-1}$ und aus dem Mittelpunkt der Banden ein Wert für die Ligandenfeldaufspaltung Dq von 10300 cm^{-1} ermitteln. Auch hier stimmen die Werte mit denen bekannter HS-Eisen(II)-Komplexe überein.

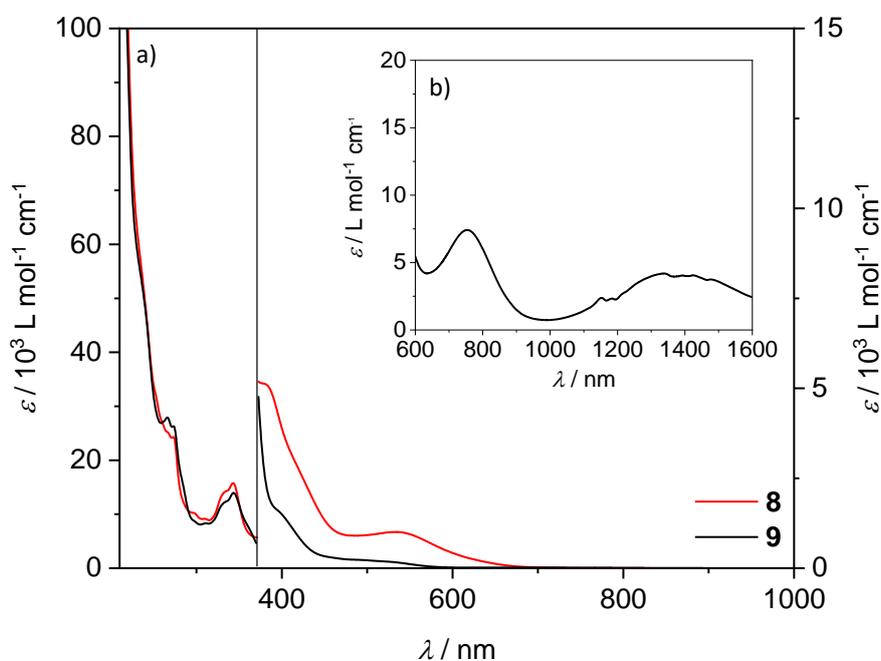


Abbildung 59 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**8**, rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**9**, schwarz) in MeCN (a) bzw. DMF (b).

Zur weiteren Untersuchung des Spinzustands des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**8**) in Lösung wurden temperaturabhängige UV/VIS-Spektren in MeCN aufgenommen (Abbildung 60). Durch Erniedrigung der Temperatur ist ein Anwachsen der Bande eines MLCT-Übergangs bei 533 nm zu beobachten. Hierbei erhöht sich der molare Extinktionskoeffizient von $\epsilon_M = 1010 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ auf $\epsilon_M = 2430 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, was auf einen anwachsenden Anteil einer *low-spin*-Komponente zurückzuführen ist. Eine Erhöhung des HS-Anteils resultiert im Umkehrschluss aus einer Erhöhung der Temperatur. Dies kann anhand der Erniedrigung des molaren Extinktionskoeffizienten auf einen Wert von $\epsilon_M = 930 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 343 K gezeigt werden, wobei die Bande nur noch als Schulter zu erkennen ist. Im Einvernehmen mit der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität in Lösung durch die NMR-Evans-Methode liegt bei 343 K fast vollständig der *high-spin*-Zustand vor. Die Interpretation der magnetischen Eigenschaften von Komplex **8** wird, wie bereits im Abschnitt über NMR-Evans-Messungen der Komplexe **1** bis **9** beschrieben, durch die Dissoziation des zweizähligen Liganden chim-H beeinflusst. Da die Intensitäten der Signale des dissoziierten Co-Liganden im NMR-Spektrum sehr gering sind, ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass die detektierten Banden der LS- und auch der HS-Komponente zu einem signifikanten Anteil auf Komplex **8** zurückzuführen sind.

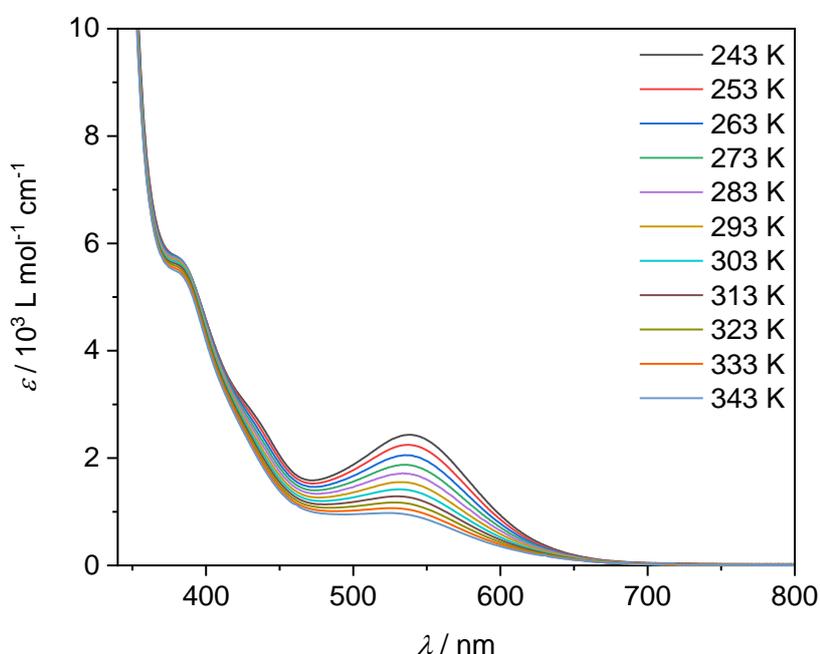


Abbildung 60 Temperaturabhängige UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**8**) in MeCN.

3.1.3.3 Feststoff-UV/VIS-Spektroskopie

Anhand von Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (**5b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) konnte gezeigt werden, dass diese im Feststoff SCO-Verhalten aufweisen. Diese Verbindungen wurden daraufhin in gelöster Form mit UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Bis auf **8** konnte, auch mit NMR-spektroskopischen Messungen, in Lösung jedoch kein SCO-Verhalten beobachtet werden. Durch den geringeren Umgebungsdruck auf das Metallzentrum in Lösung, im Vergleich zum Kristallgitter, resultiert eine Stabilisierung des HS-Zustands. Die Fe-N-Bindungslängen können daher bei einem Übergang aus dem LS-Grundzustand in den angeregten HS-Zustand leichter und mit weniger thermischer Energie expandieren.⁴ Der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**8**) verdeutlicht diesen Sachverhalt. Wohingegen im Feststoff bei 300 K die Verbindung noch vollständig im LS-Zustand vorliegt, ist bei gleicher Temperatur in Lösung überwiegend der HS-Zustand zu beobachten. Daher wurden zusätzlich temperaturabhängige UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen im Feststoff durchgeführt. Dazu wurden gemörserte Proben (gemischt mit KBr) herangezogen. In Tabelle 18 sind alle durch den SCO-Prozess beeinflusste Banden zwischen 350 nm und 650 nm aufgelistet. Hierbei handelt es sich vermutlich um Metal-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge. Bei den Übergängen unterhalb von 350 nm und oberhalb von 1000 nm (d-d-Banden) wurden in den Intensitäten der Banden keine Veränderungen beobachtet, aus denen sich Korrelationen zum SCO-Verhalten ableiten lassen. Daher werden solche Banden in diesem Kapitel nicht diskutiert.⁸⁸

Tabelle 18 Feststoff-UV/VIS-Daten der SCO-Verbindungen 4 bis 6 und 8.

Verbindung	T / [°C]	λ_{Max} / [nm]
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (4)	-150	702, 523, 470, 440 (sh), 386
	50	(702), 523 (sh), 467, 384
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (5a)	-150	699, 501 (sh), 470, 438, 413
	50	(699), 481 (sh), 399
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (5b)	-150	693, 524, 472, 439 (sh), 385
	50	(693), 474 (sh), 384
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.1)	-150	702, 544, 475, 405, 374
	50	(792), 481 (sh), 397 (sh)
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (8)	-100	610 (sh), 545, 444
	150	612 (sh), 544, 449

Als Referenz dienen die Feststoff-UV/VIS-Spektren einer reinen LS- und HS-Verbindung. In Abbildung 61 ist links das Spektrum der *low-spin*-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) und rechts das der *high-spin*-Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) zu sehen. **1** zeigt, im Vergleich zu **4**, bei 350 nm (sh), 390 nm, 430 nm (sh) und 491 nm intensive MLCT-Banden, **4** weist zwei deutlich weniger intensive Banden bei 407 nm und 481 nm (sh) auf. Diese charakteristischen Banden zwischen 350 nm und 600 nm treten auch in den temperaturabhängigen Spektren der Verbindungen **4** bis **6** auf und deren Abschwächung kann somit auf einen zunehmenden Anteil der HS-Komponente zurückgeführt werden. Des Weiteren ist eine abnehmende Bande bei ca. 700 nm zu beobachten. Alle Übergänge zwischen 200 nm und 300 nm können CT-Banden zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich nicht um durch den Spinzustand veränderliche Banden, weshalb diese in der nachfolgenden Diskussion nicht mehr berücksichtigt werden.

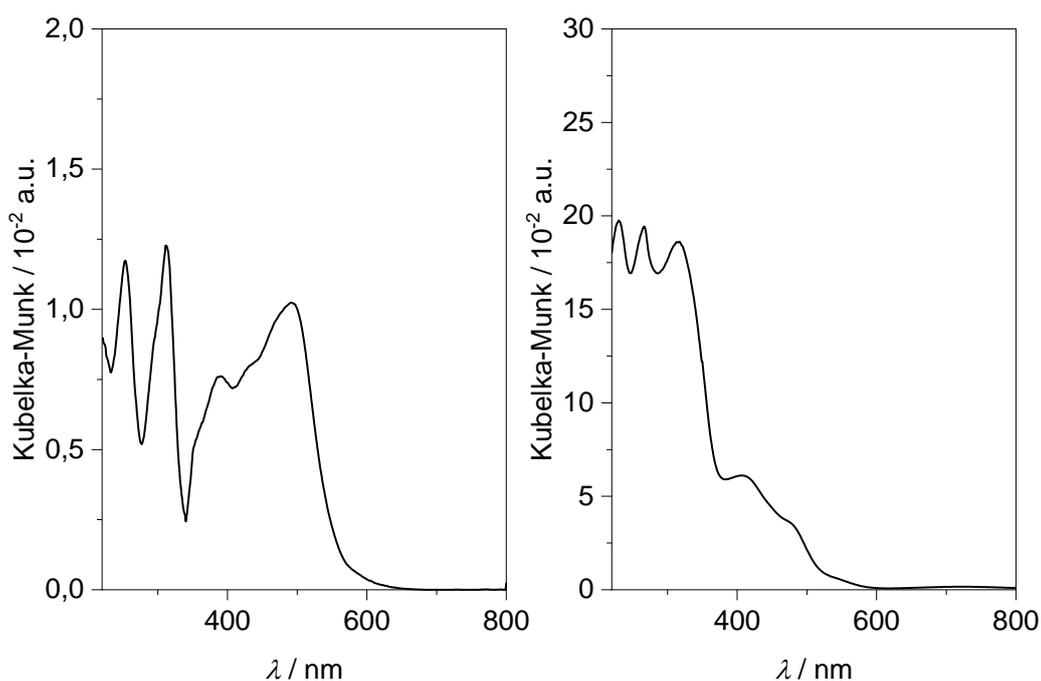


Abbildung 61 Feststoff-UV/VIS-Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**1**, links) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**, rechts) bei RT.

In Abbildung 62 sind die temperaturabhängigen Feststoff-UV/VIS-Spektren der Verbindungen **4** (links) und **8** (rechts) dargestellt. Anhand der Spektren von **8** ist zwischen $-100\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$ lediglich eine minimale Abnahme der Intensitäten der MLCT-Bande bei 545 nm zu beobachten. Mit ansteigender Temperatur werden die Abstände der einzelnen Spektren größer. Daraus kann geschlossen werden, dass sich unterhalb von $0\text{ }^\circ\text{C}$ Verbindung **8** im LS-

Zustand befindet und bei Erhöhung der Temperatur ein Spinzustandswechsel vorliegt. Dies steht mit den magnetischen Messungen der SQUID-Magnetometrie im Einklang. Aus der Abnahme der vier MLCT-Banden im Spektrum von Verbindung **4** bei höher werdenden Temperaturen kann auch auf einen Übergang vom LS- in den HS-Zustand geschlossen werden. Die geringe Änderung der Intensität der Bande bei 470 nm bei Erhöhung der Temperatur von -150 °C auf -125 °C deutet auf einen beginnenden SCO hin. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei -150 °C hauptsächlich der *low-spin*-Zustand vorliegt. Zwischen -75 °C und -50 °C ist die größte Veränderung zu beobachten. In diesem Bereich sollte daher die Übergangstemperatur des SCO-Prozesses liegen, was im Einklang mit dem Wert von ungefähr 70 °C steht, welcher anhand der magnetischen Untersuchungen ermittelt wurde. In den UV/VIS-Spektren oberhalb von 25 °C kann für Verbindung **4** ausschließlich der *high-spin*-Zustand bestimmt werden. Auch dies kann mit den Daten des SQUID-Magnetometers belegt werden. Zusätzlich zeigt sich das Verschwinden einer Bande bei 702 nm. Diese kann somit auch dem LS-Zustand zugeordnet werden. Darüberhinaus liegt bei Temperaturerhöhung eine Verschiebung des Bandenmaximums zu größeren Wellenlängen vor. Bei 0 °C ist ein Wert von $\lambda_{Max} = 716$ nm zu beobachten.

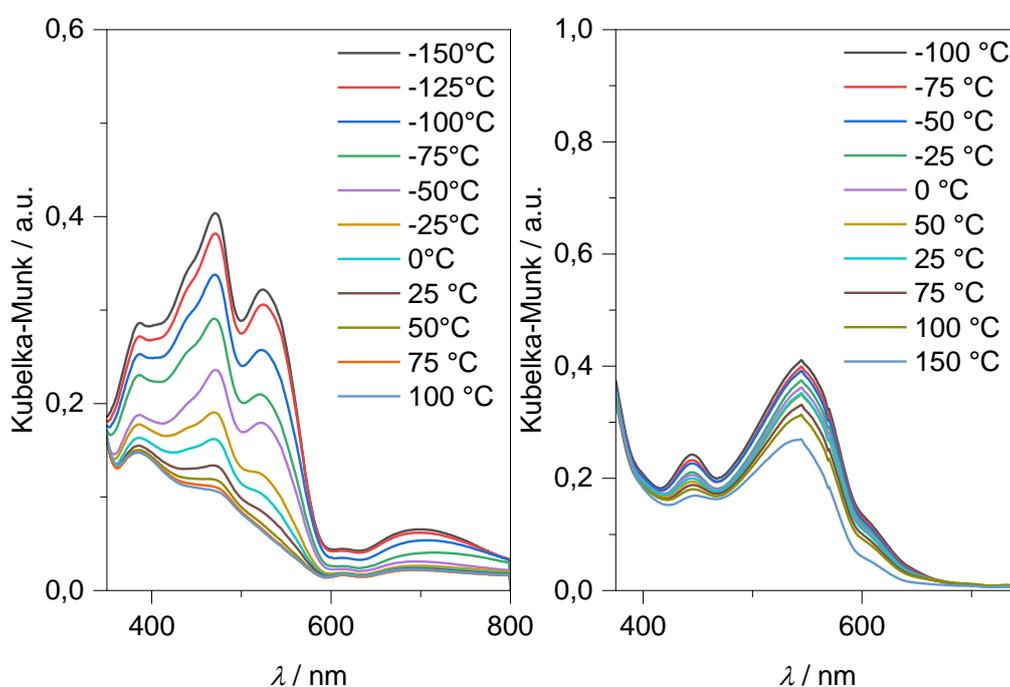


Abbildung 62 Temperaturabhängige Feststoff-UV/VIS-Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**, links) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**, rechts).

Aus den magnetischen Feststoffuntersuchungen wurde für die LS-HS-Übergänge der Verbindungen **5a** und **5b** Übergangstemperaturen $T_{1/2}$ von -67 °C und -147 °C ermittelt. Diese können mit den in Abbildung 63 gezeigten temperaturabhängigen Feststoff-UV/VIS-Spektren in Einklang gebracht werden. Oberhalb von -150 °C wird ein Abnehmen der MLCT-Banden bei 699, 501, 470, 438 und 413 nm beobachtet. Bis ca. 25 °C kann der SCO-Prozess als abgeschlossen betrachtet werden. Wie bei **4** kann die größte Veränderung bei Verbindung **5a** zwischen -75 °C und -50 °C beobachtet werden. Bei Verbindung **5b** hingegen ist erst ab -50 °C ein Anwachsen der MLCT-Banden zu erkennen. Zwischen -125 °C und -150 °C ist ein starker Anstieg der Intensität zu sehen, was dafür spricht, dass LS- und HS-Anteile in ähnlichen Mengen vorhanden sind. Dies zeigt auch das geringe Anwachsen der Bande bei 693 nm im Vergleich zu der Bande bei 699 nm in den Spektren von **5a**. Bei -150 °C können des Weiteren Übergänge bei 524, 472, 439 und 385 nm identifiziert werden. Die bei einem Vergleich mit den Banden von **5a** zu erkennenden Unterschiede sind auf die verschiedenen Gegenionen zurückzuführen. Dies wurde bereits in den vorherigen Kapiteln diskutiert. Weiterhin auffallend ist, dass bei -150 °C die Bande bei 524 nm im Spektrum von **5b** bei **5a** bei 501 nm lediglich als Schulter zu erkennen ist. Dementsprechend scheint das nichtkoordinierende Anion auch Einfluss auf die elektronischen Übergänge im Komplexkation **5** zu nehmen.

In Abbildung 64 sind Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (**6a**) zwischen -150 °C und 75 °C bzw. 100 °C abgebildet. Es handelt sich um Messungen verschiedener Kristallisationsansätze. Mittels Röntgenstrukturanalyse, Mößbauer-Spektroskopie und SQUID-Magnetometrie konnte bereits gezeigt werden, dass der Komplex **6a** in zwei Modifikationen kristallisieren kann. Diese unterscheiden sich in ihrem magnetischen Verhalten. Nur die Modifikation **6a.1** zeigt einen *Spin Crossover*. Dies kann nun mit Hilfe eines Vergleichs der temperaturabhängigen Feststoff-UV/VIS-Untersuchungen der beiden Chargen mit einer weiteren Spektroskopiemethode belegt werden. Eine Temperaturniedrigung hat bei **6a.1** anwachsende MLCT-Banden zur Folge. Demgegenüber steht die Messung von **6a.2**, wo keine neuen Banden beobachtet werden können. Bei den trotzdem vorliegenden minimalen Veränderungen handelt es sich vermutlich um Temperatureffekte.

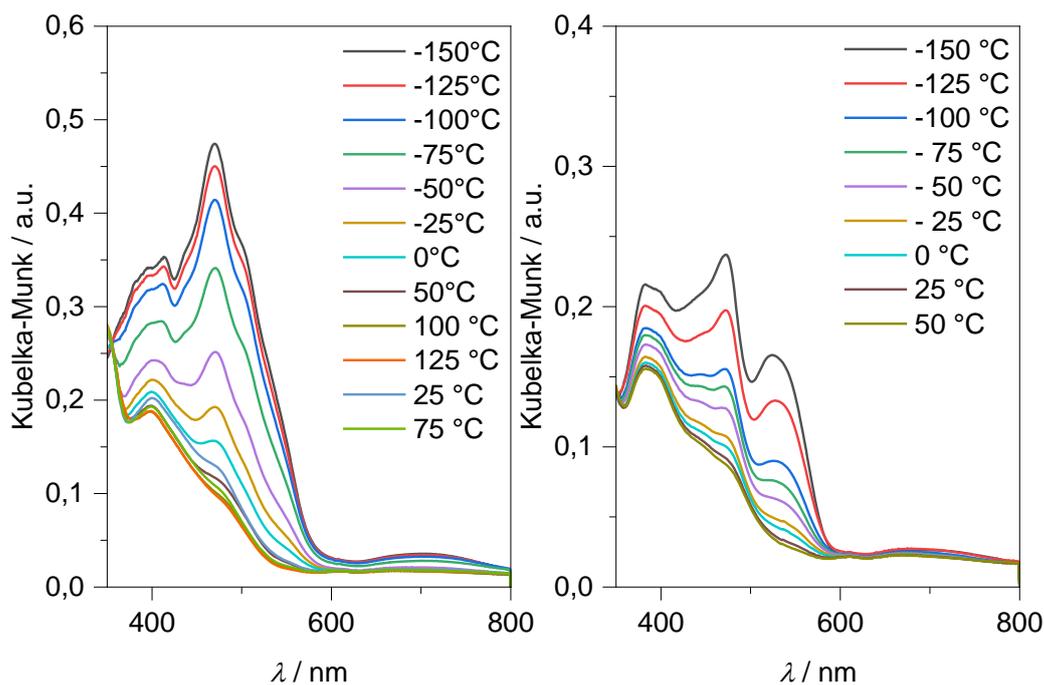


Abbildung 63 Temperaturabhängige Feststoff-UV/VIS-Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (5a, links) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (5b, rechts).

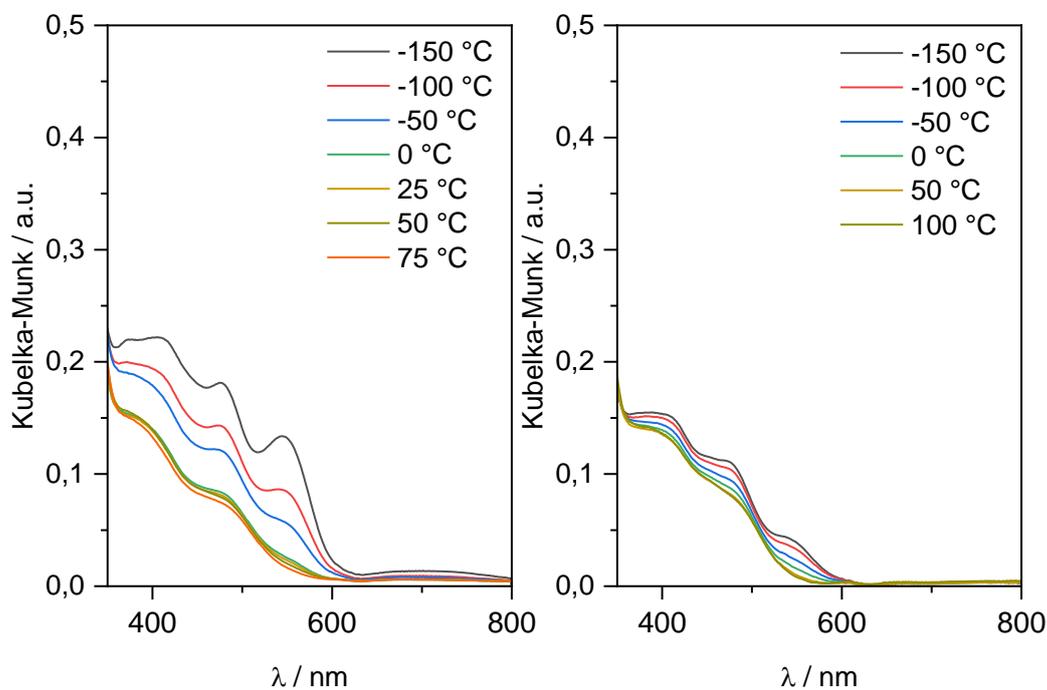


Abbildung 64 Temperaturabhängige Feststoff-UV/VIS-Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.1, links) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ (6a.2, rechts).

3.1.3.4 NMR-Spektroskopie

Von den diamagnetischen *low-spin*-Eisen(II)-Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CD_3CN bei 600 MHz gemessen. Abbildung 65 zeigt die zur Auswertung der Spektren verwendete Nummerierung der Wasserstoffatome in den Komplexkationen.

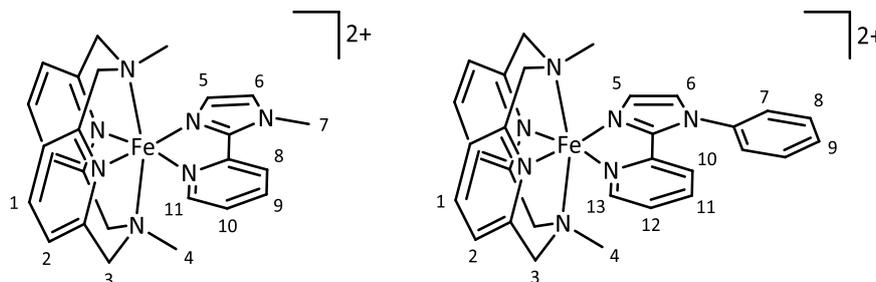


Abbildung 65 Strukturelle Darstellung der Komplexkationen von **1** und **2** mit den zur Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verwendeten Nummerierungen.

Die aromatischen Signale des Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ zeigen sich im Spektrum von **1** in Abbildung 66 bei 7.80 ppm (d, $J^3 = 7.9$ Hz, 4 H_2) und 7.27 ppm (m, 2H, H_1), die der sechs Protonen der zwei CH_3 -Gruppen bei 1.18 ppm (s, 2 H_4). Im freien Liganden sind die Methylen-Protonen lediglich als Singulett zu beobachten. Die Komplexierung des Liganden führt jedoch symmetriebedingt zu einer Aufspaltung der Signale in AB-Systeme. Zwei der vier CH_2 -Gruppen können den Signalen bei 3.58 ppm (d, $J^2 = 16.3$ Hz, 2H, H_1) und 3.55 ppm (d, $J^2 = 16.3$ Hz, 2H, H_1) zugeordnet werden. Bei 3.91 ppm handelt es sich nicht um ein Triplett-Signal, sondern um zwei überlagerte AB-Systeme, was anhand der für geminale Kopplungen, typischen Kopplungskonstante ($J = 17.3$ Hz) zu erkennen ist. Des Weiteren liegen die aromatischen Signale des Pyridin-Rings des Co-Liganden pyim-m bei 8.56 ppm (d, $J^3 = 8.2$ Hz, 1H, H_{11}), 8.45 (d, $J^3 = 5.5$ Hz, 1H, H_8), 8.24 ppm (t, $J^3 = 7.9$ Hz, H_{10}) und 7.55 ppm (t, $J^3 = 5.6$ Hz, 1H, H_9) und die des Imidazol-Rings bei 7.55 ppm und 7.07 ppm (d, 2H, H_5 und H_6). Die Signale der Protonen der CH_3 -Gruppe können bei 4.48 ppm (s, 3H, H_7) als Singulett detektiert werden.

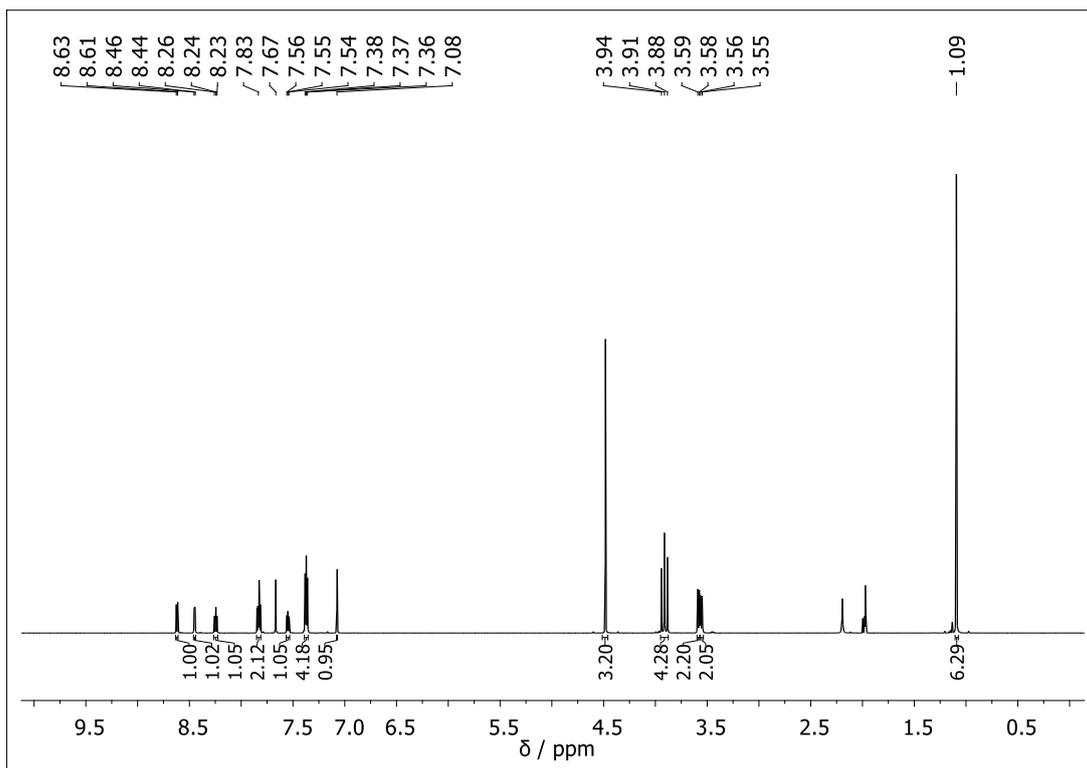


Abbildung 66 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (1) in CD_3CN .

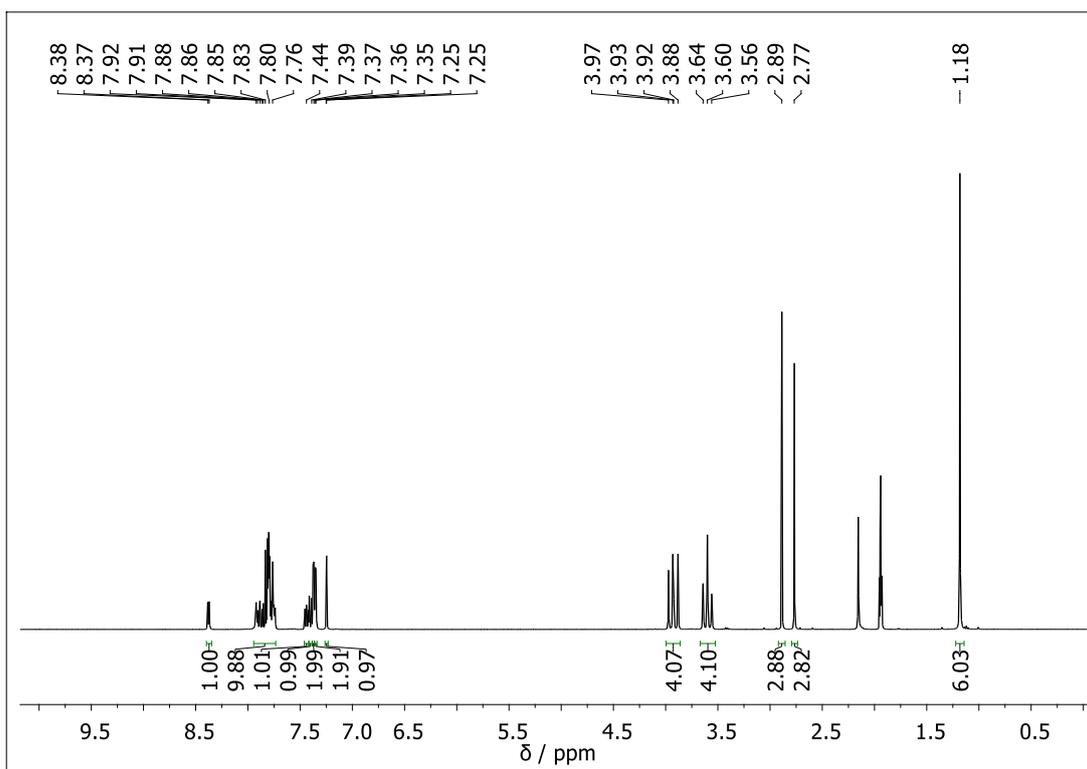


Abbildung 67 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (2) in CD_3CN bei 600 MHz.

In Abbildung 67 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **2**, gemessen in CD_3CN bei 600 MHz, abgebildet. Im Gegensatz zu den Signalen von **1** erweist sich, aufgrund von Überlagerungen, die Zuordnung der Signale im Bereich der aromatischen Wasserstoffatome als schwierig. Insgesamt können siebzehn Protonen anhand der Integrale identifiziert werden, was mit der zu erwartenden Summe der Protonenanzahl der Wasserstoffatome des makrozyklischen Liganden und des Co-Liganden pyim-ph übereinstimmt. Bei 3.95 ppm (d, $J^2 = 16.7$ Hz, 2H, H_3), 3.91 ppm (d, $J^2 = 16.9$ Hz, 2H, H_3) und 3.60 ppm (t, $J^2 = 16.3$ Hz, 4H, H_3) werden die Signale der CH_2 - und bei 1.18 ppm (s, 6H, H_4) die der zwei CH_3 -Gruppen detektiert. Die zwei Singulets bei 2.89 ppm und 2.77 ppm können den Methyl-Gruppen eines DMF-Moleküls zugeordnet werden. Dies steht im Einklang mit den strukturellen Daten, wobei pro Komplexbildung ein DMF-Molekül im Kristallgitter eingelagert ist.

In den Spektren der *high-spin*-Komplexe konnten hauptsächlich verbreiterte paramagnetische Signale beobachtet werden, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Des Weiteren wurden in den Spektren der $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-R})]$ -Verbindungen im Bereich zwischen 0 und 10 ppm typische Signale für diamagnetische Substanzen festgestellt, die den Protonen der freien Co-Liganden zugeordnet werden können. Hierbei muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Intensitäten sehr gering sind. Ursache dieser Dissoziation könnte die sterische Hinderung der *tert*-Butyl-Gruppen des Makrozyklus mit dem Co-Liganden sein. Noch deutlicher tritt dieser Effekt bei den Komplexen **8** und **9** auf und kann auf die zusätzliche sterische Hinderung des Chinolin-Systems zurückgeführt werden (vgl. NMR-Spektren im Anhang).

3.1.3.5 Infrarot-Spektroskopie

Von den Verbindungen **1** bis **9** wurden IR-Spektren aufgenommen. Eine detaillierte Auflistung aller detektierter Schwingungsbanden befindet sich im Experimentellen Teil. In Abbildung 68 sind ausgewählte IR-Spektren der $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**1**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**2**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) und der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (**5b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**9**) abgebildet. Alle nicht gezeigten Spektren sind im

Anhang zu finden. Es können in allen Verbindungen unter anderem die typischen Banden der Diazapyrinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ detektiert werden.^{68,89}

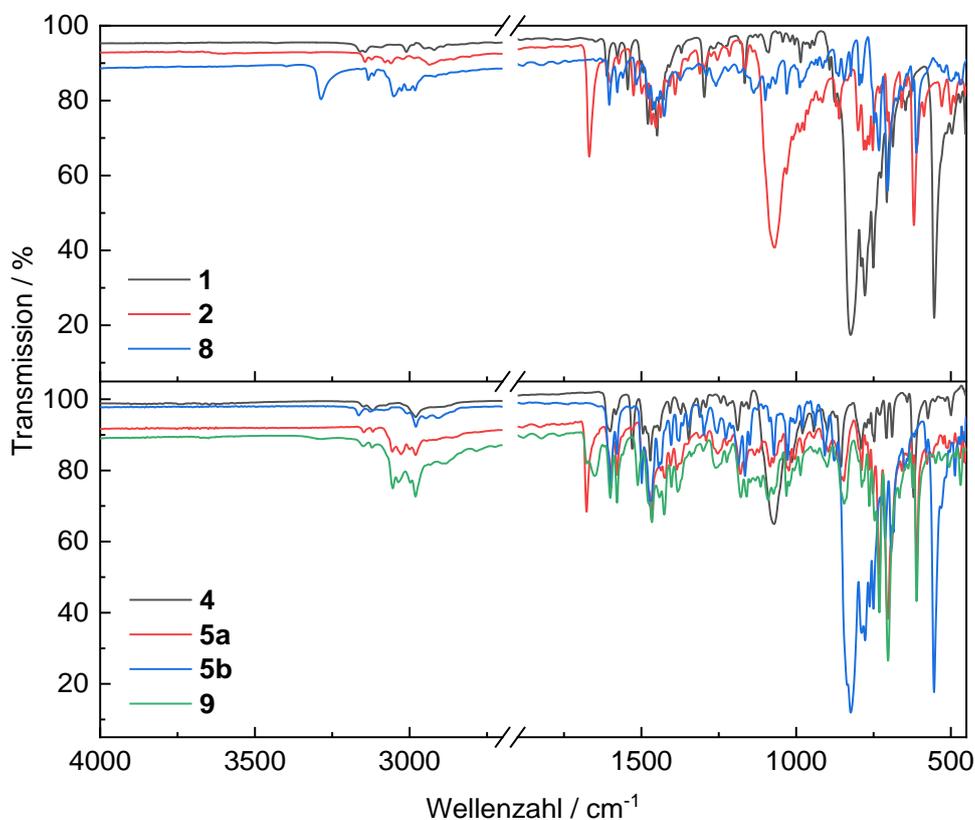


Abbildung 68 ATR/IR-Spektren der L-N₄Me₂-Verbindungen **1**, **2** und **8** (oben) und der L-N₄^tBu₂-Verbindungen **4**, **5a**, **5b** und **9** (unten).

Auch Molekülschwingungen der Co-Liganden sind zu beobachten, wie z. B. im Spektrum von **1**, wo die Signale bei 3012 cm⁻¹, 2915 cm⁻¹ und 1577 cm⁻¹ pyim-m zugeordnet werden können. Besonders charakteristische Banden beruhen auf den Gegenionen. In den Verbindungen **1** und **5a** zeigt sich das Hexafluorophosphat-Anion bei 824 cm⁻¹ und 554 cm⁻¹. Die sehr intensive, breite Bande in den Spektren von **2** und **4** bei 1071 cm⁻¹ ist charakteristisch für ein Perchlorat-Gegenion. In den Verbindungen **5a**, **8** und **9** zeigen sich die typischen Schwingungen des Tetraphenylborat-Anions bei 705 cm⁻¹ und 612 cm⁻¹ und im Spektrum von **3** bei 1025 cm⁻¹ und 634 cm⁻¹ die des Triflat-Gegenions. Auch im Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittelmoleküle können in den Spektren nachgewiesen werden. Die Verbindungen **2** und **5a** kristallisieren, gemäß der Röntgenstrukturanalyse, mit einem Molekül DMF pro Komplexeinheit. Dies kann auch anhand der C=O-Valenzschwingung bei 1668 cm⁻¹ belegt werden.⁸⁹

3.1.4 Elektrochemische Untersuchungen

Von den Verbindungen **1** bis **9** wurden Cyclovoltammogramme in 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung aufgenommen. In Tabelle 19 sind alle somit ermittelten Oxidations- und Reduktionspotentiale aufgelistet. Wie in Abbildung 69 bis Abbildung 72 ersichtlich, ist bei allen Messungen ein Oxidationsstrom zwischen den Anodenpotentialen $E_{1/2} = 0.89$ und 1.09 V vs. SCE zu beobachten. Diese können auf eine Fe^{II}/Fe^{III}-Oxidation im Komplexkation zurückgeführt werden.

Tabelle 19 Oxidations- und Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ der Komplexe **1 bis **9** in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung vs. SCE.**

Komplex	$E_{1/2}$ (Oxidation) / [V]	$E_{1/2}$ (Reduktion) / [V]
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(pyim-m)] ²⁺ (1)	0.89	-1.57, -1.82
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(pyim-ph)] ²⁺ (2)	0.91	-1.54, -1.80
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)] ²⁺ (3)	1.09	-0.93 (i), -1.59
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-m)] ²⁺ (4)	1.06	-1.29, -1.56, -1.82
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph)] ²⁺ (5)	1.08	-1.28, -1.58, -1.84
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-NO ₂)] ²⁺ (6)	1.09	-0.81 (i), -1.05, -1.79 (i) -1.96 (i)
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-ph-OMe)] ²⁺ (7)	1.05	-1.30, -1.58, -1.85
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)] ²⁺ (8)	1.17	-1.14 (i), -1.60, -1.94
[Fe(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)] ²⁺ (9)	-	-1.07 (i), -1.58(i), -1.75 (i)

Es zeigt sich, dass die Oxidationspotentiale der L-N₄Me₂ enthaltenden Komplexe **1** und **2** um etwa 0.2 V vs. SCE geringer sind als die der Komplexe **4** und **5** mit L-N₄^tBu₂. Die Komplexe **1** und **4** unterscheiden sich nur im Makrozyklus. Die Differenz der Halbstufenpotentiale $\Delta E_{1/2}$ von 0.17 V vs. SCE beruht auf den längeren axialen Fe-N-Bindungslängen in Komplexen mit L-N₄^tBu₂. Aus den größeren Abständen resultiert eine geringere σ -Donorstärke der Aminstickstoffatome, wodurch der Oxidationsprozess erschwert wird, da die Elektronendichte am Metallzentrum, im Vergleich zu Komplexen mit L-N₄Me₂, abnimmt. Bei den Komplexen **5**, **6** und **7** können die Unterschiede in den Oxidationspotentialen über elektronische Effekte erklärt werden. Der elektronenschiebende Effekt der Methoxy-Gruppe führt im [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-OMe)]²⁺-Komplex (**7**) zur einer minimalen Verringerung und der elektronenziehende Effekt der Nitro-Gruppe im [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)]²⁺-Komplex (**6**) zur einer Erhöhung des Halbstufenpotentials gegenüber dem Komplex [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)]²⁺ (**5**). Hierbei ist auch erkennbar, dass eine Substitution am Phenyl-Ring des Pyridin-Imidazol-Liganden einen deutlich geringeren Einfluss hat als eine Substitution am

koordinierenden Stickstoffatom der Amin-Gruppe des Diazapyridinophanliganden. Des Weiteren zeigt sich bei einem Vergleich der Oxidationsprozesse von **4** und **5**, dass der -I-Effekt der Phenylgruppe in **5** gegenüber der elektronenschiebenden Methylgruppe im Co-Liganden von Komplex **4** zu einem höheren Wert des Halbstufenpotentials führt. Aus Messungen bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten konnten anhand der *Nicholson*-Methode für alle Oxidationsprozesse ein Stromstärke-Verhältnis $|i_{pa}/i_{pc}| \approx 1$ ermittelt werden.⁹⁰ Daher handelt es sich sehr wahrscheinlich um elektrochemisch quasireversible Reaktionen.

Tabelle 20 Stromstärkenverhältnisse $|i_{pa}/i_{pc}|$ der Oxidationen von **1** bis **7**.

Ox	$ i_{pa}/i_{pc} $						
$v / [mV/s]$	1	2	3	4	5	6	7
200	0,89	1,01	1,00	0,90	0,99	1,00	0,95
100	0,89	0,99	0,97	0,94	0,97	0,98	0,97
50	0,91	0,99	0,94	0,90	0,95	0,94	0,96
20	0,92	0,96	0,83	0,85	0,90	0,891	0,91
10	0,87	0,90	0,74	0,74	0,82	0,78	0,85

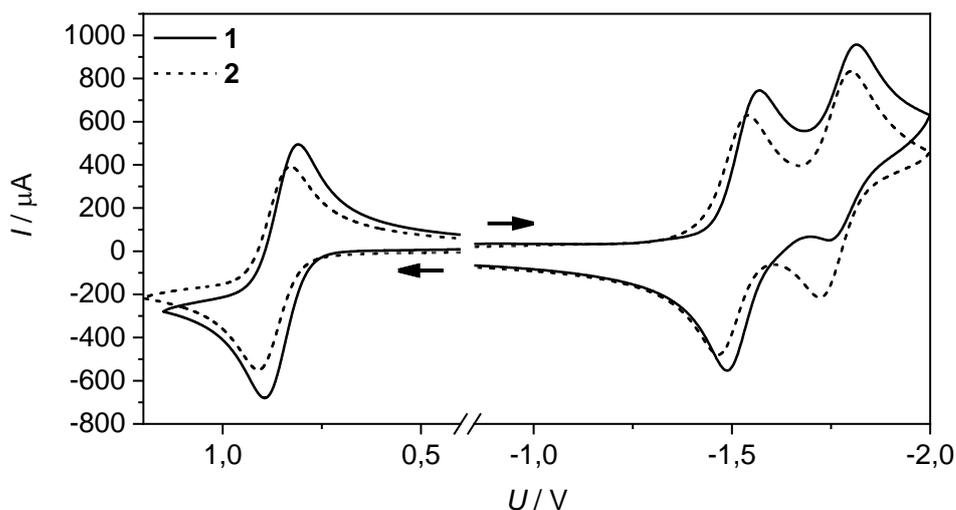


Abbildung 69 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**2**) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung (SR = 100 mV/s).

Von Komplex **9** lässt sich keine Aussage über das Oxidationspotential treffen, da die irreversible Oxidation des Gegenions Tetraphenylborat bei ungefähr 0.9 V vs. SCE liegt und diese somit überlagert. Des Weiteren muss gesagt werden, dass in den Cyclovoltammogrammen der Verbindungen **3** bis **7** bei ca. 0.9 V vs. SCE eine Schulter zu erkennen ist. Ursache könnte eine Dissoziation des Co-Liganden sein. Die zusätzliche Oxidation könnte dementsprechend der Oxidation eines $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{MeCN})_2]^{2+}$ -Komplekkations zugeordnet werden.

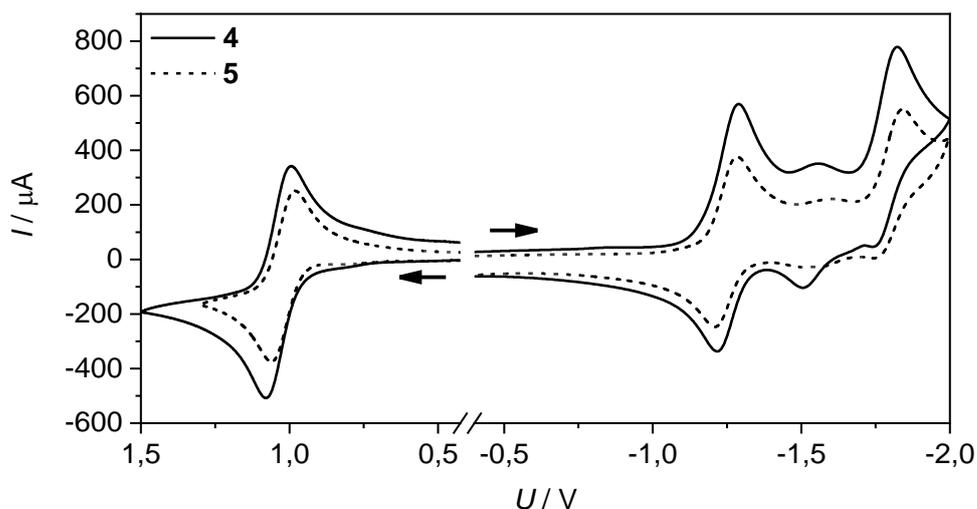


Abbildung 70 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**4**), und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**5**) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung (SR = 100 mV/s).

Auch Reduktionsreaktionen werden in den Cyclovoltammogrammen von **1** bis **7** beobachtet, welche alle auf Ligandreduktionen zurückzuführen sind. Die Komplexe **1** und **2** zeigen jeweils zwei Reduktionsprozesse, wobei die erste Welle bei -1.57 V vs. SCE im Fall von **1** und bei -1.54 V vs. SCE bei **2** liegt. Anhand der berechneten Stromstärkenverhältnisse $|i_{pa}/i_{pc}|$ kann diese erste Reduktion als quasireversibel bezeichnet werden (vgl. Tabelle 21). Dieser quasireversible Charakter liegt auch im ersten Reduktionsprozess der Komplexe mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ **4**, **5** und **6** vor. Im Vergleich zu den Reduktionen von **1** und **2** sind die Werte um ungefähr 0.3 V zu positiverem Potential verschoben. Wohingegen die $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplexe gegenüber Komplexen mit dem $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden schwieriger oxidiert werden können, ist bei den Reduktionen das Gegenteil der Fall. $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**1**) weist ein Reduktionspotential von -1.57 V vs. SCE auf. Bei Komplex **4**, in welchem der makrozyklische Ligand $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ und pyim-m enthalten sind, kann mit -1.29 V vs. SCE ein größerer Wert bestimmt werden. Hier folgt aus der geringeren Elektrondichte am Eisen(II)-Metallzentrum eine Erleichterung des Reduktionsprozesses. In Komplex **6** ist vor dieser quasireversibel erscheinenden Reduktion bei 0.81 V vs. SCE ein irreversibler Reduktionsprozess zu beobachten, welcher möglicherweise auf die Reduktion der Nitro-Gruppe zurückzuführen ist. Im Cyclovoltammogramm von **3** liegt bei einem Kathodenpotential von -0.93 V vs. SCE eine irreversible Reduktion vor. Diese Irreversibilität kann mit einer Deprotonierung am Imidazolring des Liganden pyim-H zu pyim^- erklärt werden. Dies ist literaturbekannt und zeigt sich beispielsweise auch in elektrochemischen Untersuchungen des Komplexes

$[\text{Ru}(\text{pyim})_2(\text{pyim-H})]^+$.^{91,92} Die zweite Reduktion bei -1.59 V vs. SCE ist somit einem $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ -Komplex zuzuordnen. Gleiches zeigt auch das Reduktionsverhalten der Komplexe **8** und **9**. Bei **8** kann eine Deprotonierung am Liganden chim-H bei -1.14 vs. SCE und bei **9** bei -1.07 vs. SCE beobachtet werden. Bei den Reduktionsprozessen ab -1.80 V vs. SCE handelt es sich vermutlich um irreversible Reduktionen des makrozyklischen Liganden. Die Ergebnisse des Komplexes **3** wurden in der Arbeitsgruppe Krüger bereits von H. Das diskutiert. Es handelt sich dabei um nichtveröffentlichte Daten. Die in dieser Arbeit beschriebenen Resultate sind mit diesen Daten konsistent.

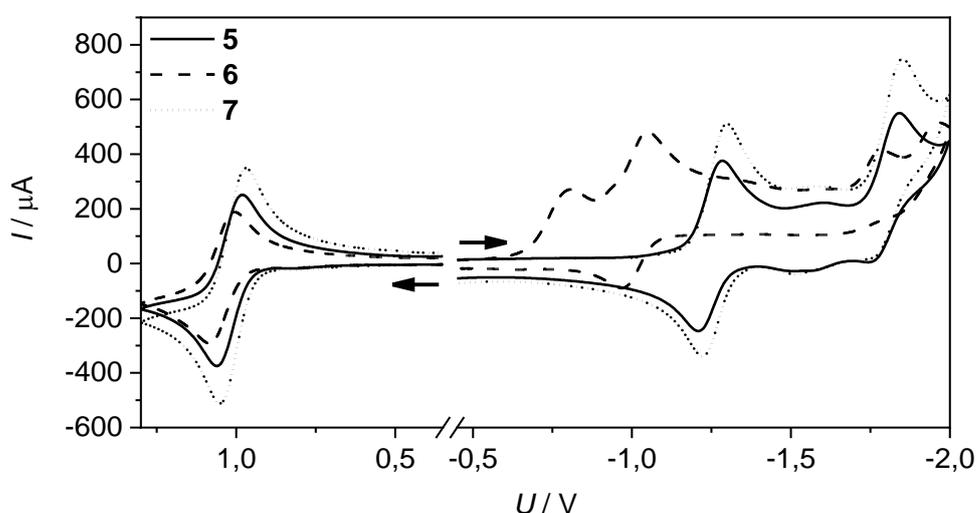


Abbildung 71 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**5**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)]^{2+}$ (**6**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})]^{2+}$ (**7**) in einer 0.2 M MeCN/TBAP -Lösung ($\text{SR} = 100 \text{ mV/s}$).

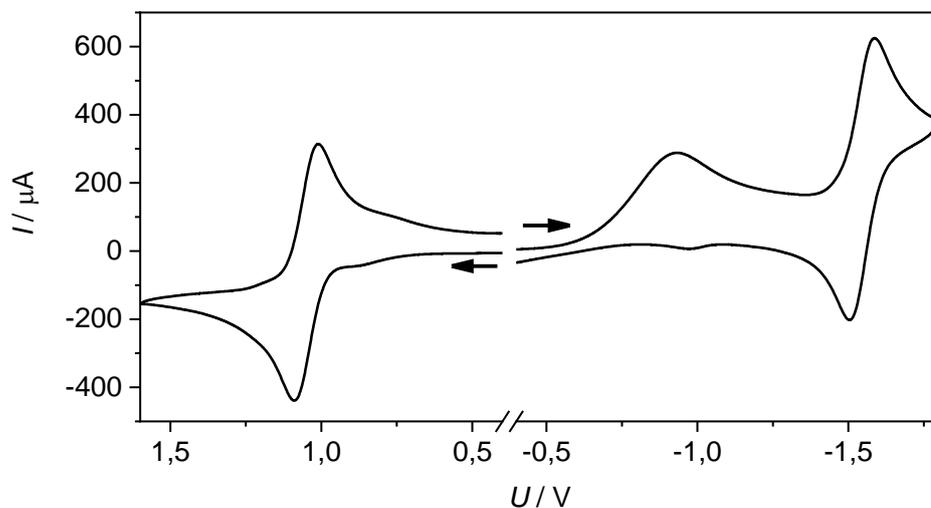


Abbildung 72 Cyclovoltammogramme des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**3**) in einer 0.2 M MeCN/TBAP -Lösung ($\text{SR} = 100 \text{ mV/s}$).

Tabelle 21 Stromstärkenverhältnisse $|i_{pa}/i_{pc}|$ der Reduktionen in den Komplexen 1, 2, 4, 5 und 7.

Red	i_{pa}/i_{pc}				
$v / [mV/s]$	1	2	4	5	7
200	0,98	0,94	0,88	0,97	1,00
100	0,96	0,99	0,908	0,96	0,99
50	0,93	0,97	0,948	0,96	0,98
20	0,85	0,95	0,93	0,93	0,96
10	0,78	0,94	0,88	0,89	0,95

3.1.5 Kurzzusammenfassung

Mit den Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ und Derivaten von 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-R; R = H, Me, Ph, Ph-NO₂, Ph-OMe) bzw. 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H) wurden die Verbindungen **1** bis **9** analysenrein und in kristalliner Form erhalten. Die Verbindungen wurden auf ihre magnetischen, spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Anhand der Isomerieverschiebung bzw. Quadrupolaufspaltung (Mößbauerspektroskopie), dem Produkt $\chi_M \cdot T$ der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M und der Temperatur T (SQUID-Magnetometrie), der Fe-N-Bindungslängen (Röntgenstrukturanalyse) und für den Spinzustand charakteristischer Banden (Feststoff-UV/VIS-Spektroskopie) konnte bei unterschiedlichen Temperaturen der Spinzustand ermittelt werden. In den Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-m)](PF₆)₂ (**1**) und [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-ph)](ClO₄)₂ · DMF (**2**) liegt der *low-spin*-Zustand vor. Bei einem Austausch des makrozyklischen Liganden zeigte sich, dass der makrozyklische Ligand L-N₄^tBu₂, aufgrund der elektronischen und sterischen Effekte, den *high-spin*-Zustand favorisiert. Die vier Verbindungen [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)](OTf)₂ (**3**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-m)](ClO₄)₂ (**4**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)](BPh₄)₂ · DMF (**5a**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)](PF₆)₂ (**5b**) befinden sich alle bei RT im *high-spin*-Zustand und zeigen bei tieferen Temperaturen *Spin Crossover*-Verhalten. Wohingegen bei **3** unterhalb von 100 K nur unvollständiges SCO-Verhalten beobachtet werden kann, liegt in **4**, **5a** und **5b** eine quantitative Spinzustandsänderung innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs vor. In den Verbindungen **5a** ($T_{1/2} = 210$ K) und **5b** ($T_{1/2} = 126$ K), die sich lediglich in ihrem Gegenion und im Kristall eingelagerten Lösungsmittel unterscheiden, wurde ein Unterschied in der Übergangstemperatur von 84 K beobachtet. Dies ist auf Packungseffekte zurückzuführen. Durch Substitution am Imidazol-Ring wurde kein signifikanter Einfluss auf die SCO-Eigenschaften erkannt. Zusätzlich wurde am Phenyl-Ring des Liganden pyim-ph in 4-Position ein Nitro- bzw. Methoxysubstituent eingeführt. In der Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)](PF₆)₂ (**6a**) zeigten zwei Chargen unterschiedliche magnetische Eigenschaften. Es hat sich gezeigt, dass **6a** in zwei verschiedenen Kristallsystemen vorliegen kann, wobei nur eine Modifikation SCO-Verhalten aufweist. Die zweite Modifikation liegt, wie auch Verbindung [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)](ClO₄)₂ (**6b**), zwischen 2 K und 350 K ausschließlich im HS-Zustand vor. Hier konnte aus den Röntgenstrukturdaten eine Fehlordnung des Phenylrings beobachtet werden, was als eine mögliche Erklärung für die veränderten magnetischen Eigenschaften genannt werden kann.

Die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{PF}_6)_2$ (**7a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-OMe})](\text{ClO}_4)_2$ (**7b**) befinden sich bei Raumtemperatur im *high-spin*-Zustand und weisen bei tieferen Temperaturen etwas verringerte $\chi_M \cdot T$ -Werte auf, was eventuell auf nicht quantitatives SCO-Verhalten oder einen Phasenübergang zurückzuführen ist. Bei **7b** könnte darüber hinaus Hysterese-Verhalten vorliegen. Anhand der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**9**) zeigt sich nach Austausch eines Pyridinimidazol-Derivats mit 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H) eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands, welche auf Wechselwirkungen des sterisch anspruchsvolleren Chinolin-Fragments im Liganden chim-H zurückgeführt werden können. In der Verbindung **8** mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ wurde oberhalb von 300 K SCO-Verhalten erhalten. Bei der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Verbindung **9** handelt es sich zwischen 2 K und 350 K um einen reinen *high-spin*-Komplex.

In Lösung wurde der Spinzustand der Komplexe **1** bis **9** mittels UV/VIS- und NMR-Spektroskopie untersucht. Die $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Komplexe mit Derivaten von pyim-H **1** und **2** liegen ausschließlich im *low-spin*-Zustand vor, was anhand charakteristischer MLCT-Banden und den im diamagnetischen Bereich vorliegenden scharfen Signalen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegt werden kann. Die $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplexe **3** bis **6** und **9** befinden sich nach den mit Hilfe der Evans-NMR-Methode bestimmten Werten der magnetischen Suszeptibilität im *high-spin*-Zustand. In Lösung wurde eine generelle Favorisierung des *high-spin*-Zustands beobachtet. Dies zeigt sich besonders bei Komplex **8** mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und chim-H als Co-Ligand. Wohingegen im Feststoff erst ab 300 K ein SCO-Prozess beobachtet werden kann, liegt in Lösung bei Raumtemperatur bereits ein deutlicher *high-spin*-Anteil vor.

3.2 Cobalt(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen

Neben Eisen(II)-Verbindungen konnten mit den vierzähligen Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ und den zweizähligen Liganden 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H) und 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H), sowohl in neutraler als auch in deprotonierter Form, Cobalt(II)-Verbindungen der allgemeinen Bezeichnung [Co(L-N₄R'₂)(Y)](X)₂ · LM und [Co(L-N₄R'₂)(Y)](X) · LM als kristalline Produkte erhalten werden. In Tabelle 22 ist eine Übersicht aller Verbindungen mit den bei der Synthese ermittelten Ausbeuten dargestellt.

Tabelle 22 Übersicht der Verbindungen [Co(L-N₄R'₂)(Y)](X)₂ · LM und [Co(L-N₄R'₂)(Y)](X) · LM mit dem Diazapyridinophanliganden L-N₄R'₂ (R' = Me, ^tBu) und Pyridin- bzw. Chinolinimidazolen (Y bzw. Y⁻) als Co-Liganden.

Verbindung	Makrozyklus	Co-Ligand Y	Gegenion X	LM	Ausbeute
10a	L-N ₄ Me ₂	pyim-H	BPh ₄ ⁻		56 %
10b	L-N ₄ Me ₂	pyim-H	ClO ₄ ⁻		88 %
11a	L-N ₄ Me ₂	pyim ⁻	PF ₆ ⁻		67 %
11b	L-N ₄ Me ₂	pyim ⁻	ClO ₄ ⁻		80 %
12	L-N ₄ ^t Bu ₂	pyim-H	BPh ₄ ⁻	2 MeCN	74 %
13	L-N ₄ ^t Bu ₂	pyim ⁻	PF ₆ ⁻	MeCN	74 %
14	L-N ₄ Me ₂	chim-H	BPh ₄ ⁻		50 %
15	L-N ₄ ^t Bu ₂	chim-H	BPh ₄ ⁻	MeCN, Et ₂ O	78 %
16	L-N ₄ ^t Bu ₂	chim ⁻	PF ₆ ⁻		54 %

Y steht hierbei für den Co-Liganden, Y⁻ für den am Imidazol-Ring deprotonierten Co-Liganden, X für das Gegenion und LM für eventuell im Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittelmoleküle. Die Co-Liganden pyim-H und chim-H wurden nach Literaturvorschrift hergestellt (vgl. 3.1). Die Komplexe mit dem Liganden L-N₄Me₂ konnten über zwei unterschiedliche Syntheserouten dargestellt werden. In der ersten Variante wurde unter Sauerstoffausschluss aus CoCl₂ · 6 H₂O und L-N₄Me₂ ein [Co(L-N₄Me₂)Cl₂]-Komplex *in situ* generiert. Anschließend wurde zu dieser Lösung der jeweilige Co-Ligand, im Fall des neutralen Liganden als Feststoff und im Fall des deprotonierten Liganden gelöst, hinzugegeben. Danach konnten nach Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des jeweiligen Komplexkations und eines Gegenions nach Wahl die Verbindungen [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)](BPh₄)₂ (**10a**), [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](PF₆) (**11a**), [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](ClO₄) (**11b**) und [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (**14**) erhalten werden. Der Komplex [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)](ClO₄)₂ (**10b**) hingegen wurde ausgehend von Co(ClO₄)₂ · 6 H₂O synthetisiert. Zur Darstellung der L-N₄^tBu₂ enthaltenden Komplexe wurde

zunächst, ausgehend von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und dem Diazapyridinophanliganden ein $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ -Komplex synthetisiert und auch isoliert, woraus in einem zweiten Reaktionsschritt, analog zu den Synthesen der Komplexe mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$, die Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{MeCN}$ (**12**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6) \cdot \text{MeCN}$ (**13**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**15**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})](\text{PF}_6)$ (**16**) gewonnen werden konnten. In Abbildung 73 sind die perspektivischen Zeichnungen aller in diesem Kapitel beschriebenen Verbindungen schematisch dargestellt. Anhand von Elementaranalysen ließen sich die Bulkmenngen von **10** bis **16** auf ihre Reinheit überprüfen. Analysenreine Substanzen wurden daraufhin mittels Röntgenstrukturanalyse, magnetischen Messungen im Feststoff (SQUID-Magnetometrie) bzw. in Lösung (nach der Evans-NMR-Methode), spektroskopischen Methoden (ESR-, UV/VIS- und IR-Spektroskopie) und auch elektrochemisch mittels Cyclovoltammetrie untersucht.

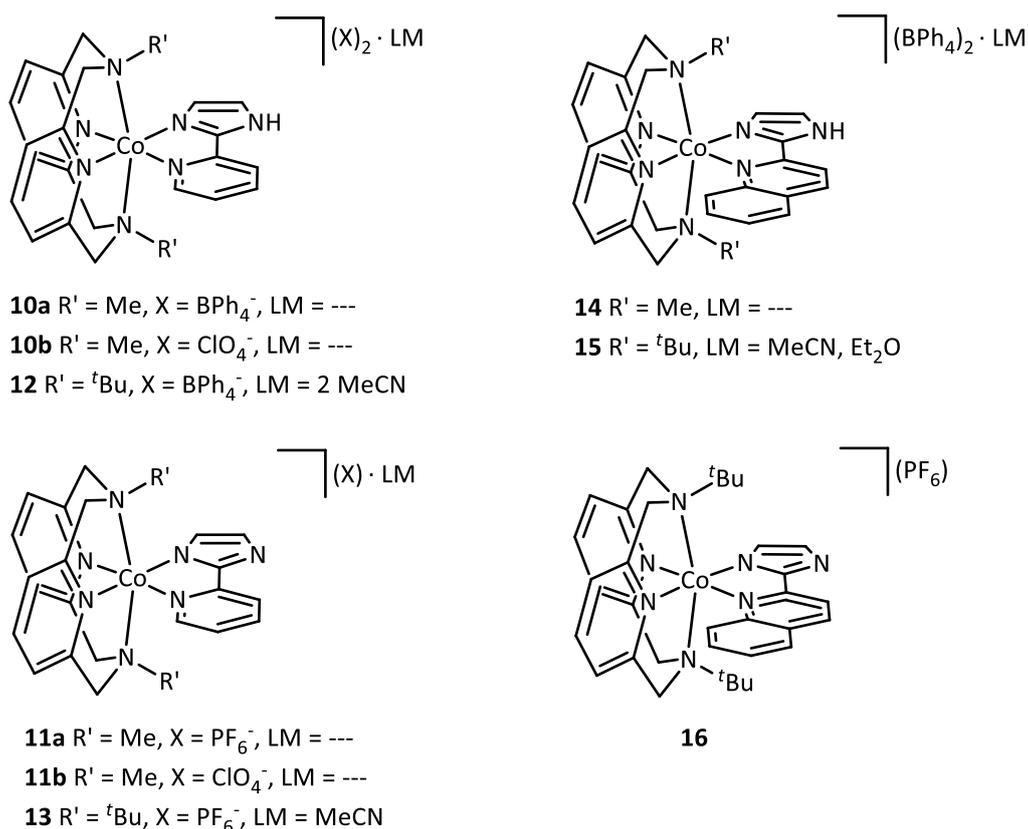


Abbildung 73 Perspektivische Zeichnungen der Verbindungen **10** bis **16** mit den Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{R}'_2$ ($\text{R}' = \text{Me}, {}^t\text{Bu}$) und Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen als Co-Liganden.

3.2.1 Strukturelle Eigenschaften

Von den Cobalt(II)-Verbindungen **10** bis **16** mit Pyridin- und Chinolin-Imidazolen als cis-ständige Liganden konnten, ausgenommen von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{ClO}_4)_2$ (**10b**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6)$ (**11a**), für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus den Substanzen isoliert werden. Ausgewählte Werte der mittleren Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 23 und Tabelle 24 zu sehen. Zur übersichtlicheren Darstellung wurden sowohl Gegenionen als auch Lösungsmittelmoleküle in den in diesem Kapitel gezeigten Abbildungen entfernt. In den Verbindungen **10a**, **11b**, **12** und **13** liegen die Co-Liganden pyim-H bzw. pyim⁻ fehlgeordnet vor, was auf den vergleichbaren Raumbedarf des Pyridin- bzw. Imidazolrings zurückgeführt werden kann. Solche Fehlorderungen werden im Folgenden in den Abbildungen der Kristallstrukturen nicht dargestellt. Dieses Phänomen konnte bereits bei den Eisen(II)-Komplexen mit identischen Liganden in Kapitel 3.1.1 festgestellt werden.

Tabelle 23 Übersicht der gemittelten Bindungslängen in den Komplexkationen von 10 bis 16.

Verbindung	T / K	Co-N _{Py} [Å] (L-N ₄ R ₂)	Co-N _{Amin} [Å] (L-N ₄ R ₂)	Co-N _{Py'/Ch} [Å] (Y)	Co-N _{Im} [Å] (Y)
[Co(L-N₄Me₂)(Y))(X)_{1/2} (· LM)					
10a Y = pyim-H, X = BPh ₄ ⁻	150	1.958	2.244	1.971	1.916
	400	1.998	2.224	2.209	1.997
11b Y = pyim ⁻ , X = ClO ₄ ⁻	150	1.925	2.232	2.072	1.852
14 Y = chim-H, X = BPh ₄ ⁻	95	1.969	2.270	2.096	1.949
	293	2.055	2.225	2.188	2.028
[Co(L-N₄^tBu₂)(Y))(X)_{1/2} (· LM)					
12 Y = pyim-H, X = BPh ₄ ⁻ , LM = 2 MeCN	150	1.919	2.366	1.995	1.933
13 Y = pyim ⁻ , X = PF ₆ ⁻ , LM = MeCN	150	1.924	2.372	1.961	1.905
15 Y = chim-H, X = BPh ₄ ⁻ , LM = MeCN, Et ₂ O	150	1.943	2.385	2.068	1.909
	293	1.987	2.390	2.117	1.944
16 Y = chim ⁻ , X = PF ₆ ⁻ ,	293	1.978	2.411	2.107	1.921
	350	2.060	2.409	2.142	1.938

Tabelle 24 Ausgewählte Bindungswinkel in den Komplekkationen von 10 bis 16.

Verbindung	T / K	N _{Py} -Co-N _{Py} [°]	N _{Amin} -Co-N _{Amin} [°]	N _{Py'/Ch} -Co-N _{Im} [°]
[Co(L-N₄Me₂)(Y))(X)_{1/2} (· LM)				
10a	150	82.97	155.70	82.69
Y = pyim-H, X = BPh ₄ ⁻	400	82.80	152.30	80.90
11b	150	84.50	156.52	81.50
Y = pyim ⁻ , X = PF ₆ ⁻				
14	95	82.90	155.29	81.66
Y = chim-H, X = BPh ₄ ⁻	293	82.01	151.31	79.48
[Co(L-N₄^tBu₂)(Y))(X)_{1/2} (· LM)				
12	150	89.75	150.23	81.74
Y = pyim-H, X = BPh ₄ ⁻ , LM = 2 MeCN				
13	150	88.25	149.47	81.80
Y = pyim ⁻ , X = PF ₆ ⁻ , LM = MeCN				
15	150	80.70	156.07	82.16
Y = chim-H, X = BPh ₄ ⁻ , LM = MeCN, Et ₂ O	293	80.28	153.67	80.85
16	293	79.93	153.30	81.61
Y = chim ⁻ , X = PF ₆ ⁻ ,	350	79.44	151.91	81.09

Auch in Cobalt(II)-Komplexen können anhand der Co-N-Bindungslängen Aussagen über den Spinzustand des Zentralatoms getroffen werden. Die experimentellen Strukturdaten werden mit den strukturellen Daten bekannter Co(L-N₄R'₂)-Komplexe (R' = Me, ^tBu) verglichen. In den von S. Reh in ihrer Dissertation diskutierten Komplexen [Co(L-N₄Me₂)(bipy))(PF₆)₂ und [Co(L-N₄^tBu₂)(bipy))(BPh₄)₂ · MeCN · 0.6 Et₂O liegen die Co-N_{Py}-Bindungslängen mit Werten von ungefähr 1.96 Å im typischen Bereich von LS-Cobalt(II)-Komplexen. Auch die Bindungen zwischen dem Zentralatom und den koordinierenden Stickstoffatomen des Co-Liganden weisen auf den LS-Zustand hin. In den Komplexen [Co(L-N₄Me₂)Cl₂] und [Co(L-N₄^tBu₂)Cl₂] · MeCN sind vergleichsweise verlängerte Abstände von 2.177 Å und 2.091 Å zu beobachten, welche charakteristisch für HS-Cobalt(II)-Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden sind. Mit der Änderung der Co-N_{Py}-Bindungslängen kann daher *Spin Crossover*-Verhalten im Feststoff röntgenkristallographisch festgestellt werden. Im Gegensatz zu den Co-N_{Py}-Bindungen zeigen die Co-N_{Amin}-Bindungen sowohl im *low-spin*- als auch im *high-spin*-Fall keine nennenswerten vom Spinzustand abhängigen Veränderungen. In den L-N₄Me₂ enthaltenden

Komplexen werden für den Co-N_{Amin}-Abstand Werte zwischen 2.254 Å und 2.298 Å beobachtet. Etwas höhere Werte können aufgrund der sterischen Wechselwirkung der *tert*-Butyl-Gruppen mit den jeweiligen Co-Liganden in den L-N₄^tBu₂ enthaltenden Komplexen gefunden werden. Diese liegen zwischen 2.370 Å und 2.392 Å.⁴⁰ Auch die Bindungslängen zwischen den zwei Stickstoffatomen des Co-Liganden in äquatorialer Position sind vom Spinzustand abhängig und können demzufolge als Beleg für SCO-Verhalten herangezogen werden.

In Abbildung 74 ist die perspektivische Ansicht des Komplexkations [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)]²⁺ der Verbindung **10a** dargestellt. Die Bindungslängen von 1.958 Å (Co-N_{Py}), 1.971 Å (Co-N_{Py'}) und 1.916 Å (Co-N_{Im}) zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen und dem Cobalt(II)-Zentralatom weisen bei 150 K für LS-Cobalt(II)-Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ typische Werte auf.

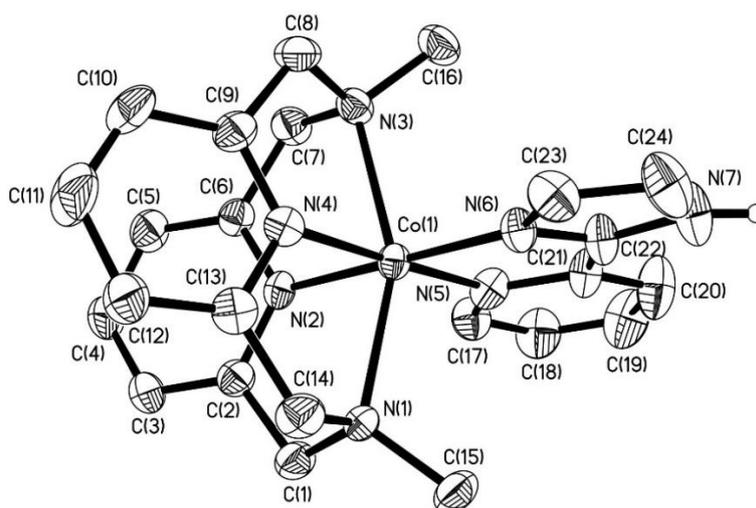


Abbildung 74 Perspektivische Ansicht des Komplexkations [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)]²⁺ (**10a**) bei 150 K.

Anhand von magnetischen Messungen konnte unvollständiges *Spin Crossover*-Verhalten beobachtet werden. Daher wurde Verbindung **10a** auch bei hohen Temperaturen röntgenkristallographisch untersucht. Bei einem Vergleich der Co-N-Bindungsabstände zwischen dem Cobalt(II)-Zentrum und dem Liganden L-N₄Me₂ bei 150 K und 400 K kann für die Co-N_{Py}-Bindung eine Änderung von 0.040 Å festgestellt werden, was aus einem auftretenden *high-spin*-Anteil resultiert. Die Bindungslänge bei 400 K beträgt hierbei 1.998 Å. Für die Co-N_{Py'}- und Co-N_{Im}-Bindungslängenänderungen werden Werte von 0.038 Å und 0.081 Å beobachtet. Aus diesen Werten kann auf ein LS/HS-Gemisch geschlossen werden, da die

vorliegenden Bindungslängen für reine *high-spin*-Komplexe zu niedrige Werte annehmen. Dies steht im Einklang mit den Daten der SQUID-Magnetometrie, wo bei 400 K noch 61 % LS-Komplex vorliegt. Wie bei den von *S. Reh* beschriebenen Cobalt(II)-Verbindungen kann für die gemittelten Co-N_{Amin}-Bindungslängen keine Verlängerung beobachtet werden. Diese liegen bei einer Messtemperatur von 150 K bei 2.244 Å und bei 400 K bei 2.224 Å.

In Abbildung 75 ist die Kristallstruktur des Komplexkations der Verbindung [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](ClO₄) (**11b**) dargestellt. Die Bindungslängen zwischen den Stickstoffatomen des Co-Liganden pyim⁻ und dem Metallzentrum liegen bei 2.072 Å (Co-N_{Py'}) und 1.852 Å (Co-N_{Im}). Im Vergleich zu Verbindung **10a**, mit dem protonierten Liganden pyim-H, weisen diese eine deutlich größere Differenz auf. Bei **10a** kann lediglich eine Verlängerung der Co-N_{Im}-Bindung gegenüber dem Co-N_{Py'}-Abstand um 0.55 Å beobachtet werden. Diese Unterschiede können aus einer stark ausgeprägten oktaedrischen Verzerrung resultieren und auf den deprotonierten Liganden zurückgeführt werden. Trotz des großen Wertes der Co-N_{Py'}-Bindung kann davon ausgegangen werden, dass das Cobalt(II)-Zentrum sich vollständig im LS-Zustand befindet. Dies belegt auch der Co-N_{Py'}-Abstand, der mit 1.925 Å im für *low-spin*-Komplexe charakteristischen Bereich liegt. Mit Hilfe der Daten aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen kann dies unterstützt werden. Unterhalb von 200 K befindet sich **11b** demnach im *low-spin*-Zustand. Bei höheren Temperaturen kann darüber hinaus graduelles, unvollständiges SCO-Verhalten festgestellt werden. Aufgrund der schlechten Kristallqualität konnten jedoch bei den notwendigen Temperaturen für den Nachweis einer Spinzustandsänderung keine zufriedenstellende Lösung gefunden werden.

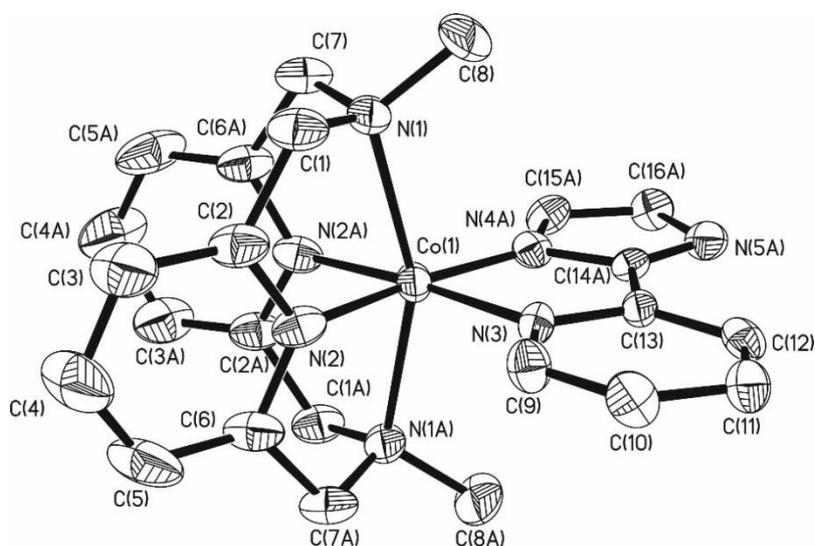


Abbildung 75 Perspektivische Ansicht des Komplexkations [Co(L-N₄Me₂)(pyim)]⁺ (**11b**) bei 150 K.

Von Komplexen mit den Liganden pyim-H und pyim⁻ wurden auch mit dem Liganden L-N₄^tBu₂ für die Röntgenstrukturanalyse messbare Einkristalle gefunden. In Abbildung 76 und Abbildung 77 sind die perspektivischen Ansichten der Komplexe [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)]²⁺ (**12**) und [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim)]⁺ (**13**) dargestellt. Verbindung **12** kristallisiert mit zwei Molekülen Acetonitril pro Komplexeinheit im Kristallgitter; in **13** kann ein Molekül Acetonitril gefunden werden. Die Co-N-Bindungen weisen sowohl bei **12** als auch bei **13** bei 150 K ausschließlich auf einen *low-spin*-Zustand hin. In **12** können für die Abstände zwischen dem Metallzentrum und den Stickstoffatomen des Liganden L-N₄^tBu₂ Werte von 1.919 Å (Co-N_{Py}) und 2.366 Å (Co-N_{Amin}) ermittelt werden. Die Co-N_{Py}-Bindungslänge beträgt in **13** 1.924 Å und für den Co-N_{Amin}-Abstand wird ein Wert von 2.372 Å beobachtet. Die Bindungslängen zwischen dem Co-Liganden und dem Cobalt(II)-Zentrum zeigen ebenfalls nur geringe Abweichungen voneinander. Für Komplex **12** werden Werte von 1.995 Å (Co-N_{Py}) und 1.933 Å (Co-N_{Im}) und für **13** Werte von 1.961 Å und 1.905 Å erhalten. Wie bei den Komplexen **10a** und **11b**, wird bei einem Vergleich von **12** mit **13** bei dem Komplex mit deprotoniertem Co-Ligand eine kürzere Co-N_{Im}-Bindungslänge beobachtet.

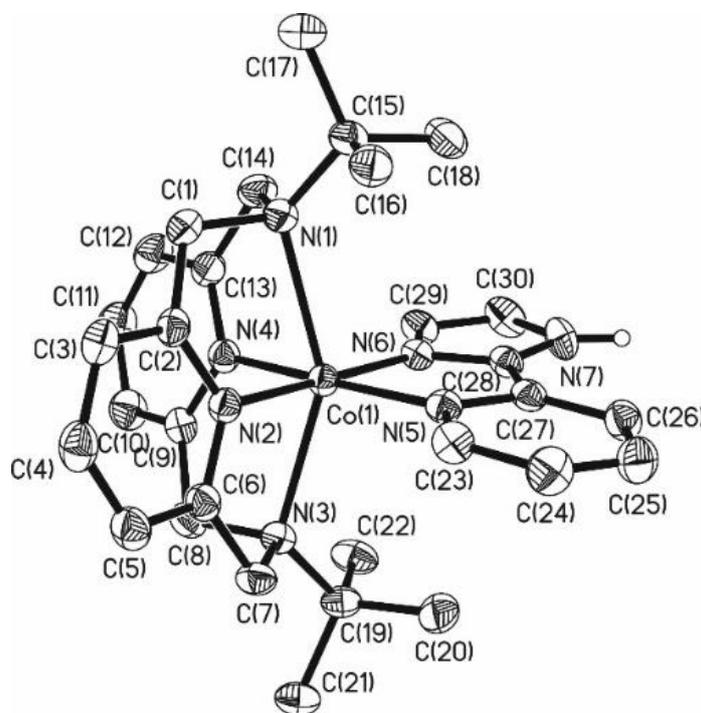


Abbildung 76 Perspektivische Ansicht des Komplexkations [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)]²⁺ (**12**) bei 150 K.

Sowohl die L-N₄Me₂ enthaltenden Komplexe **10a** und **11b** als auch die Verbindungen mit L-N₄^tBu₂ **12** und **13** weisen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf, was anhand der N_{Py}-Co-N_{Py}, N_{Amin}-Co-N_{Amin} und N_{Py}-Co-N_{Im}-Bindungswinkel zu sehen ist. Für den

$N_{\text{Amin}}\text{-Co-}N_{\text{Amin}}$ -Winkel werden Werte zwischen 149.47° und 156.52° beobachtet, wobei die kleineren Werte bei den $L\text{-}N_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplexen auftreten. Dies kann mit Hilfe sterischer Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen mit den Co-Liganden begründet werden. Der $N_{\text{Py}}\text{-Co-}N_{\text{Py}}$ -Winkel weicht hingegen in den Komplexen mit $L\text{-}N_4\text{Me}_2$ deutlicher vom idealen Oktaederwinkel von 90° ab. In **10a** liegt beispielsweise ein Wert von 82.97° und in **12** ein Wert von 89.75° vor. Dies zeigt sich auch bei einem Vergleich von **11b** mit **13**. Keine signifikanten Änderungen sind im $N_{\text{Py}}\text{-Co-}N_{\text{Im}}$ -Bindungswinkel feststellbar. Hier können Winkel zwischen 80.90° und 81.50° beobachtet werden. Bei einem Vergleich der Bindungswinkel im SCO-Komplex **10a** liegt im *high-spin*-Zustand eine höhere Oktaedersymmetrie vor, was auf die größeren Bindungslängen zurückgeführt werden kann. Aus den längeren Co-N-Abständen im HS-Zustand resultiert eine höhere Flexibilität der Koordinationsumgebung. Die Co-Liganden liegen in allen Komplexen annähernd planar vor. Die größte Verdrillung des Pyridin- gegenüber dem Imidazolrings kann mit 7.5° in Komplex **12** und die geringste mit 0.4° im Komplex **10a** festgestellt werden.

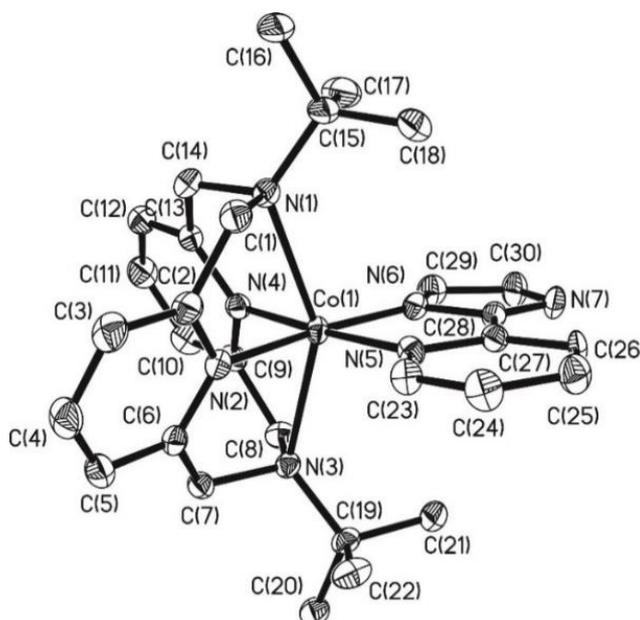


Abbildung 77 Perspektivische Ansicht des Komplexkations $[\text{Co}(\text{L-}N_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ (**13**) bei 150 K.

Neben den Röntgenstrukturen von Komplexen mit Pyridin-Imidazol als Co-Ligand konnten auch strukturelle Untersuchungen von Verbindungen mit dem zweizähligen Liganden Chinolin-Imidazol durchgeführt werden. Die Kristallstruktur des Komplexkations von $[\text{Co}(\text{L-}N_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**14**) bei 95 K ist in Abbildung 78 dargestellt. Die für den Spinzustand des Zentralatoms charakteristischen Co-N-Bindungslängen zeigen mit 1.969 \AA für den $\text{Co-}N_{\text{Py}}$ -Abstand und 1.949 \AA für den $\text{Co-}N_{\text{Im}}$ -Abstand typische Werte eines LS-Cobalt(II)-Komplexes.

Die Bindung zwischen dem Cobalt(II)-Zentrum und dem Stickstoffatom des Chinolinfragments liegt jedoch mit 2.096 Å über dem Bereich bekannter *low-spin*-Komplexe. Dies kann anhand sterischer Wechselwirkungen des zum Diazapyridinophanliganden weisenden Chinolinfragments begründet werden. Ein solches Phänomen tritt ebenfalls bei den Eisen(II)-Komplexen mit identischen Liganden auf und führt dort zu einer Favorisierung des *high-spin*-Zustands gegenüber den Komplexen mit Pyridin-Imidazolsystem als Co-Ligand. Ursache ist die Tatsache, dass im HS-Zustand aufgrund der Besetzung antibindender Orbitale längere Bindungen vorliegen. Verlängerte Abstände verringern dementsprechend die intramolekularen sterischen Abstoßungen. Bei einem Vergleich dieser Bindungslängen mit denen aus den strukturellen Daten einer weiteren Messung bei 293 K können Unterschiede beobachtet werden, die das SCO-Verhalten belegen. Die Co-N_{py}-Bindung bei 2.055 Å und der Co-N_{im}-Abstand bei 2.028 Å entsprechen den Werten vergleichbarer Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden im *high-spin*-Zustand. Daraus ergeben sich Bindungslängenänderungen von 0.086 Å und 0.079 Å. Diese für einen quantitativen *Spin Crossover* mit Werten unterhalb von 0.1 Å etwas zu kleinen Bindungslängenänderungen können mit einem bei tiefen Temperaturen noch vorhandenen geringen *low-spin*-Anteil erklärt werden. Dies steht im Einklang mit den Daten der SQUID-Magnetometrie, wo unterhalb von 90 K noch ein geringer Anteil der LS-Komponente gefunden werden kann. Wie bei 95 K ist, im Vergleich zu den gemittelten Co-N_{py}-Bindungen und der Co-N_{im}-Bindung, für den Co-N_{ch}-Abstand mit 2.188 Å ein signifikant größerer Wert zu beobachten. Die Bindungslängenänderung liegt jedoch mit 0.092 Å in einem vergleichbaren Bereich.

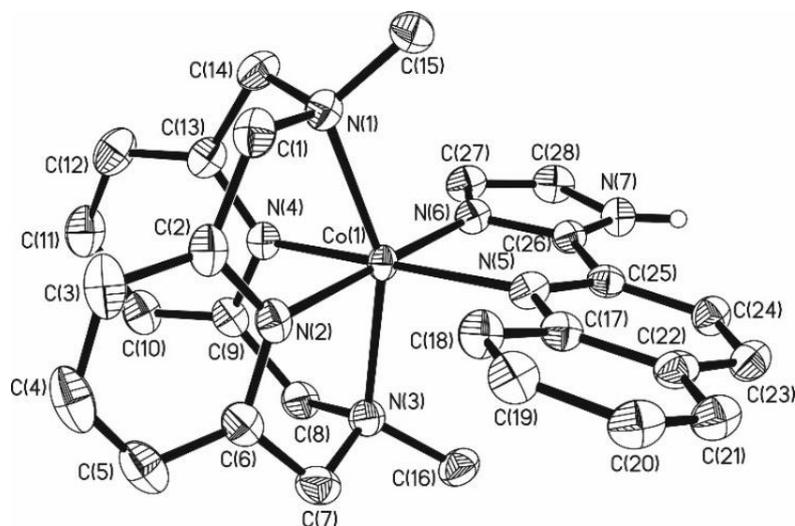


Abbildung 78 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (14) bei 95 K.

Mit dem Liganden $L-N_4^tBu_2$ wurden mit chim-H, in neutraler und deprotonierter Form, messbare Einkristalle der Verbindungen $[Co(L-N_4^tBu_2)(chim-H)](BPh_4)_2 \cdot MeCN \cdot Et_2O$ (**15**) und $[Co(L-N_4^tBu_2)(chim)](PF_6)$ (**16**) erhalten. Von beiden Verbindungen wurden Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Hierbei können Bindungslängenänderungen beobachtet werden, die in diesem Temperaturbereich auf nicht quantitatives SCO-Verhalten hinweisen. Für die Co- N_{py} -Bindung lässt sich ein Wert von 0.44 Å für Komplex **15** ermitteln. Die Änderungen der Bindungslängen zwischen dem Metallzentrum und den Stickstoffatomen des Co-Liganden chim-H liegen mit 0.049 Å (Co- N_{Ch}) und 0.035 Å (Co- N_{Im}) in einem vergleichbaren Bereich. In Komplex **16** weichen die Veränderungen deutlich voneinander ab. Wohingegen für die Co- N_{py} -Bindung eine Verlängerung von 0.082 Å bei hohen Temperaturen beobachtet wird, zeigt sich für den Co- N_{Im} -Abstand lediglich ein Wert von 0.17 Å. Des Weiteren liegt, entgegen den typischen Bindungslängenunterschieden vom LS- zum HS-Zustand, bei tiefen Temperaturen eine um 0.028 Å verkürzte Co- N_{Ch} -Bindung vor.

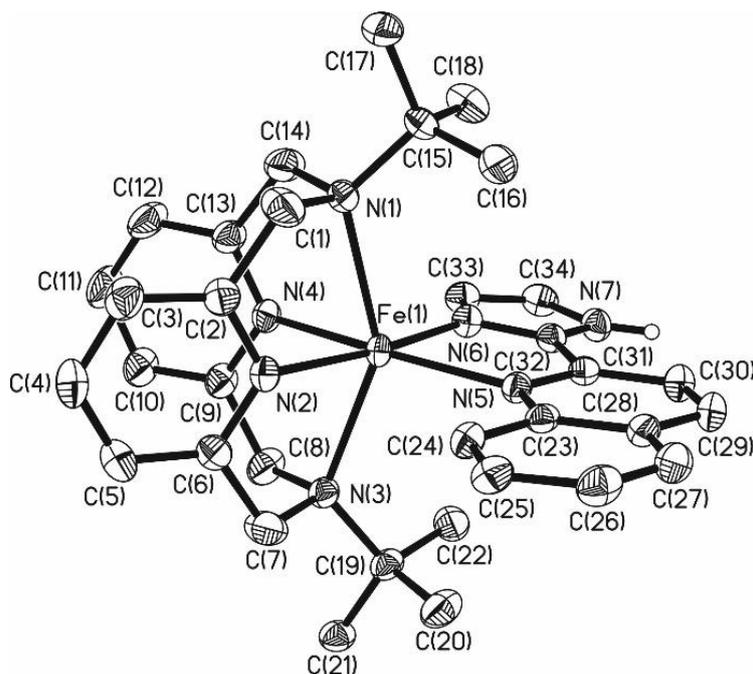


Abbildung 79 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[Co(L-N_4^tBu_2)(chim-H)]^{2+}$ (**15**) bei 150 K.

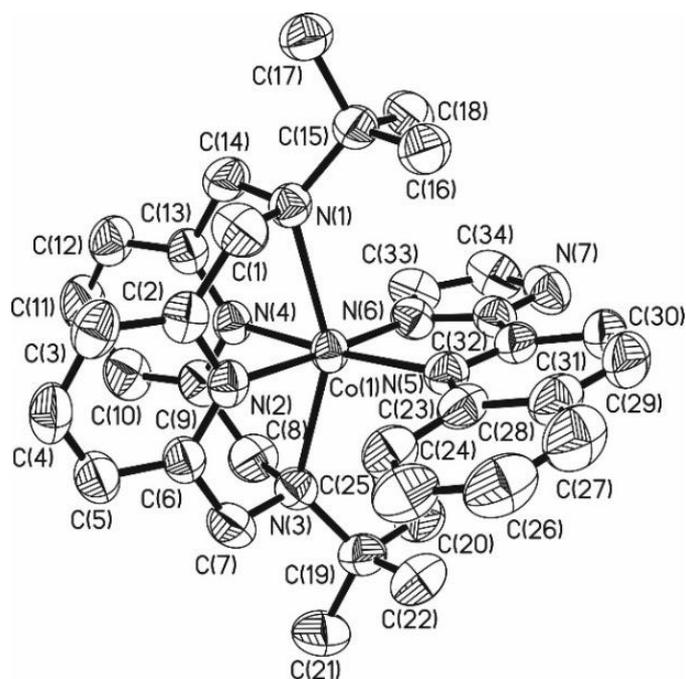


Abbildung 80 Perspektivische Ansicht des Komplexkations $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})]^+$ (**16**) bei 293 K.

Anhand der $\text{N}_{\text{PY}}\text{-Co-N}_{\text{PY}}$ -, $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ - und $\text{N}_{\text{Ch}}\text{-Co-N}_{\text{Im}}$ -Bindungswinkel in den Komplexen **14** bis **16** kann, wie bei den Komplexen **10** bis **14**, eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung festgestellt werden. Die $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel liegen zwischen 151.31° und 155.29° . Auch die in axialer Ebene liegenden $\text{N}_{\text{PY}}\text{-Co-N}_{\text{PY}}$ - und $\text{N}_{\text{PY}}\text{-Co-N}_{\text{Im}}$ -Bindungswinkel zeigen keine auffälligen Unterschiede. Für den $\text{N}_{\text{PY}}\text{-Co-N}_{\text{PY}}$ -Winkel sind Werte zwischen 79.44° und 82.90° und für den $\text{N}_{\text{Ch}}\text{-Co-N}_{\text{Im}}$ -Winkel zwischen 79.48° und 82.16° zu beobachten. Auch zeigt sich anhand der Torsionswinkel von 3.8° für **14**, 4° für **15** und 4.9° für **16**, dass der Imidazolring gegenüber dem Chinolinsystem nur zu einem sehr geringen Ausmaß verdreht ist.

3.2.2 Magnetische Untersuchungen

3.2.2.1 Magnetische Eigenschaften im Festkörper

Pulverförmige Proben der Verbindungen **10** bis **16** wurden auf ihre magnetischen Eigenschaften mittels SQUID-Magnetometrie untersucht. Die bei Raumtemperatur gemessenen Werte der magnetischen Momente und die Produkte $\chi_M T$, der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_M und der Temperatur T , sind in Tabelle 25 aufgelistet. Anhand dieser Werte kann auf den Spinzustand des Cobalt(II)-Metallzentrums geschlossen werden. Des Weiteren kann mit Hilfe von Experimenten bei unterschiedlichen Temperaturen ein eventueller *Spin Crossover* beobachtet werden. Alle Messungen, außer die von Verbindung **14**, wurden um den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) korrigiert. Dieser beruht auf einer Beimischung angeregter Zustände in den Grundzustand.²²

Tabelle 25 Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und $\chi_M T$ der Verbindungen **10** bis **16** im Feststoff bei Raumtemperatur.

Verbindung	μ_{eff} / μ_B	$\chi_M T$ [cm ³ K mol ⁻¹]
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim-H)](BPh ₄) ₂ (10a)	2.76	0.95
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim-H)](ClO ₄) ₂ (10b)	1.96	0.48
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim)](PF ₆) (11a)	2.10	0.55
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim)](ClO ₄) (11b)	2.17	0.59
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)](BPh ₄) ₂ · 2 MeCN (12)	1.96	0.48
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim)](PF ₆) · MeCN (13)	1.92	0.46
[Co(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ (14)	4.93	3.04
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)](BPh ₄) ₂ · MeCN · Et ₂ O (15)	3.69	1.70
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim)](PF ₆) (16)	3.12	1.22

Bekannte Cobalt(II)-Verbindungen mit dem Diazapyridinophanliganden werden im Folgenden als Referenz verwendet. Für LS-Cobalt(II)-Verbindungen ($S = 1/2$) konnten in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe Krüger $\chi_M T$ Werte zwischen 0.4 und 0.6 cm³ K mol⁻¹ ermittelt werden. Cobalt(II)-HS-Verbindungen ($S = 3/2$), wie beispielsweise [Co(L-N₄^tBu₂)Cl₂], zeigen Werte zwischen 3.00 und 3.40 cm³ K mol⁻¹.⁴⁰ Die große Abweichung vom theoretischen ‚spin-only‘-Wert $\chi_M T = 1.87$ cm³ K mol⁻¹ ($\mu_{eff} = 3.87 \mu_B$) ist auf eine für HS-Cobalt(II)-Verbindungen typische, stark ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen.^{22,41}

Aus den temperaturabhängigen $\chi_M T$ -Messungen der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**10a**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{ClO}_4)_2$ (**10b**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) in Abbildung 81 zeigt sich für die $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Verbindungen **10a** und **10b** im gewählten Temperaturbereich unabgeschlossenes, graduelles *Spin Crossover*-Verhalten. **10a** befindet sich zwischen 2 K und 150 K im LS-Grundzustand. Bei Erhöhung der Temperatur ist eine Veränderung des $\chi_M T$ -Werts von $0.46 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf $1.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 400 K zu beobachten. Wird für einen reinen HS-Cobalt(II)-Komplex ein Wert von $3.20 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ angenommen, ist **10a** bei der gemessenen Höchsttemperatur zu 39 % in den HS-Zustand übergegangen. Der SCO-Prozess in **10b** beginnt erst bei 250 K und offenbart einen Einfluss des Gegenions auf die magnetischen Eigenschaften. Bis 400 K liegt nur eine Änderung des $\chi_M T$ -Werts um $0.22 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ von 0.44 auf $0.66 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ vor, was bei 400 K einem HS-Anteil von nur 8 % entspricht.

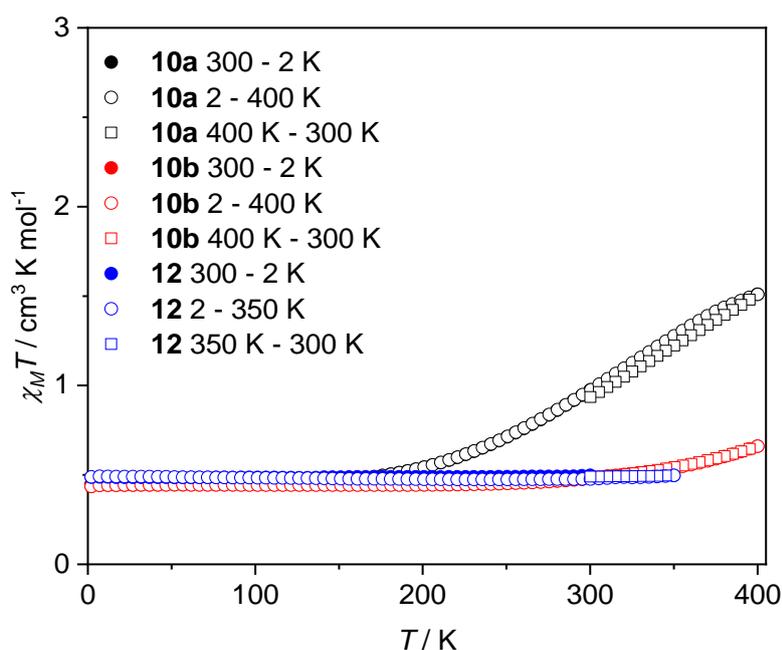


Abbildung 81 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**10a**; schwarz), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{ClO}_4)_2$ (**10b**; rot) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**; blau) bei 0.5 T.

Bei einem Vergleich mit dem $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplex **12** zeigt sich anhand des konstanten $\chi_M T$ -Wertes ($0.49 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$), dass **12** im kompletten Temperaturbereich im LS-Grundzustand vorliegt und dass durch Substitution am makrozyklischen Liganden somit kein LS-HS-Übergang mehr beobachtet werden kann. Dieser Sachverhalt kann auch mit Hilfe der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6)$ (**11a**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{ClO}_4)$ (**11b**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{ClO}_4)_2$ (**11c**)

$\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6) \cdot \text{MeCN}$ (**13**) festgestellt werden (vgl. Abbildung 82). Alle Verbindungen besitzen im LS-Grundzustand einen $\chi_M T$ -Wert von $0.44 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, jedoch nur die Komplexe mit L- N_4Me_2 gehen bei Temperaturerhöhung in den *high-spin*-Zustand über. Sowohl bei **11a** als auch bei **11b** ist ein anwachsender $\chi_M T$ -Wert oberhalb von 200 K zu erkennen, wobei bei 400 K **11a** ($\chi_M T = 0.94 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) 18 % und **11b** ($\chi_M T = 1.05 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) 22 % HS-Cobalt(II)-Anteil aufweist. Im Vergleich zu den Verbindungen **10a** und **10b** fällt auf, dass hier nur ein minimaler Einfluss des Gegenions auf die magnetischen Eigenschaften vorliegt. Des Weiteren zeigt sich, dass eine Deprotonierung am Imidazol-Ring von pyim-H keine signifikanten Veränderungen des $\chi_M T$ -Wertes zur Folge hat. Dies widerspricht den Erwartungen, dass aus eine negative Ladung am Imidazolring eine geringere Ligandenfeldaufspaltung resultieren sollte, die wiederum auf die geringeren π -Akzeptoreigenschaften zurückgeführt werden kann.

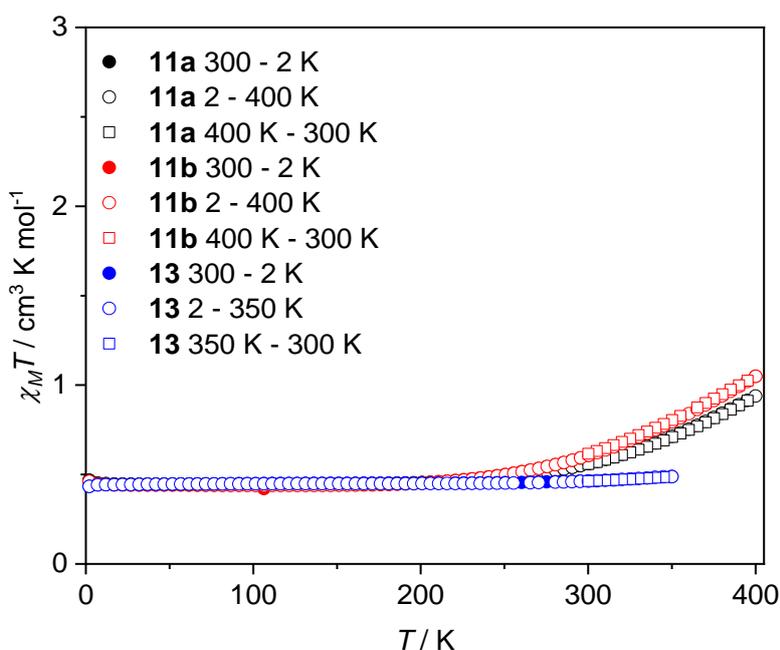


Abbildung 82 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6)$ (**11a**; schwarz), $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{ClO}_4)$ (**11b**; rot) und $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6) \cdot \text{MeCN}$ (**13**; blau) bei 0.5 T.

Durch Austausch des Co-Liganden mit chim-H konnten mit $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**14**), $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**15**) und $[\text{Co}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})](\text{PF}_6)$ (**16**) drei weitere Verbindungen erhalten und auf ihre magnetischen Eigenschaften im Feststoff untersucht werden (Abbildung 83). Verbindung **14** zeigt zwischen 350 K und 60 K eine Veränderung des $\chi_M T$ -Wertes von 3.13 auf $0.90 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Oberhalb von 300 K liegt **14** somit als *high-spin*-Verbindung vor. Unterhalb von 60 K sind für reine LS-Cobalt(II)-Komplexe zu

hohe $\chi_M T$ -Werte zu beobachten, was auf einen restlichen HS-Anteil hindeutet. Ein Grund für diesen unvollständigen Verlauf kann eine bei tiefen Temperaturen vorliegende Energiebarriere sein.

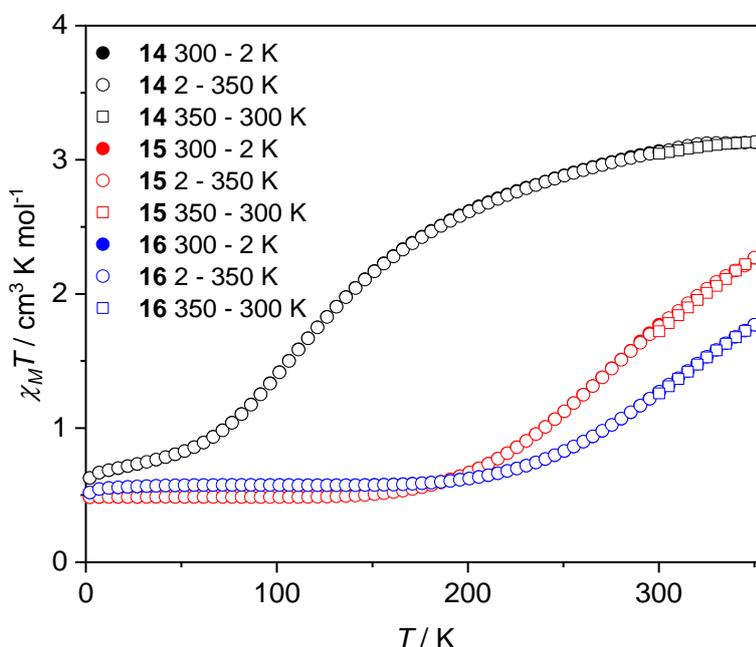


Abbildung 83 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**14**; schwarz), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**15**; rot) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})](\text{PF}_6)$ (**16**; blau) bei 0.5 T.

Auch die Verbindungen **15** und **16** mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ zeigen SCO-Verhalten. Bei **15** ist ab 150 K eine Vergrößerung des $\chi_M T$ -Wertes von 0.49 auf $2.27 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 350 K, bei **16** von 0.57 auf $1.77 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ zu beobachten. Innerhalb des gemessenen Temperaturfensters geht somit Komplex **15** zu 66 % und **16** zu 48 % in den HS-Zustand über. Wie bei **10a** und **11a** zeigt die Verbindung mit deprotoniertem Co-Liganden einen bei höheren Temperaturen beginnenden *Spin Crossover*. Bei dem Vergleich der Messungen von **14** bis **16** mit denen der Komplexe mit Pyridin-Imidazolen als Co-Ligand ist allgemein eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands zu beobachten. Dieser Effekt war bereits bei den Eisen(II)-Komplexen erkennbar und kann durch sterische Wechselwirkungen des Chinolin-Systems mit dem makrozyklischen Liganden erklärt werden. Daraus ergibt sich für die Liganden mit Chinolinsystem eine geringere Ligandenfeldstärke gegenüber den Liganden *pyim-H* und *pyim⁻* (vgl. Abbildung 84). Nicht übertragbar ist jedoch der Trend in den magnetischen Eigenschaften der $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)$ - und $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)$ -Komplexe. Wohingegen bei Eisen(II)-Komplexen mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ der LS- und mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ der HS-Zustand bei gleichem Co-Liganden gefunden wird, ist bei den analogen

Cobalt(II)-Verbindungen das Gegenteil zu beobachten. Dies zeigen sowohl die Komplexe mit pyim-H, pyim⁻ als auch chim-H als Co-Ligand. Dieses, der Theorie widersprüchliche, Phänomen steht im Einklang mit den Ergebnissen von *S. Reh* und *S. Ghosh*.^{83,93} Es handelt sich hierbei um noch nicht vollständig verstandene Eigenschaften von Cobalt(II)-Komplexen mit den Diazapyridinophanliganden. Im Vergleich zu den protonierten Liganden pyim-H und chim-H handelt es sich bei den deprotonierten Liganden pyim⁻ und chim⁻ um geringfügig stärkere Liganden. Eine negative Ladung sollte eigentlich die π-Akzeptoreigenschaften verschlechtern und somit die LFS senken. Auch dies steht nicht mit den Erwartungen im Einklang.

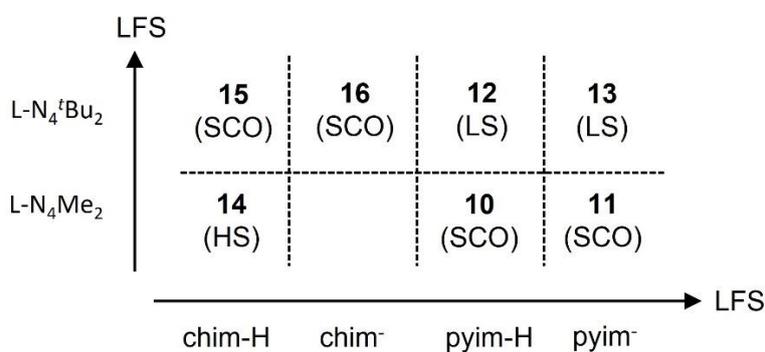


Abbildung 84 Vergleich der anhand der Cobalt(II)-Verbindungen 10 bis 16 abgeleiteten Ligandenfeldstärken (LFS) der Co-Liganden und Diazapyridinophanliganden.

3.2.2.2 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Cobalt(II)-Verbindungen **10** bis **16** in Lösung erfolgten nach der Evans-NMR-Methode.⁹⁴ Hierbei wurde je nach Löslichkeit der Verbindung und benötigtem Temperaturbereich CD₃CN oder DMSO-d⁶ als Lösungsmittel verwendet. In Tabelle 26 sind die aus den Daten der NMR-Messungen berechneten Werte des effektiven magnetischen Moments μ_B und die χ_{MT} -Werte bei Raumtemperatur zu sehen. Im Gegensatz zu den Feststoffuntersuchungen konnten die Ergebnisse in Lösung nicht um den TIP korrigiert werden.

Tabelle 26 Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und χ_{MT} für die Komplexe **10** bis **16** in Lösung bei RT.

Komplex	μ_{eff} / μ_B	χ_{MT} [cm ³ K mol ⁻¹]	LM
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim-H)] ²⁺ (10)	2.63	0.86	DMSO-d ⁶
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim)] ⁺ (11)	2.31	0.66	DMSO-d ⁶
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)] ²⁺ (12)	1.95	0.48	CD ₃ CN
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim)] ⁺ (13)	2.06	0.53	CD ₃ CN
[Co(L-N ₄ Me ₂)(chim-H)] ²⁺ (14)	4.48	2.51	DMSO-d ⁶
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim-H)] ²⁺ (15)	3.63	1.64	CD ₃ CN
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(chim)] ⁺ (16)	3.44	1.48	CD ₃ CN

Aus den magnetischen Untersuchungen im Feststoff zeigte sich, dass die Verbindungen mit L-N₄Me₂ [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)](BPh₄)₂ (**10**) und [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](PF₆) (**11**) SCO-Verhalten aufweisen. Dies kann auch mittels gelöster Proben dieser Verbindungen beobachtet werden (vgl. Abbildung 85). In DMSO-d⁶ ist für [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)]²⁺ (**10**) eine Erhöhung des χ_{MT} -Wertes von 0.86 cm³ K mol⁻¹ bei 295 K auf 1.35 cm³ K mol⁻¹ bei 373 K zu beobachten. Im gesamten Temperaturbereich liegt somit ein LS/HS-Gemisch vor, wobei der HS-Anteil mit steigender Temperatur zunimmt. Zusätzlich wurde in Acetonitril gemessen; hier kann eine Erhöhung des χ_{MT} -Wertes um 0.53 cm³ K mol⁻¹ zwischen 238 K und 348 K beobachtet werden. Bei 238 K liegt Komplex **10** noch vollständig im *low-spin*-Zustand vor und geht bei höheren Temperaturen in den *high-spin*-Zustand über. Für das Komplexkation [Co(L-N₄Me₂)(pyim)]⁺ (**11**) erfolgt eine Erhöhung von χ_{MT} (295 K) = 0.67 cm³ K mol⁻¹ auf χ_{MT} (373 K) = 0.99 cm³ K mol⁻¹. Bei dem Vergleich der magnetischen Daten der Evans-NMR-Methode mit den χ_{MT} -Werten aus der SQUID-Magnetometrie zeigen sich nur minimale Abweichungen. Somit lässt sich, im Gegensatz zu den Eisen(II)-Komplexen, keine Favorisierung des HS-Zustands in Lösung feststellen. Eine Ursache dafür könnten die bei Cobalt(II)-

Komplexen auftretendem *Spin Crossover* geringeren Bindungslängenänderungen sein. Dies belegen auch die Ergebnisse der Komplexe **12** und **13** mit L-N₄^tBu₂ als makrozyklischem Liganden. Auch in Lösung befinden sich beide Komplexe vollständig im *low-spin*-Zustand, was mit Hilfe des $\chi_M T$ -Wertes von 0.56 cm³ K mol⁻¹ für **12** und 0.50 cm³ K mol⁻¹ für **13** zwischen 238 K und 348 K festgestellt werden kann.

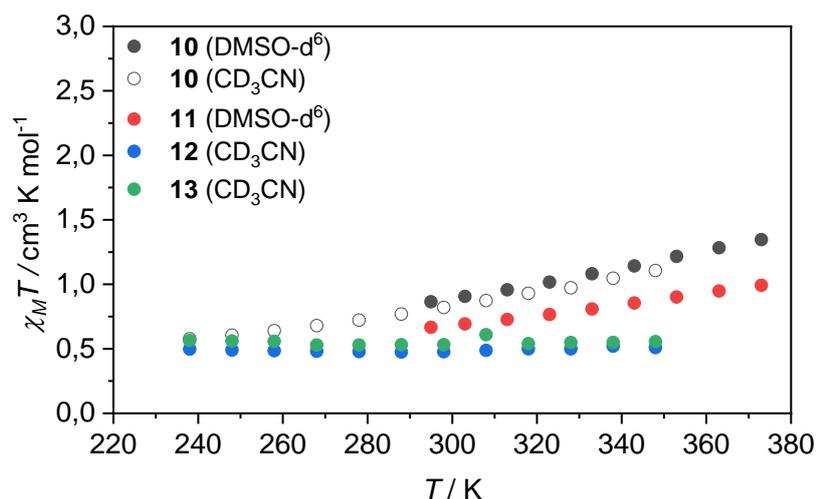


Abbildung 85 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Komplexe [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)]²⁺ (**10**, schwarz) in DMSO-d⁶ und CD₃CN, [Co(L-N₄Me₂)(pyim)]⁺ (**11**, rot) in DMSO-d⁶, [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)]²⁺ (**12**, blau) und [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim)]⁺ (**13**, grün) in CD₃CN.

In Abbildung 86 sind die ermittelten $\chi_M T$ -Werte der Komplexe mit chim-H als Co-Ligand gegen die Temperatur aufgetragen. Die Messung des Komplexes [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)]²⁺ (**14**) in DMSO-d⁶ zeigt zwischen 295 K und 373 K ein Ansteigen des $\chi_M T$ -Wert von 2.51 auf 2.61 cm³ K mol⁻¹. Dieser nahezu konstante Wert weist auf einen HS-Zustand hin, und kann mit den Feststoff-Messungen in Einklang gebracht werden, wo erst unterhalb von 300 K ein *Spin Crossover* beobachtet werden kann. Der im Vergleich zu 3.12 cm³ K mol⁻¹ im Feststoff etwas zu niedrige $\chi_M T$ -Wert kann durch eine Dissoziation des Co-Liganden begründet werden. Dies wurde bereits anhand des Eisen(II)-Komplexes mit gleichen Liganden [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)]²⁺ (**8**) ausführlich diskutiert (vgl. 3.1.2.2). Auch die Messungen von [Co(L-N₄^tBu₂)(chim-H)]²⁺ (**15**) und [Co(L-N₄^tBu₂)(chim)]⁺ (**16**) zeigen einen, im Vergleich zu den magnetischen Daten im Feststoff, kleineren Wert des Produkts der molaren Suszeptibilität und der Temperatur. In der Vergangenheit wurde solches Verhalten bereits bei Cobalt(II)-Komplexen beobachtet. Jedoch trat dies hauptsächlich bei Komplexen mit einzähnigen Liganden, wie beispielsweise bei dem [Co(L-N₄Me₂)(NCMe)₂]-Komplex ($\chi_M T$ (295 K) = 2.40 cm³ K mol⁻¹) auf.⁴⁰ Da die $\chi_M T$ -Werte der Komplexe **10** bis **13** keine Hinweise auf Dissoziationseffekte zeigen, kann das sterisch

anspruchsvollere Chinolinsystem als Ursache genannt werden. Mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse gefundene besonders lange Co-N-Bindungslängen sprechen dafür. Dadurch ist auch eine dem Chelateffekt zunächst widersprechende Substitution eines zweizähligen Co-Liganden mit einzähligen Lösungsmittelmolekülen erklärbar. Der in Lösung zu beobachtende SCO-Prozess in CD_3CN von **15** und **16** steht auch mit den Daten der Feststoffuntersuchungen im Einklang. Für **15** kann zwischen 238 K und 348 K ein Anstieg von 1.13 auf $1.67 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und für **16** zwischen 235 K und 345 K von 1.28 auf $1.83 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ gefunden werden. Auch die Tatsache, dass Komplexe mit deprotonierten Co-Liganden in geringem Ausmaß den *low-spin*-Zustand favorisieren, ist mittels der Evans-NMR-Methode festzustellen. Dieser Effekt ist ebenfalls bei einer Gegenüberstellung der Ergebnisse des Komplexes **10** mit **11** erkennbar.

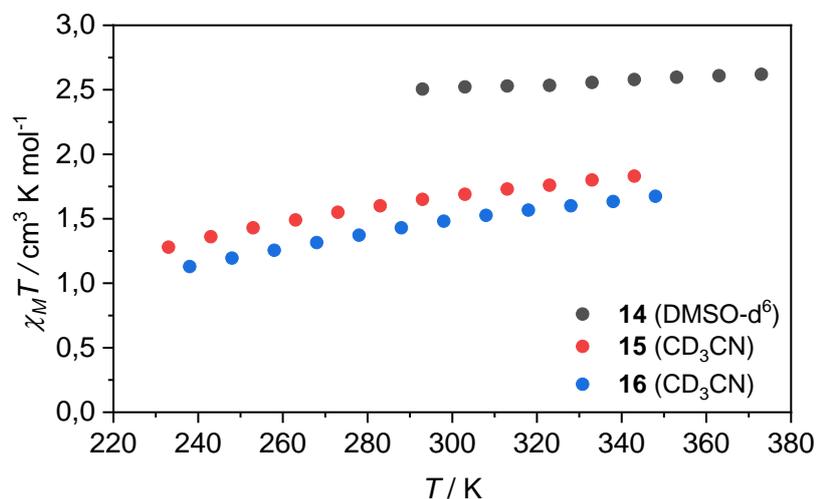


Abbildung 86 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**14**, schwarz) in DMSO-d^6 , $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**15**, rot) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})]^+$ (**16**, blau) in CD_3CN .

3.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.2.3.1 ESR-Spektroskopie

Zur Untermauerung der magnetischen Untersuchungen wurden zusätzlich noch ESR-Spektren der Cobalt(II)-Komplexe **10** bis **13** gemessen. Dafür wurden etwa 3 mM Lösungen der jeweiligen Verbindung in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung hergestellt und bei 77 K eingefroren. In Tabelle 27 sind die aus den Anpassungen der experimentell aufgenommenen Spektren ermittelten g-Werte aufgelistet.

Tabelle 27 ESR-Daten von den Komplexen 10 bis 13.

Komplex	g_x	g_y	g_z	$\chi_M T$ [cm ³ K mol ⁻¹]
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim-H)] ²⁺ (10)	2.23	2.17	2.03	0.43
[Co(L-N ₄ Me ₂)(pyim)] ⁺ (11)	2.14	2.10	1.98	0.41
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim-H)] ²⁺ (12)	2.16	2.13	1.90	0.40
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(pyim)] ⁺ (13)	2.16	2.15	1.97	0.41

Die ESR-Spektren der Verbindungen **10** bis **13** sind in Abbildung 87 bis Abbildung 90 dargestellt. Bei allen Komplexen weisen die g-Werte auf den LS-Cobalt(II)-Zustand mit der Elektronenkonfiguration $(d_{xz}, d_{yz})^4 (d_{xy})^2 (d_z^2)^1 (d_x^2 - y^2)^0$ hin. Die große Anisotropie der Signale zeigt darüber hinaus, dass das ungepaarte Elektron am Cobalt(II)-Ion lokalisiert ist. Dies kann anhand der g-Werte belegt werden, wobei gilt $g_z \approx 2$ und $g_x, g_y > g_z$. Die z-Achse steht hierbei senkrecht auf der durch die x- und y-Achse gebildeten äquatorialen Ebene, welche durch die koordinierenden Pyridinstickstoffatome des Makrozyklus und der Stickstoffatome des Co-Liganden aufgespannt werden kann. Besonders anhand der ESR-Spektren der L-N₄^tBu₂ enthaltenden Komplexe **12** und **13** kann, anhand der typischen acht Linien, die Hyperfeinkopplung des Elektronenspins mit dem Kernspin von ⁵⁹Co ($I_{Co} = 7/2$) beobachtet werden.⁹⁵ Bei Verbindung **13** kann zusätzlich die Kopplung mit dem Kernspin von zwei magnetisch äquivalenten Stickstoffatomen ¹⁴N ($I_N = 1$) gefunden werden.⁹⁶ Dies zeigt sich besonders anhand der dritten und vierten Linie. Die Unterschiede in den g_x - und g_y -Werten der Verbindungen mit L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ weisen auf eine stärker ausgeprägte tetragonale Verzerrung bei letztgenannten Komplexen hin. Die größeren g_x - und g_y -Werte sprechen darüber hinaus für eine größere Anisotropie in den Komplexen mit dem makrozyklischen Liganden L-N₄^tBu₂. Anhand der Formel $\chi_M T = (g^2 \mu_B^2 S(S + 1)) / 3k_B T$ wurden aus den gemittelten g-Werten g , der Avogadro-Konstante $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, dem Bohr-Magneton $\mu_B = 9.27402 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, dem Gesamtspin S und der Boltzmann-Konstante

$k_B T = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ die $\chi_M T$ -Werte berechnet.⁹⁶ Diese liegen mit Werten zwischen 0.40 und $0.43 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ alle im für LS-Cobalt(II)-Komplexe charakteristischen Bereich.

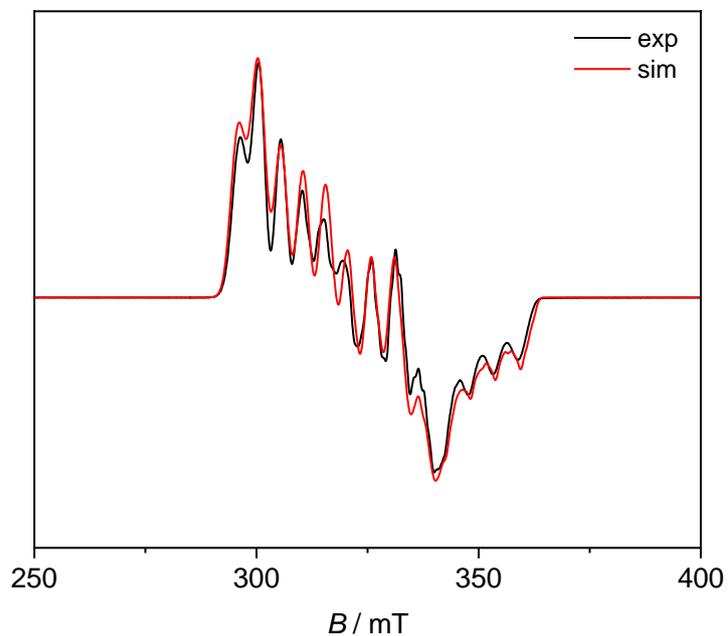


Abbildung 87 ESR-Spektrum (schwarz) und dessen Simulation (rot) des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (10) in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung.

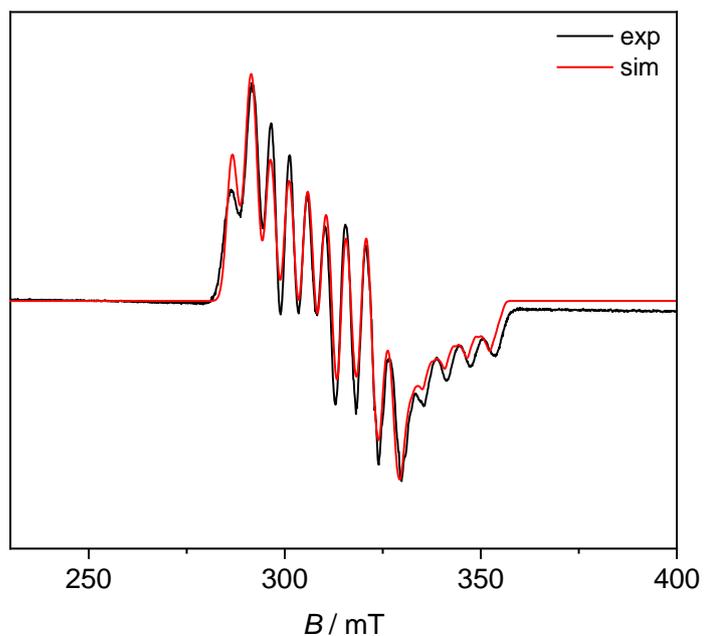


Abbildung 88 ESR-Spektrum (schwarz) und dessen Simulation (rot) des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})]^+$ (11) in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung.

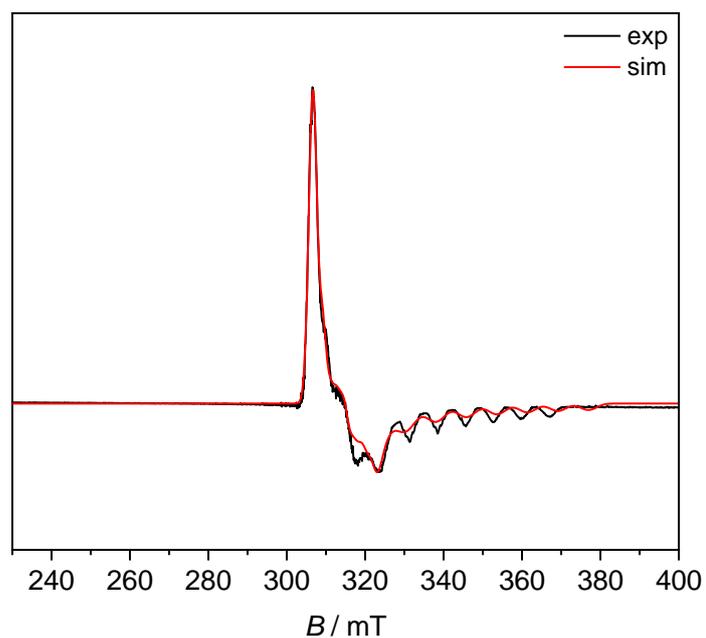


Abbildung 89 ESR-Spektrum (schwarz) und dessen Simulation (rot) des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (12) in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung.

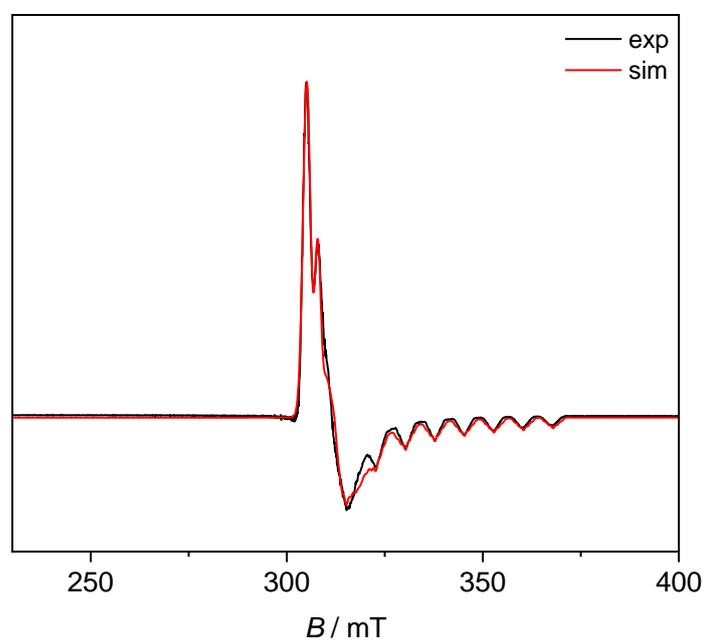


Abbildung 90 ESR-Spektrum (schwarz) und dessen Simulation (rot) des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ (13) in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung.

In Abbildung 91 sind die in Lösung und im Feststoff aufgenommenen ESR-Spektren des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**15**) abgebildet. Aus der NMR-Spektroskopie ist bekannt, dass **15** in Lösung teilweise dissoziiert. Dies kann auch im Lösungsspektrum beobachtet werden. Im Gegensatz zu den Komplexen **12** und **13** zeigt sich eine Schulter bei ca. 290 mT, welche vermutlich auf eine zweite Cobalt(II)-Spezies zurückgeführt werden kann. Im Feststoff-ESR-Spektrum hingegen wird diese Schulter nicht beobachtet. Beide Spektren zeigen ein für LS-Cobalt(II)-Komplexe charakteristisches Spektrum. Bei der Messtemperatur befindet sich Komplex **15** demnach im *low-spin*-Zustand, was mit den experimentellen magnetischen Untersuchungen in Lösung und im Feststoff übereinstimmt.

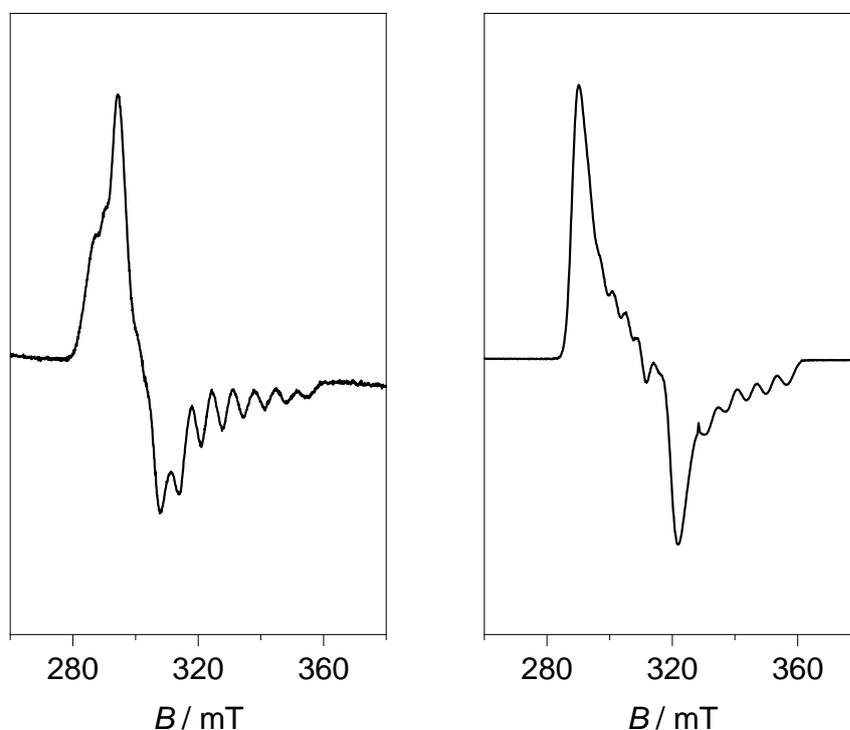


Abbildung 91 ESR-Spektren des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**15**); in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung (links) und als Feststoff (rechts) bei 70 K.

Auch die Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**14**) wurde mittels ESR-Spektroskopie im Feststoff untersucht, um zu überprüfen, ob bei tiefen Temperaturen, gemäß der SQUID-Magnetometrie, noch ein restlicher *high-spin*-Anteil vorliegt. Daher wurden die Untersuchungen bei Heliumtemperaturen durchgeführt. Wie in Abbildung 92 ersichtlich, kann bei einem g-Wert von ungefähr 4 zwischen 10 K und 30 K ein schwaches Signal beobachtet werden. Aufgrund der kurzen Spin-Gitter-Relaxationszeiten kann für ein Cobalt(II)-Ion im *high-spin*-Zustand nur bei sehr tiefen Temperaturen ein Signal beobachtet werden. Hierbei wird

nur ein Signal gefunden, da bei diesen niedrigen Temperaturen nur das am niedrigsten liegende Kramer-Dublett besetzt ist. Die Ergebnisse der ESR-Spektroskopie entsprechen daher qualitativ den magnetischen Feststoffuntersuchungen.^{60,95,96}

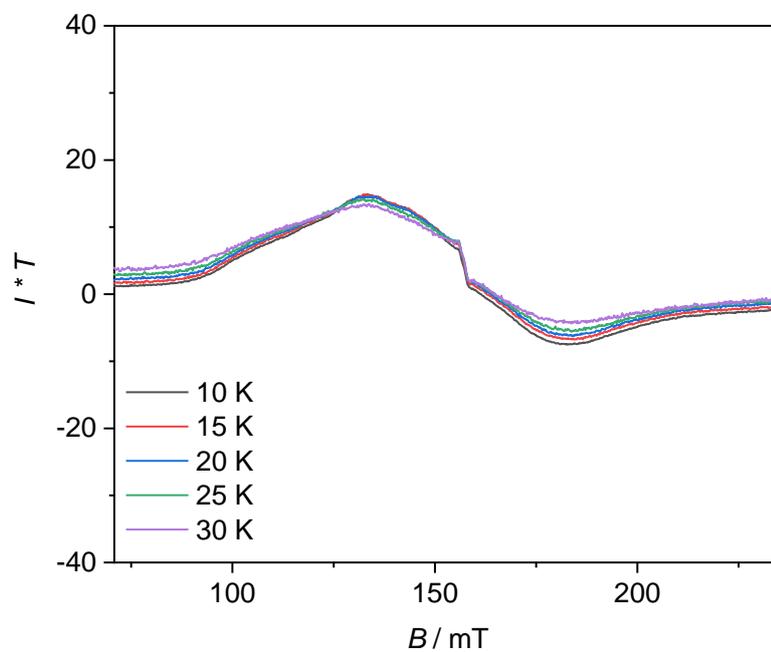


Abbildung 92 Feststoff-ESR-Spektren des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (14) bei 10, 15, 20, 25 und 30 K.

3.2.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Von gelösten Proben der Verbindungen **10** bis **16** konnten UV/VIS-Spektren aufgenommen werden. Die Messungen wurden alle in Dimethylformamid durchgeführt. Eine Übersicht aller detektierten Banden ist in Tabelle 28 dargestellt.

Tabelle 28 UV/VIS-Daten der Komplexe 10 bis 16 in DMF.

Komplex	$\lambda_{Max} (\epsilon_M) / [nm] ([L mol^{-1} cm^{-1}])$
$[Co(L-N_4Me_2)(pyim-H)]^{2+}$ (10)	803 (29), 410 (sh, 2910), 353 (8710), 298 (13800)
$[Co(L-N_4Me_2)(pyim)]^+$ (11)	832 (31), 403 (5640), 397 (sh, 11200), 346 (14300)
$[Co(L-N_4^tBu_2)(pyim-H)]^{2+}$ (12)	962 (31), 777 (sh, 20), 548 (151), 404 (3600), 356 (7600), 304 (13100)
$[Co(L-N_4^tBu_2)(pyim)]^+$ (13)	1054 (25), 746 (19), 558 (sh, 70), 403 (sh, 4500), 350 (10700), 311 (11300)
$[Co(L-N_4Me_2)(chim-H)]^{2+}$ (14)	921 (17), 529 (sh; 275), 391 (3080), 346 (12200), 335 (12000), 310 (sh; 12200), 299 (sh; 15700)
$[Co(L-N_4^tBu_2)(chim-H)]^{2+}$ (15)	1038 (17.0), 388 (6590), 346 (10900), 335 (10800), 297 (14200)
$[Co(L-N_4^tBu_2)(chim)]^+$ (16)	1026 (17.3), 756 (15.4), 681 (18.2), 390 (12000), 291 (13800)

In Abbildung 93 sind die UV/VIS-Spektren der Komplexe $[Co(L-N_4Me_2)(pyim-H)]^{2+}$ (**10**) und $[Co(L-N_4Me_2)(pyim)]^+$ (**11**) abgebildet. **10** zeigt bei 410 nm ($\epsilon_M = 2910 L mol^{-1} cm^{-1}$), 353 nm ($\epsilon_M = 8710 L mol^{-1} cm^{-1}$) und 298 nm ($\epsilon_M = 13800 L mol^{-1} cm^{-1}$) Übergänge, die im typischen Bereich von CT-Banden liegen. Im Komplex **11** mit dem deprotonierten Co-Liganden $pyim^-$ können ebenfalls drei Banden beobachtet werden. Diese liegen bei 403 nm ($\epsilon_M = 5640 L mol^{-1} cm^{-1}$), 397 nm ($\epsilon_M = 11200 L mol^{-1} cm^{-1}$) und 346 nm ($\epsilon_M = 14300 L mol^{-1} cm^{-1}$). Bei einem Vergleich der Banden von **10** und **11** zeigen sich Unterschiede. In Komplex **11** nehmen die Extinktionskoeffizienten zweier Banden höhere Werte an; der des Übergangs bei niedrigerer Wellenlänge hingegen einen kleineren Wert. Des Weiteren können zwei Banden nur als Schulter beobachtet werden. In **10** der Übergang bei 410 nm und in **11** bei 397 nm. Anhand der niedrigen Extinktionskoeffizienten kann die Bande bei 803 nm ($\epsilon_M = 29 L mol^{-1} cm^{-1}$) im Spektrum von Komplex **10** und die bei 832 nm ($\epsilon_M = 31 L mol^{-1} cm^{-1}$) des Komplexes **11** d-d-Übergängen zugeordnet werden.

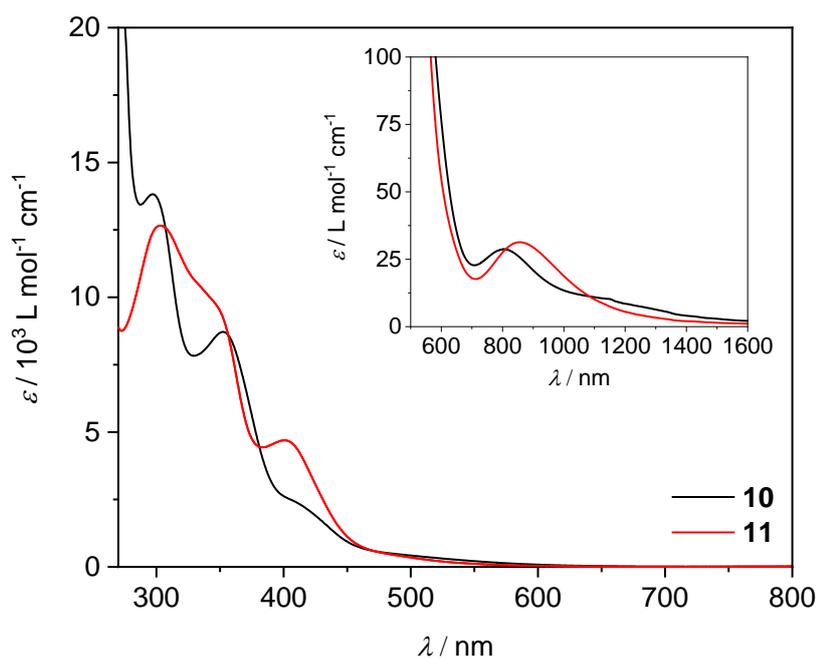


Abbildung 93 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (10, schwarz) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})]^+$ (11, rot) in DMF.

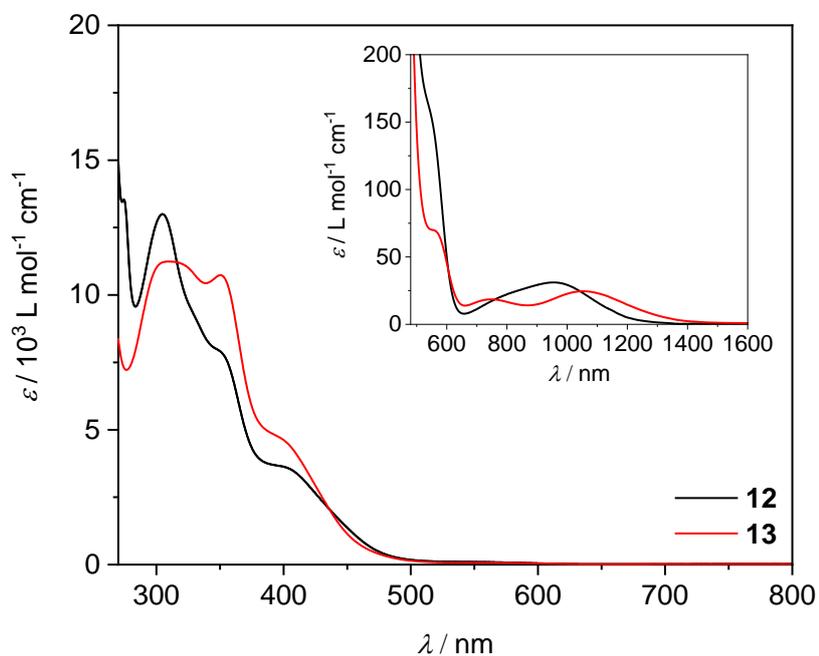


Abbildung 94 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (12, schwarz) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ (13, rot) in DMF.

Bei einem Vergleich der UV/VIS-Spektren der L-N₄Me₂ enthaltenden Komplexe **10** und **11** mit den Spektren der Komplexe **12** und **13** mit L-N₄^tBu₂ (vgl. Abbildung 94), zeigt sich, dass auch hier in beiden Fällen zwischen 250 nm und 450 nm drei Übergänge im CT-Bereich beobachtet werden können (vgl. Tabelle 28). Im Bereich der d-d-Banden hingegen sind Unterschiede in den Banden festzustellen. Der Komplex [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)]²⁺ (**12**) zeigt bei 962 nm ($\epsilon_M = 31 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 777 nm ($\epsilon_M = 20 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 548 nm ($\epsilon_M = 151 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und der [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim)]⁺-Komplex (**13**) bei 1054 nm ($\epsilon_M = 25 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 746 nm ($\epsilon_M = 19 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 558 nm ($\epsilon_M = 70 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), im Gegensatz zu den Komplexen mit dem L-N₄Me₂-Liganden, jeweils drei weitere Übergänge. Wohingegen im Spektrum von **13** die Übergänge bei 1054 nm und 746 nm separiert vorliegen, ist in **12** die Bande bei 777 nm lediglich als Schulter zu erkennen.

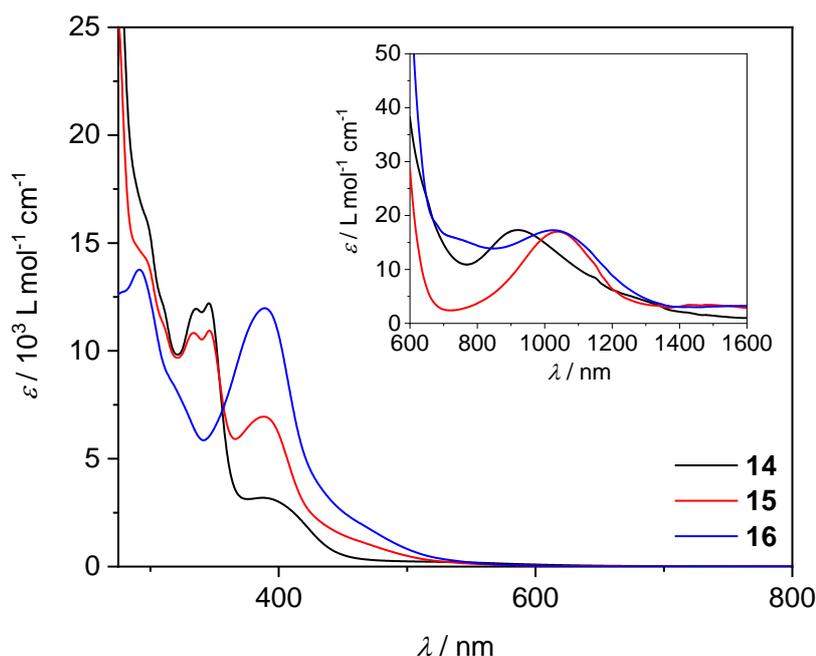


Abbildung 95 UV/VIS-Spektren der Komplexe [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)]²⁺ (**14**, schwarz), [Co(L-N₄^tBu₂)(chim-H)]²⁺ (**15** rot) und [Co(L-N₄^tBu₂)(chim)]⁺ (**16**, blau) in DMF.

Des Weiteren wurden von den Komplexen mit Chinolin-Imidazol als Co-Ligand [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)]²⁺ (**14**), [Co(L-N₄^tBu₂)(chim-H)]²⁺ (**15**) und [Co(L-N₄^tBu₂)(chim)]⁺ (**16**) UV/VIS-Spektren gemessen. In **15** und **16** können im Bereich der CT-Banden vier Übergänge beobachtet werden. Diese liegen bei Komplex **14** bei 346 nm ($\epsilon_M = 12208 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 335 nm ($\epsilon_M = 1200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 310 nm ($\epsilon_M = 12200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 299 nm ($\epsilon_M = 15700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im Spektrum von **15** sind überwiegend Unterschiede in den

Extinktionskoeffizienten zu erkennen. Die Lage der Banden ist jedoch mit denen von **14** nahezu identisch. Wohingegen bei 346 nm und 335 nm bei Komplex **14** leicht höhere Werte vorliegen, ist der Übergang bei ungefähr 390 nm um ungefähr $3500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ wesentlich geringer. Im Spektrum von Komplex **16**, wo der Co-Ligand in deprotonierter Form vorliegt, können Übergänge bei 390 nm ($\epsilon_M = 12000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 319 nm ($\epsilon_M = 8330 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 291 nm ($\epsilon_M = 13800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) festgestellt werden. Wie bei den Komplexen **14** und **15** liegt somit bei 390 nm ein Übergang vor, wobei dessen Extinktionskoeffizient den deutlich größten Wert annimmt. Wie bei den Komplexen **10** bis **13** wurden von **14** bis **16** anhand von Messungen höherer Konzentrationen d-d-Übergänge beobachtet. Bei Komplex **14** zeigt sich eine Bande bei 921 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $17 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. **15** weist bei 1038 nm ($\epsilon_M = 17 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) einen d-d-Übergang auf. Im Gegensatz zu den Komplexen **14** und **15** mit chim-H als Co-Ligand zeigt **16** zwei Übergänge bei 1026 nm ($\epsilon_M = 17 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 756 nm ($\epsilon_M = 15 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Bei einem Vergleich der d-d-Übergänge der Verbindungen **10** bis **16** in Abbildung 96 können deutliche Unterschiede in den Spektren gefunden werden. Bei RT handelt es sich bei den Verbindung **10** bis **13** um LS-Cobalt(II)-Komplexe mit einer Elektronenkonfiguration von $(t_{2g})^6(e_g)^1$. Bedingt durch den Jahn-Teller-Effekt erfahren demnach d^7 -Metallionen in einem oktaedrischen Komplex eine tetragonale Verzerrung.⁹⁷ Allgemein sollten daher drei d-d-Banden gefunden werden, darunter zwei spinerlaubte (${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{1g}$, ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$) und ein spinverbotener Übergang (${}^2E_g \rightarrow {}^4T_{1g}$).^{98,99} In den Spektren der Verbindungen **10** bis **16** können diese Banden jedoch nicht solchen Übergängen zugeordnet werden. Bei einem Vergleich der Spektren der $L-N_4Me_2$ und $L-N_4^tBu_2$ enthaltenden Komplexe sind zusätzlich Unterschiede feststellbar. In den Komplexen mit $L-N_4Me_2$ werden bei 803 nm ($\epsilon_M = 29 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von Komplex **10** und bei 832 nm ($\epsilon_M = 31 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) bei Komplex **11** d-d-Banden detektiert. In den $L-N_4^tBu_2$ enthaltenden Komplexen können jedoch in beiden Fällen zwei Übergänge beobachtet werden. Demnach hat nicht nur der Jahn-Teller-Effekt, sondern auch der makrozyklische Ligand Einfluss auf die elektronische Struktur der Cobalt(II)-Komplexe. Daraus resultiert eine Vielzahl von möglichen Übergängen, was eine eindeutige Zuordnung der Banden deutlich erschwert. Dies gilt auch für die in den Spektren der Verbindungen **14** bis **16** detektierten Übergänge. Hierbei handelt es sich darüber hinaus vermutlich um LS-HS-Gemische. Des Weiteren ist bekannt, dass Komplexe mit einem Chinolinimidazoliganden in Lösung dissoziieren können, woraus noch weitere Übergänge resultieren würden.

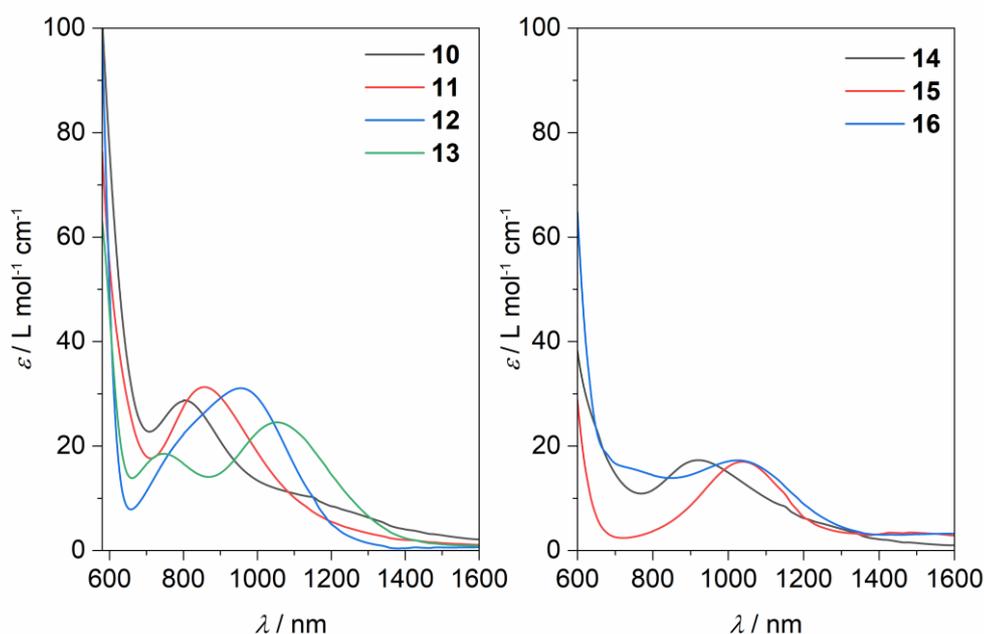


Abbildung 96 Vergleich der d-d-Übergänge der Cobalt(II)-Verbindungen 10 bis 16.

Mit Hilfe der Evans-NMR-Methode konnte gezeigt werden, dass die Komplexe **10**, **11**, **14**, **15** und **16** in Lösung SCO-Verhalten aufweisen. Daher wurden exemplarisch die UV/VIS-Spektren der SCO-Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**10**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**14**) auch temperaturabhängig bei zwei verschiedenen Konzentrationen untersucht, um evtl. charakteristische Banden für den *low*- bzw. *high-spin*-Zustand zu identifizieren. Jedoch zeigen sich in den Spektren von **14** in MeCN zwischen 233 K und 353 K keine signifikanten Veränderungen sowohl im Bereich der CT- als auch der d-d-Banden (vgl. Abbildung 97). In den temperaturabhängigen Spektren von Komplex **16** in Abbildung 98 sind stärkere Veränderungen zu beobachten. Die CT-Bande bei 391 nm ist bei hohen Temperaturen nur noch als Schulter zu erkennen. Des Weiteren liegt bei einer Temperaturveränderung von 223 K zu 373 K eine Abnahme und Verschiebung der d-d-Bande zu größeren Wellenlängen vor. Aufgrund der Tatsache, dass bei den Komplexen mit Chinolin-Imidazolen in den NMR-Spektren eine partielle Dissoziation des Co-Liganden beobachtet werden kann, muss dies auch als mögliche Ursache der Veränderungen in Betracht gezogen werden. Daher wurden auch temperaturabhängige UV/VIS-Spektren im Feststoff aufgenommen. Da hier keine vergleichbare Verschiebung der d-d-Bande vorliegt, kann davon ausgegangen werden, dass die Unterschiede in den Lösungsspektren nicht auf einen Spinzustandswechsel zurückgeführt werden können. Alle temperaturabhängigen Untersuchungen im Feststoff befinden sich im Anhang.

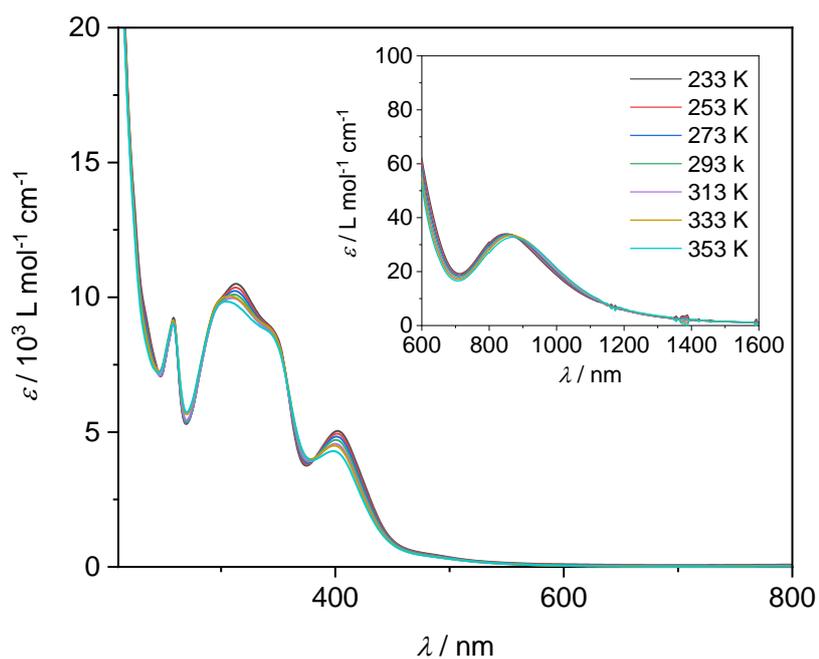


Abbildung 97 Temperaturabhängige UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})]^{2+}$ in MeCN.

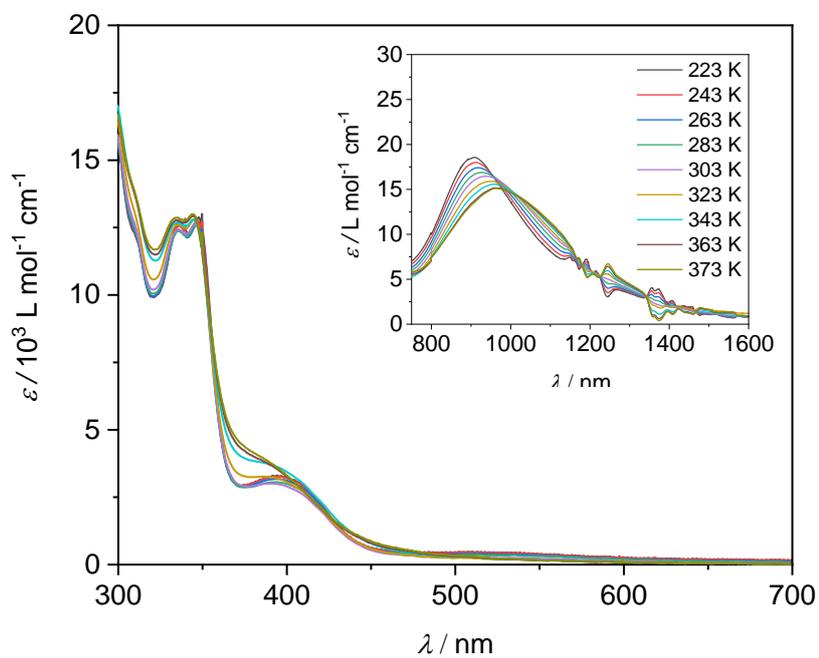


Abbildung 98 Temperaturabhängige UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ in DMF.

3.2.3.3 Infrarot-Spektroskopie

Von den Verbindungen **10** bis **16** wurden die in Abbildung 99 dargestellten ATR/IR-Spektren aufgenommen. Es können in allen Spektren unter anderem typische Banden der Diazapyrinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ (beispielsweise im Bereich zwischen 1400 und 1600 cm⁻¹) und auch der Co-Liganden detektiert werden.⁶⁸ Zusätzlich sind auch für die verwendeten Gegenionen charakteristische Banden zu sehen. Die Verbindungen **10a**, **11a**, **12**, **14** und **15** weisen alle die typischen Schwingungen des Tetraphenylborat-Anions bei 705 cm⁻¹ und 612 cm⁻¹ auf. Darüber hinaus kann auch das Perchlorat-Gegenion bei 1074 cm⁻¹ und 619 cm⁻¹ in den Spektren von **10b** und **11b** und das Hexafluorophosphat-Gegenion in den Verbindungen **13** und **16** bei 831 cm⁻¹ und 555 cm⁻¹ identifiziert werden.⁸⁹

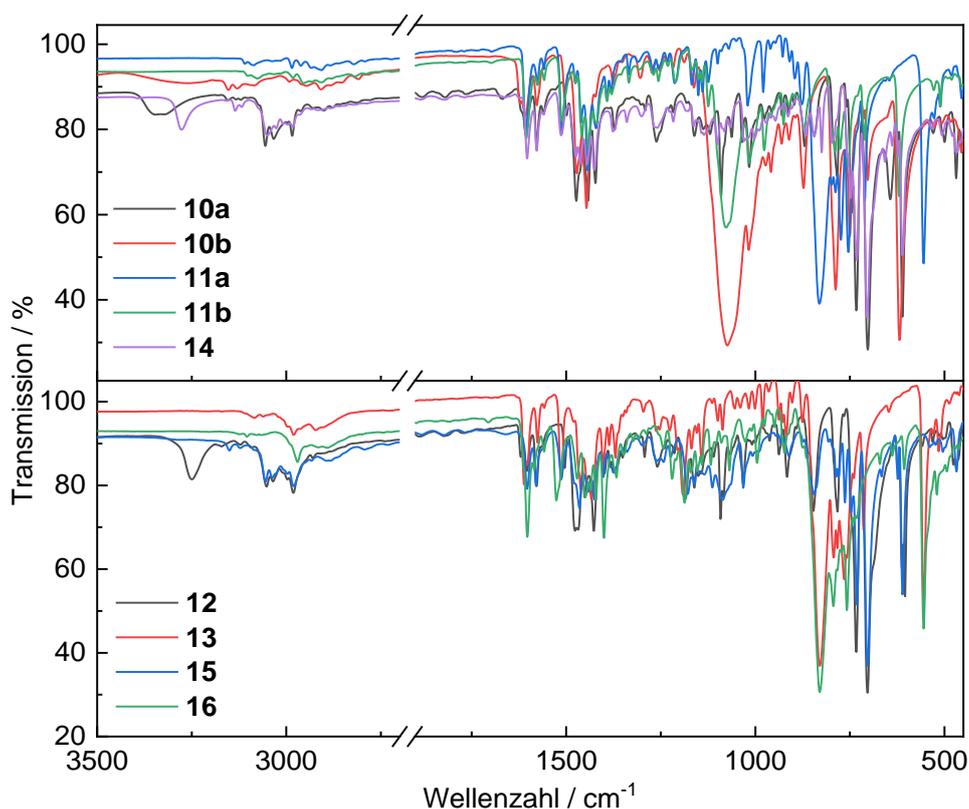


Abbildung 99 ATR/IR-Spektren der L-N₄Me₂-Verbindungen **10a**, **10b**, **11a**, **11b** und **14** (oben) und der L-N₄^tBu₂-Verbindungen **12**, **13**, **15** und **16** (unten).

3.2.4 Elektrochemische Untersuchungen

Von den Verbindungen **10** bis **16** wurden Cyclovoltammogramme in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung gemessen. Alle Oxidations- und Reduktionspotentiale sind in Tabelle 29 aufgelistet. Anhand der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**10**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})]^+$ (**11**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ (**13**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**14**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})]^+$ (**16**) lässt sich die $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation beobachten (vgl. Abbildung 100).

Tabelle 29 Oxidations- und Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ der Komplexe **10 bis **16** in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung vs. SCE.**

Komplex	$E_{1/2}$ (Oxidation) / [V]	$E_{1/2}$ (Reduktion) / [V]
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (10)	0.27	-1.18 (i), -1.51
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})]^+$ (11)	0.00	-1.53
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (12)		-1.23 (i), -1.52 (i), -1.72
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ (13)	0.53	-1.59
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (14)	0.51	-1.02 (i), -1.68 (i), -1.86 (i)
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (15)		-1.06 (i), -1.78 (i),
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})]^+$ (16)	0.71	-1.36

Es zeigt sich eine Verschiebung zu höheren Oxidationspotentialen bei den Komplexen mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ **13** ($E_{1/2} = 0.53$ V vs. SCE) und **16** ($E_{1/2} = 0.71$ V vs. SCE) gegenüber den $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Komplexen **10**, **11** und **14**. Wie bei Eisen(II)-Komplexen beruht dies auf den längeren axialen Metall-N-Bindungslängen in Komplexen mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$. Aus den größeren Abständen resultiert eine geringere σ -Donorstärke der Aminstickstoffatome, wodurch der Oxidationsprozess erschwert wird, da die Elektronendichte am Metallzentrum, im Vergleich zu Komplexen mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$, abnimmt. Das Halbstufenpotential der Oxidation von **10** liegt bei 0.27 V vs. SCE, von **11** bei 0.00 V vs. SCE und von **14** bei 0.51 V vs. SCE. Des Weiteren ist eine Erschwerung der $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation durch den Austausch des Pyridin- mit dem Chinolin-Imidazol-Ligandensystem zu beobachten. Bei einem Vergleich von **10** mit **14** ist eine Veränderung des Halbstufenpotentials von 0.24 V vs. SCE zu erkennen. Darüber hinaus liegt eine Differenz der Halbstufenpotentiale von 0.27 V vs. SCE bei **10** und **11** vor. Somit resultiert aus der Deprotonierung am Imidazol-Ring des Co-Liganden pyim-H eine Stabilisierung des Komplexes bzgl. einer $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation. Das größte Halbstufenpotential mit einem Wert von 0.71 V vs. SCE weist **16** auf, wo sowohl $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ als makrozyklischer Ligand als auch der deprotonierte Co-Ligand chim^- an das Cobalt(II)-Metallzentrum koordinieren.

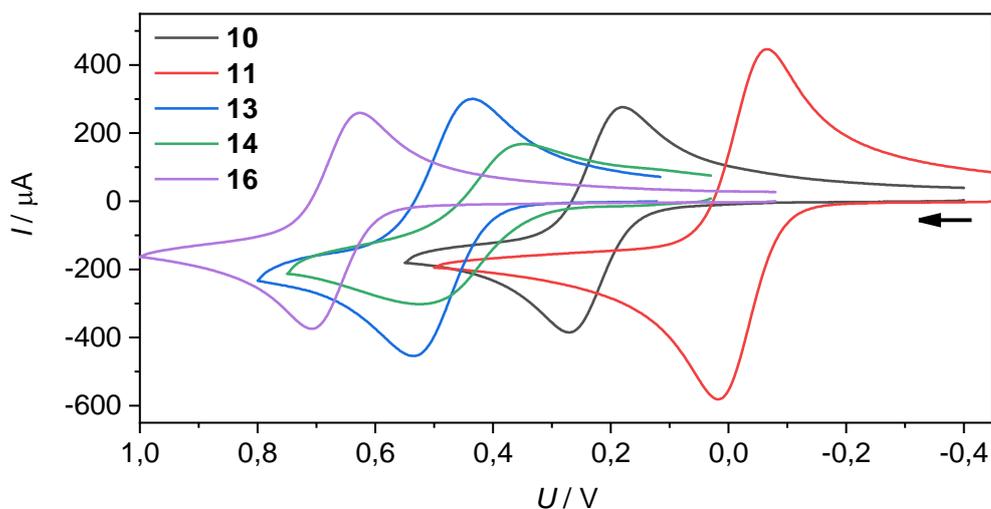


Abbildung 100 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**10**, schwarz), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})]^+$ (**11**, rot), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ (**13**, blau), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**14**, grün) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})]^+$ (**16**, violett) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung (SR = 100 mV/s).

Aufgrund der Überlagerung der irreversiblen Oxidation des Tetraphenylborat-Gegenions bei ungefähr 0.9 V vs. SCE mit der Oxidation der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**12**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**15**) können keine genauen Aussagen über die Oxidationseigenschaften dieser Verbindungen getroffen werden. Jedoch kann vermutet werden, dass die Halbstufenpotentiale über 0.8 V vs. SCE liegen. Dies kann mit den Erkenntnissen aus den Substituenteneffekten der Messungen der bereits diskutierten Cobalt(II)-Komplexe in Einklang gebracht werden. Aufgrund der Deprotonierung von chim-H in **13** und pyim-H in **16** ist für die Komplexe **12** und **15** eine Erschwerung der $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation und somit eine Verschiebung des Halbstufenpotentials in den Bereich der irreversiblen Oxidation des Gegenions plausibel. Alle Oxidationsprozesse wurden mit unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten gemessen und nach der *Nicholson*-Methode anhand der Stromstärkenverhältnisse $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ auf ihre Reversibilität untersucht (vgl. Tabelle 30).⁹⁰ Die ermittelten Werte weisen alle auf einen quasireversiblen Charakter hin.

Tabelle 30 Stromstärkenverhältnisse $|i_{pa}/i_{pc}|$ der Oxidationen von **10, **11**; **13**, **14** und **16**.**

Ox	$ i_{pa}/i_{pc} $				
$v / [mV/s]$	10	11	13	14	16
200	1.04	1.03	1.00	0.96	1.00
100	1.03	1.01	1.00	0.93	0.99
50	1.02	0.98	0.99	0.93	0.96
20	0.98	0.96	0.96	0.88	0.91
10	0.92	0.86	0.82	0.81	0.84

In Abbildung 101 sind die Cyclovoltammogramme der Reduktionsseiten der Komplexe **10** bis **16** dargestellt. Bei allen Reduktionsprozessen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Ligandreduktionen. Hierbei wird ersichtlich, dass **11** bei -1.53 V vs. SCE, **13** bei -1.59 V vs. SCE und **16** bei -1.36 V vs. SCE eine Reduktion mit quasireversiblen Charakter aufweist, was sich mit Hilfe der Stromstärkenverhältnisse $|i_{pa}/i_{pc}|$ belegen lässt (vgl. Tabelle 31). In **11**, **13** und **16** liegt der Co-Ligand pyim-H bzw. chim-H in deprotonierter Form vor, in den Verbindungen **10**, **12**, **14** und **15** hingegen nicht. Die in den Cyclovoltammogrammen vorliegenden Unterschiede dieser beiden Verbindungstypen beruhen auf der elektrochemisch, initiierten Wasserstoffabspaltung am Imidazol-Ring der Co-Liganden. Dieser irreversible Prozess ist im Spektrum von **10** bei -1.18 V vs. SCE, von **12** bei -1.21 V vs. SCE, von **14** bei --- V vs. SCE und von **15** bei -1.06 V vs. SCE zu beobachten. Die Reduktion von **10** bei -1.51 V vs. SCE entspricht somit der von $[Co(L-N_4Me_2)(pyim)]^+$ (**11**) und die von **12** bei -1.52 V vs. SCE der von $[Co(L-N_4^tBu_2)(pyim)]^+$ (**13**). Bei den weiteren Reduktionen, unterhalb von -1.60 V vs. SCE, handelt es sich möglicherweise um Reduktionen am Makrozyklus, jedoch können diese nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tabelle 31 Stromstärkenverhältnisse $|i_{pa}/i_{pc}|$ der Reduktionen von **K11; **K13** und **K16**.**

Red	$ i_{pa}/i_{pc} $		
$v / [mV/s]$	11	13	16
200	0.97	0,97	0,94
100	0.96	0,96	0,94
50	0.97	0,89	0,94
20	0.90	0,86	0,93
10	0.88	0.83	0,90

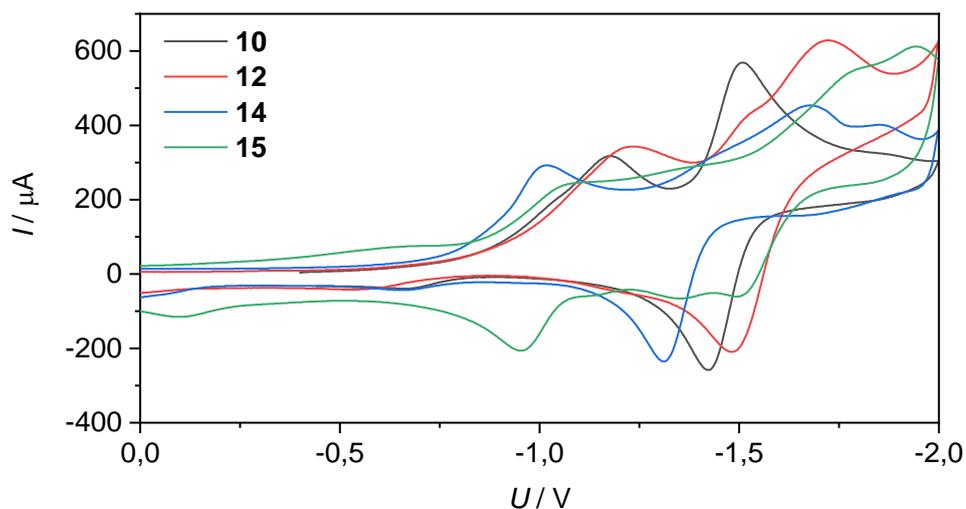


Abbildung 101 links: Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (10, schwarz), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (12, rot), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (14, blau) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (15, grün) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung (SR = 100 mV/s).

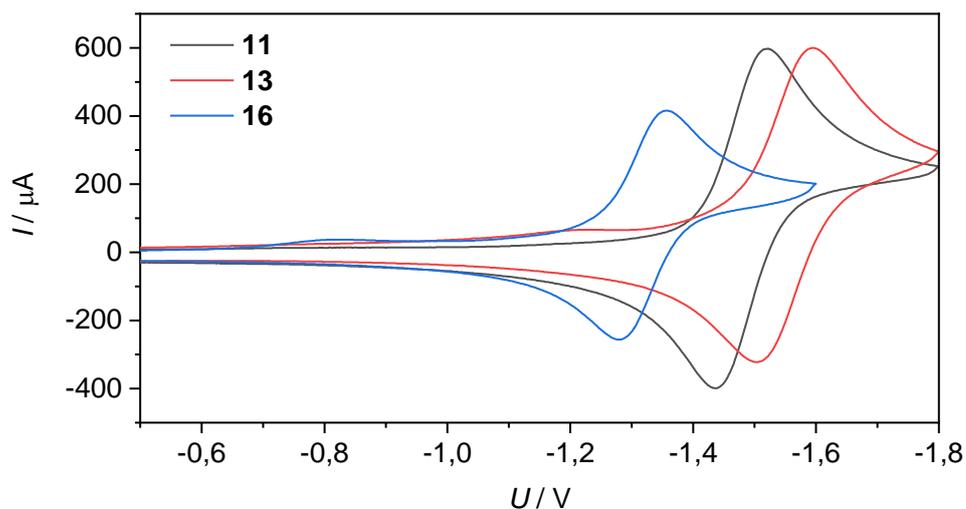


Abbildung 102 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})]^+$ (11, schwarz), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})]^+$ (13, rot) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})]^+$ (16, blau) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung (SR = 100 mV/s).

3.2.5 Kurzzusammenfassung

Mit den Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ und 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H) bzw. 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H), in protonierter und auch deprotonierter Form, wurden die Verbindungen **10** bis **16** analysenrein in kristalliner Form erhalten und auf ihre magnetischen, spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Aus den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen im Feststoff zeigt sich, dass die Verbindungen [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**12**) und [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim)](PF₆) · MeCN (**13**) zwischen 2 K und 300 K im *low-spin*-Zustand vorliegen. Die L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindungen [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)](BPh₄)₂ (**10a**), [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)](ClO₄)₂ (**10b**), [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](PF₆) (**11a**) und [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](ClO₄) (**11b**) hingegen zeigen einen graduellen, nicht quantitativen *Spin Crossover* im gemessenen Temperaturbereich. Im Gegensatz zu den Eisen(II)-Verbindungen mit identischen Liganden liegt bei den L-N₄Me₂ enthaltenden Komplexen eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands vor, was im Widerspruch zu den elektronischen Einflüssen der Substituenten an den Aminstickstoffatomen steht. Diese spielen eine untergeordnete Rolle, was auch anhand identischer Fe-N_{Amin}-Bindungslängen im *low*- und *high-spin*-Fall belegt werden kann. Diese Beobachtung kann darauf zurückgeführt werden, dass bei einem SCO in einem d⁷-System das Elektron im d_{z²}-Orbital bleibt. Des Weiteren wirkt sich eine Deprotonierung am Imidazolring nur geringfügig auf die magnetischen Eigenschaften aus. All diese Beobachtungen treten auch in den Verbindungen mit Chinolinimidazol als Co-Ligand auf. Sowohl in Proben von [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (**14**), [Co(L-N₄^tBu₂)(chim-H)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (**15**) als auch in [Co(L-N₄^tBu₂)(chim)](PF₆) (**16**) kann graduelles, unvollständiges SCO-Verhalten im Feststoff beobachtet werden. Bei Raumtemperatur liegt die Verbindung **14** mit dem Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ ausschließlich im *high-spin*-Zustand vor und zeigt bis ungefähr 50 K ein Übergang in den *low-spin*-Zustand. Bei noch tieferen Temperaturen ist jedoch ein geringer HS-Anteil festzustellen. In den L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen **15** und **16** hingegen liegt bei den gemessenen Höchsttemperaturen noch ein LS/HS-Gemisch vor. Bei einem Vergleich mit den Verbindungen **10** bis **13** liegt, wie bereits bei den Eisen(II)-Verbindungen beobachtet werden konnte, eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands nach Austausch des Co-Liganden von pyim-H zu chim-H vor. Dies kann mit sterischen Wechselwirkungen des Chinolinfragments mit dem Diazapyridinophanliganden erklärt werden. Auch in Lösung wurden die Verbindungen **10** bis **16** auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Die mit der Evans-NMR-Methode

berechneten Werte der magnetischen Suszeptibilität stehen im Einklang mit den Daten aus der SQUID-Magnetometrie.

3.3 Eisen(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und photochemisch schaltbaren Pyridin- bzw. Chinolin-Imidazolen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten drei photochemisch schaltbare Ligandsysteme synthetisiert werden. Hierbei handelt es sich um Derivate von Pyridin- und Chinolin-Imidazolen, welche in 4- und 5-Position jeweils mit einer 2,5-Dimethylthiophen-Gruppe funktionalisiert sind. Die Syntheseroute des Liganden dtpyim-m (**L1**) ist in Abbildung 103 schematisch dargestellt und ist bereits literaturbekannt.⁵⁸

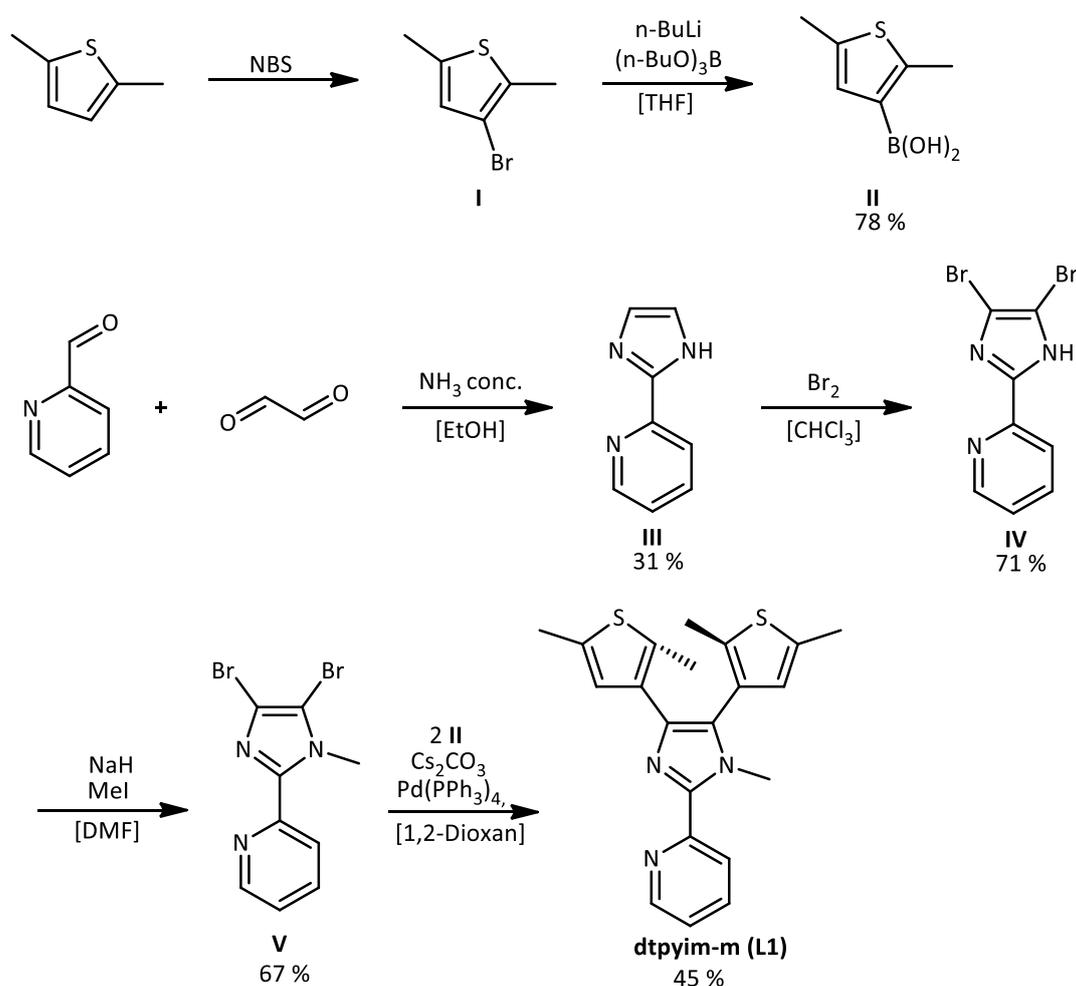


Abbildung 103 Syntheseroute von 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-m, **L1**).

In einer zweistufigen Synthese wurde zunächst 2,5-Dimethylthiophen zu 2,5-Dimethyl-3-thienylboronsäure (**II**) umgesetzt. Auf die Bromierung zu 3-Bromo-2,5-Dimethylthiophen (**I**), folgte die Reaktion mit $n\text{-BuLi}$ und Tri- n -butylborat zu **II** in 78%iger Ausbeute. Ausgehend von Pyridin-2-aldehyd, 40%iger Glyoxal-Lösung und konz. Ammoniak konnte 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H, **III**) in Ethanol mit einer Ausbeute von 31 % erhalten werden, das im

weiteren Verlauf durch Bromierung in 4- und 5-Position zu 2-(4,5-Dibromo-1*H*-imidazol-2-yl)pyridin (**IV**) in Chloroform umgesetzt wurde. Im Anschluss wurde mit Natriumhydrid deprotoniert und mit Methylodid in 1-Position am Imidazolring methyliert, was mit einer Ausbeute von 71 % zu 2-(4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl)pyridin (**V**) führte. Durch eine Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen nach Suzuki in 1,4-Dioxan wurde im letzten Reaktionsschritt aus Molekül **V**, zwei Äquivalenten **II**, Caesiumcarbonat und dem Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (Pd(PPh₃)₄) der Ligand 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-m, **L1**) zu 45 % erhalten.

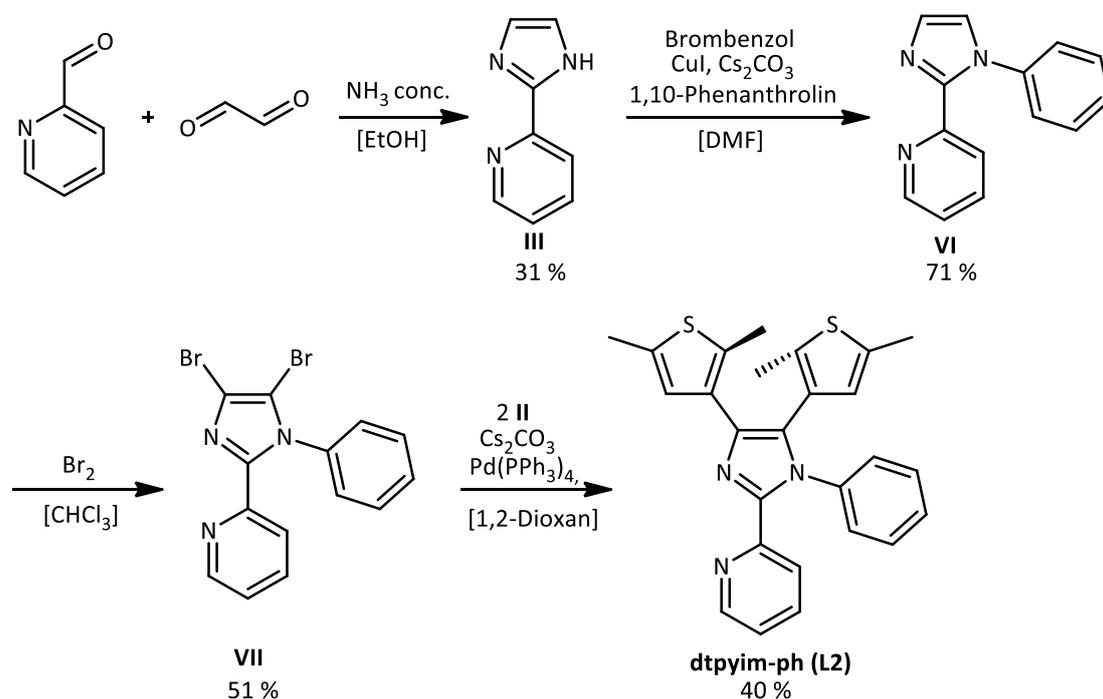


Abbildung 104 Syntheseroute von 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-phenyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-ph, **L2**).

Auch der Ligand 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-phenyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-ph, **L2**) ist literaturbekannt und wurde mit einer Ausbeute von 40 % nach den in Abbildung 104 dargestellten Reaktionen synthetisiert.⁵⁷ Die Phenylierung von **III** in 1-Position am Imidazol-Ring mit Brombenzol, Kupfer(I)-iodid, Caesiumcarbonat und 1,10-Phenanthrolin als Ausgangsverbindungen zu 2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (pyim-ph, **VI**) erfolgte hierbei jedoch vor der Bromierung in 4- und 5-Position zu 2-(4,5-Dibromo-1-phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (**VII**). Die Ausbeuten liegen bei 71 % (**VI**) und 51 % (**VII**). Wie in Abbildung 105 ersichtlich, wurde die Synthese von 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]chinolin (dtchim-m, **L3**) bis auf den ersten Reaktionsschritt analog zu **L1** durchgeführt. **L3**

konnte hierbei zu 56 % erhalten werden. Aus 2-Methylchinolin wurde durch Oxidation mit Selendioxid Chinolin-2-aldehyd (**VIII**) mit einem Umsatz von 79 % hergestellt, das dann im zweiten Reaktionsschritt mit 40 %iger Glyoxal-Lösung zu 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (**IX**) umgesetzt wurde. Im Vergleich zu pyim-H (**III**) wird mit 48 % eine höhere Ausbeute beobachtet. Die Umsetzung mit Brom führte mit einer Ausbeute von 89 % zu 2-[4,5-Dibromo-1*H*-imidazol-2-yl]chinolin (**X**). Bei der darauffolgenden Methylierung von Molekül **X** zu 2-[4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl]chinolin (**XI**) konnte lediglich eine Umsetzung von 44 % beobachtet werden. Im letzten Reaktionsschritt wurde nicht, wie bei **L1**, Caesium- sondern Kaliumcarbonat verwendet.

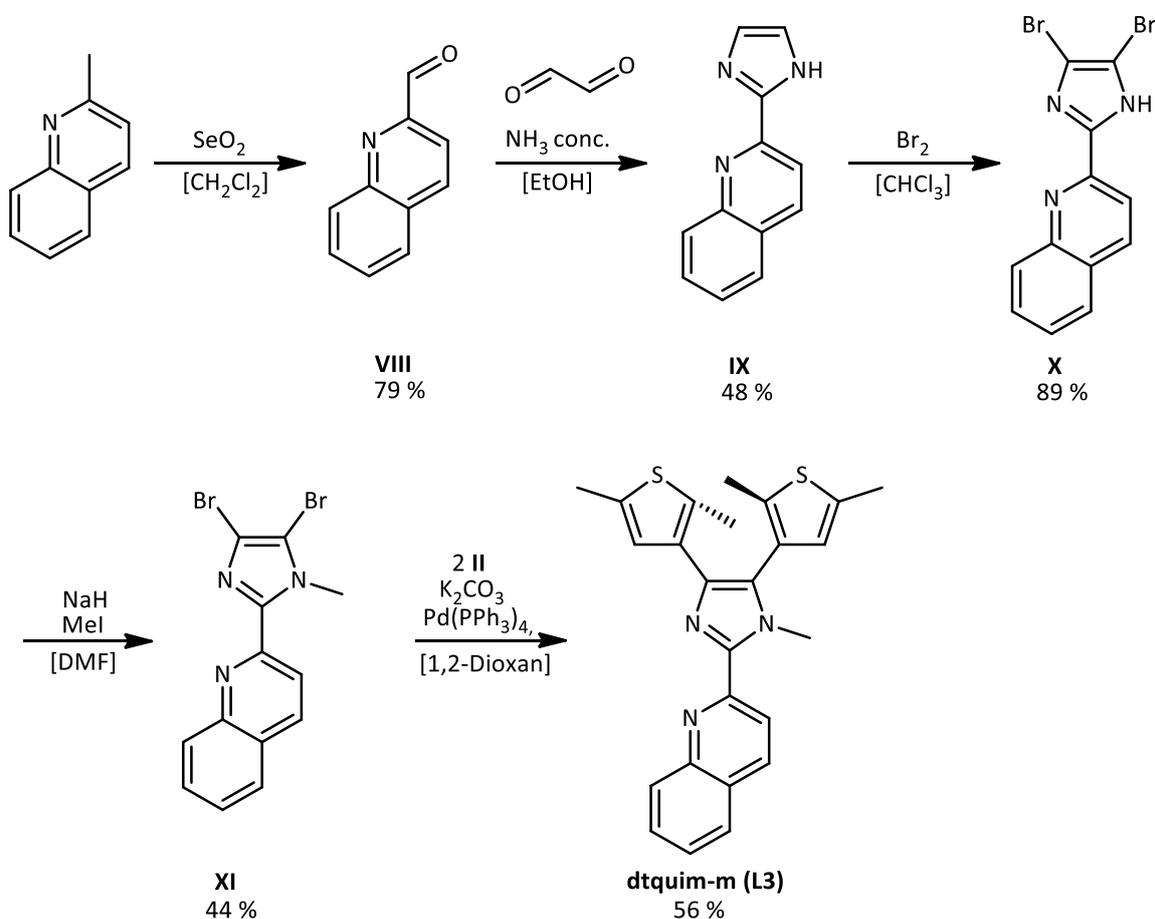


Abbildung 105 Syntheseroute von 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]chinolin (**dtchim-m, L3**).

Neben der Funktion der Verbindungen **L1** bis **L3** als Komplexbildner sind auch deren photochemischen Eigenschaften von Interesse. Während der Bestrahlung mit UV-Licht einer charakteristischen Wellenlänge wurden die Verbindungen **L1** und **L2** mit Hilfe von UV/VIS- und NMR-Spektroskopie auf diese Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse konnten mit aus der Literatur beschriebenen Resultaten verglichen und überprüft werden und dienen als

Grundlage für die Untersuchung der nicht literaturbekannten Verbindung **L3**. Auf die photochemischen Eigenschaften wird in einem späteren Kapitel ausführlicher eingegangen (vgl. 3.5.1).

Mit den Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ bzw. L-N₄^tBu₂ und den Co-Liganden dtpyim-m (**L1**), dtpyim-ph (**L2**) bzw. dtchim-m (**L3**) konnten die in Tabelle 32 aufgelisteten Eisen(II)-Verbindungen **17** bis **20**, mit Ausbeuten zwischen 56 % und 73 %, analysenrein hergestellt werden.

Tabelle 32 Übersicht der Verbindungen [Fe(L-N₄R'₂)(Y)](X)₂ · LM mit dem Diazapyridinophanliganden L-N₄R'₂ (R' = Me, ^tBu) und photochemisch schaltbaren Co-Liganden Y.

Verbindung	Makrozyklus	Co-Ligand Y	Gegenion X	LM	Ausbeute
17	L-N ₄ Me ₂	dtpyim-m	PF ₆ ⁻		66 %
18a	L-N ₄ ^t Bu ₂	dtpyim-m	BPh ₄ ⁻	2 MeCN	73 %
18b	L-N ₄ ^t Bu ₂	dtpyim-m	PF ₆ ⁻	0.5 MeCN	72 %
19	L-N ₄ ^t Bu ₂	dtpyim-ph	BPh ₄ ⁻	Et ₂ O	73 %
20a	L-N ₄ Me ₂	dtchim-m	ClO ₄ ⁻		56 %
20b	L-N ₄ Me ₂	dtchim-m	ClO ₄ ⁻	1.5 DCM	68 %

Die L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ (**17**) und [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (**20a**) wurden aus Fe(Cl)₂ · 6 H₂O bzw. Fe(ClO₄)₂ · 6 H₂O, L-N₄Me₂ und dtpyim bzw. dtchim-m in Methanol synthetisiert. Nach Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung der Komplexkationen und der jeweiligen Gegenionen konnten die Verbindungen **17** und **20a** als kristalliner Feststoff erhalten werden. Bei der Synthese von **17** wurde des Weiteren Kaliumhexafluorophosphat hinzugegeben und das Lösungsmittel zu Acetonitril getauscht. Darüber hinaus wurde nach Umkristallisation von **20a** aus Dichlormethan [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (**20b**) isoliert, da die Kristallqualität von **20a** nicht ausreichend für die Röntgenstrukturanalyse war. Die L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen konnten in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden. Im ersten Schritt wurde [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂ isoliert und daraufhin mit dtpyim-m (**L1**) bzw. dtpyim-ph (**L2**) und einem geeigneten Gegenion X⁻ weiter umgesetzt. So konnten die Verbindungen [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**18a**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ · 0.5 MeCN (**18b**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-ph)](BPh₄)₂ · Et₂O (**19**) aus einem Gemisch aus Acetonitril und Diethylether gewonnen werden. Bevor der Bisaqua-Komplex als Ausgangsverbindung Verwendung fand, erfolgten Umsetzungen mit dem [Fe(L-N₄^tBu₂)Cl₂]-Komplex. Im Gegensatz zu den Verbindungen **3** bis **7** fand mit den Liganden **L1** und **L2** kein Ligandaustausch statt. Eine

mögliche Ursache könnten sterische Hinderungen der 2,5-Dimethyl-Thiophenringe mit dem Makrozyklus sein. Analysenreine Substanzen wurden mittels Röntgenstrukturanalyse, magnetischen Messungen im Feststoff (SQUID-Magnetometrie) bzw. in Lösung (Evans-NMR-Methode), spektroskopischen Methoden (Mößbauer-, UV/VIS-, NMR- und IR-Spektroskopie) und auch elektrochemisch (Cyclovoltammetrie) untersucht. Bei den Verbindungen **18b** und **20b** resultiert die ungerade Anzahl von Lösungsmittelmolekülen aus der Tatsache, dass zwei Komplekationen von **18b** mit einem Acetonitrilmolekül und zwei Komplekationen von **20b** mit drei Moleküle Dichlormethan im Kristallgitter angeordnet sind. Dies kann sowohl mit der Elementar- als auch mit der Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden. Die perspektivischen Zeichnungen aller in diesem Kapitel charakterisierten Verbindungen sind in Abbildung 106 schematisch dargestellt. Hierbei wurde für die Konformation der Thiophenringe die gewünschte Anordnung abgebildet. Dennoch ist eine andere Stellung dieser Ringe zueinander möglich. Dies ist ein wichtiger Aspekt bei der Diskussion der photochemischen Eigenschaften und wird in den nachfolgenden Kapiteln ausführlicher behandelt.

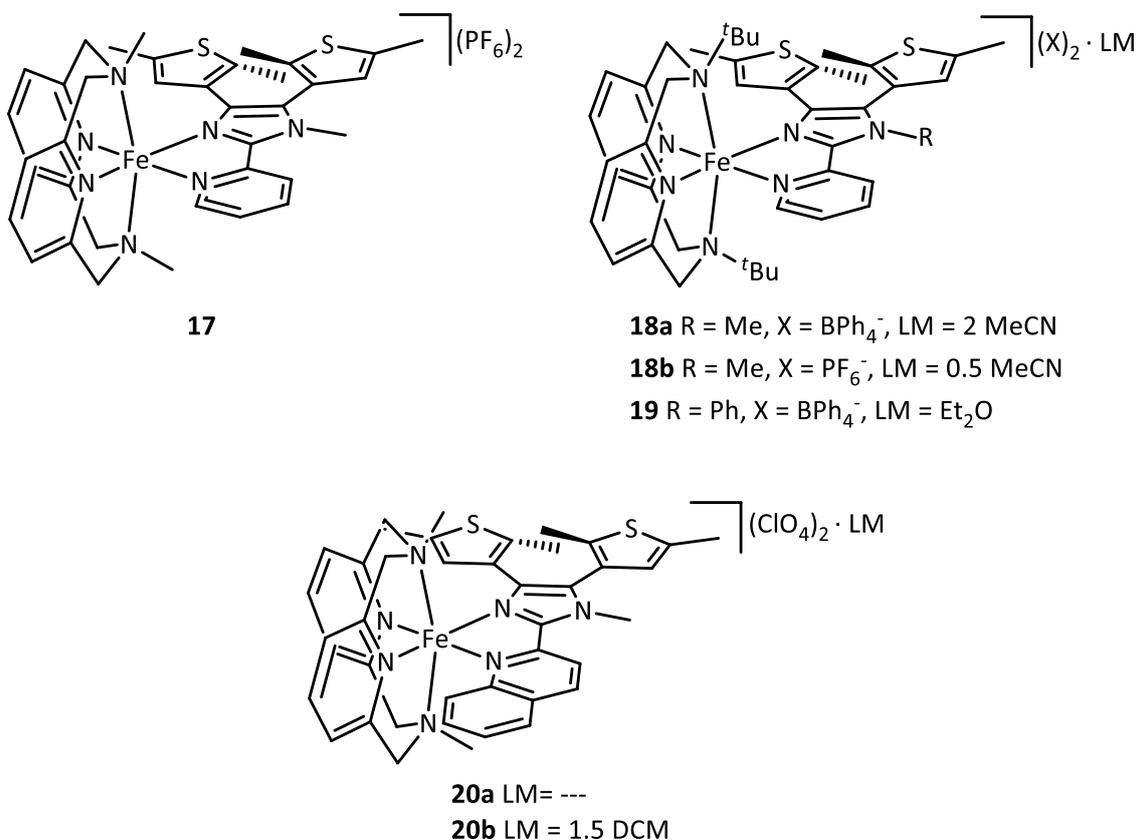


Abbildung 106 Perspektivische Zeichnungen der Eisen(II)-Verbindungen **17** bis **20** mit den Diazapyridinophanliganden und photochemisch schaltbaren Liganden L1 bis L3.

3.3.1 Strukturelle Eigenschaften

Von den L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**18**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ · 0.5 MeCN (**18b**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-ph)](BPh₄)₂ · Et₂O (**19**) konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle aus den Bulkmenen isoliert werden. Keine zufriedenstellende Lösung der Kristallstruktur wurde bei der L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindung [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](PF₆)₂ (**17**) erhalten. Zur generell unzureichenden Qualität der Einkristalle (sehr dünne Platten) kam eine Fehlordnung eines der 2,5-Dimethyl-Thiophenringe hinzu. Die Anordnung der beiden Thiophenringe zueinander und die daraus resultierende Einschränkung der freien Drehbarkeit wird im Abschnitt über die NMR-Spektroskopie detailliert diskutiert. Auch von [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (**20a**) kann aufgrund der schlechten Kristallqualität aus den strukturellen Daten keine Abbildung der Kristallstruktur erstellt werden. Eine Umkristallisation aus Dichlormethan führte jedoch zu Verbindung [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (**20b**), von der ein Einkristall bei 150 K und 293 K untersucht wurde. Hierbei handelte es sich um einen für die Röntgenstrukturanalyse tauglichen Einkristall. Alle Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 33 und Tabelle 34 aufgelistet. Die Bindungslängen zwischen dem Eisen(II)-Zentralion und den koordinierenden Stickstoffatomen des Diazapyridinophanliganden bzw. des Co-Liganden weisen, wie bei den Verbindungen **1** bis **9**, auf den Spinzustand des Metallzentrums hin.

Tabelle 33 Übersicht der gemittelten Bindungslängen in den Komplexkationen von 18a, 18b, 19 und 20b (R' = Me, ^tBu).

Verbindung	T / K	Fe-N _{Py} [Å]	Fe-N _{Amin} [Å]	Fe-N _{Py/Ch} [Å]	Fe-N _{Im} [Å]
[Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · 2 MeCN					
18a	150	2.142	2.418	2.179	2.119
[Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ · 0.5 MeCN					
18b	150	2.134	2.429	2.140	2.122
[Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-ph)](BPh₄)₂ · Et₂O					
19	150	2.120	2.415	2.191	2.115
[Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM					
20b	150	1.966 (N4) 2.001 (N2)	2.138	2.117	2.030
	293	2.104 (N4) 2.165 (N2)	2.266	2.233	2.115

Bei Verbindung **18a**, mit Tetraphenylborat als Gegenion, liegen pro Komplexbildung zwei Moleküle Acetonitril im Kristallgitter vor. Durch einen Austausch des Gegenions zu Hexafluorophosphat ist in **18b** nur das Vorliegen von einem Acetonitrilmolekül auf zwei Komplexeinheiten zu beobachten. Daher werden in der Bezeichnung der Verbindung formal 0.5 Lösungsmittelmoleküle genannt. Die Fe-N-Bindungslängen werden nach Austausch des Gegenions nicht signifikant beeinflusst und weisen bei 150 K nahezu identische Werte auf, weshalb auch hier für den Komplex der HS-Zustand bestimmt werden kann. Die größte Veränderung liegt mit 0.039 Å im Fe-N_{Py}⁻-Abstand vor. Im Komplex **18b** beträgt dieser 2.140 Å. Die gemittelten Fe-N_{Py}⁻ und Fe-N_{Amin}-Bindungslängen liegen bei 2.134 Å und 2.429 Å. In Abbildung 108 ist die perspektivische Ansicht des Komplexbildungs der Verbindung **19** mit dem Co-Liganden dtpyim-ph dargestellt. Pro Komplexbildung liegt ein Lösungsmittelmolekül Diethylether im Kristallgitter vor. Alle Werte weichen nur geringfügig von den Bindungslängen von **18a** und **18b** ab. Dementsprechend befindet sich Verbindung **19** bei 150 K auch im *high-spin*-Zustand. Beispielsweise liegen die Fe-N_{Py}⁻ und Fe-N_{Amin}-Abstände bei 2.120 Å und 2.415 Å. Des Weiteren kann beobachtet werden, dass der Phenylring des Co-Liganden **L2** zum Pyridin-Imidazol-Grundgerüst einen Torsionswinkel von 63.2° aufweist.

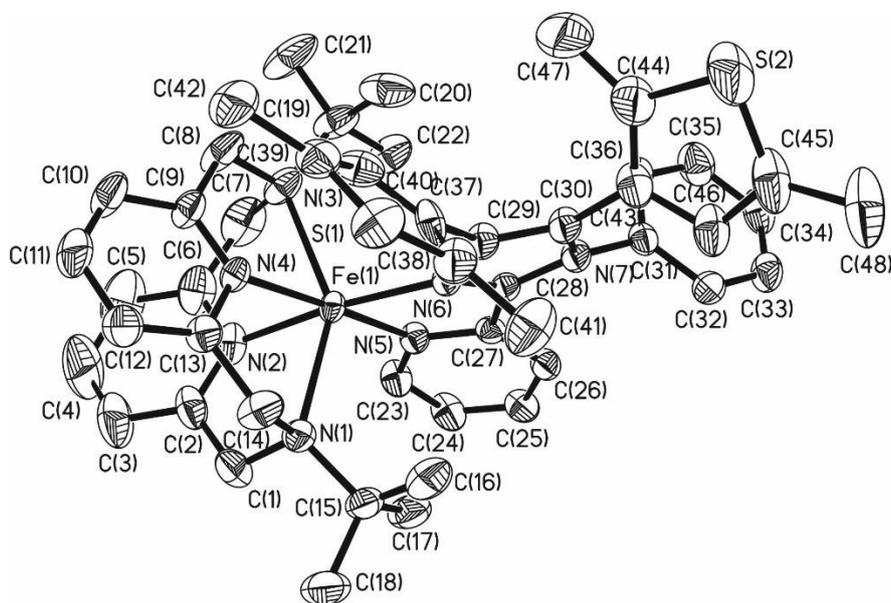


Abbildung 108 Perspektivische Ansicht des Komplexions $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**) bei 150 K.

Einkristalle der L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindung mit dem Co-Liganden dtchim-m **20b** wurden bei 150 K und 293 K röntgenkristallographisch untersucht. Eine perspektivische Ansicht des Komplexions ist in Abbildung 109 zu sehen. Bei hohen Temperaturen liegt die

gemittelte Fe-N_{Amin}-Bindungslänge bei 2.266 Å. Im Gegensatz zu den Verbindungen **18a**, **18b** und **19** können für die Fe-N_{py}-Bindungen Fe-N(2)_{py} und Fe-N(4)_{py} erwähnenswert unterschiedliche Bindungslängen gefunden werden, weshalb hier kein gemittelter Wert angegeben wird. Bei 293 K liegt die Differenz der Werte (2.165 Å für Fe-N(2)_{py} und 2.104 Å für Fe-N(4)_{py}) bei 0.061 Å. Hierbei handelt es sich um charakteristische Werte für HS-Eisen(II)-Komplexe mit dem Liganden L-N₄Me₂.⁶⁷ Die im Vergleich zu den L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen **18a**, **18b** und **19** verkürzten Fe-N_{Amin}-Abstände beruhen auf weniger stark ausgeprägten sterischen Wechselwirkungen der Amins substituenten mit dem Co-Liganden. Die Abstände zwischen den koordinierenden Stickstoffatomen von dtchim-m und dem Eisen(II)-Metallatom weisen auch auf den HS-Zustand hin. Bei der Fe-N_{ch}-Bindung kann ein Wert von 2.233 Å ermittelt werden; die Fe-N_{im}-Bindung liegt bei 2.115 Å. Bei einem Vergleich dieser Werte mit den Ergebnissen aus der Messung bei tieferer Temperatur können Bindungslängenänderungen beobachtet werden, die auf einen Spinzustandswechsel hindeuten. Die Fe-N_{ch}- und Fe-N_{im}-Bindungen verkürzen sich um 0.116 Å und 0.085 Å. Diese für einen vollständigen *Spin Crossover* etwas zu kleinen Änderungen deuten auf einen bei 150 K noch vorliegenden geringen *low-spin*-Anteil hin. Dies steht im Einklang mit den Daten des SQUID-Magnetometers, wo erst bei ungefähr 100 K ausschließlich der *low-spin*-Zustand detektiert wird. Die Fe-N_{py}-Bindungen verkürzen sich um 0.164 Å (N2) und 0.138 Å (N4). Für die beiden Fe-N_{py}-Bindungen wird mit 0.035 Å eine geringere Differenz als bei 293 K festgestellt. Der Fe-N_{Amin}-Abstand weist mit 0.128 Å eine vergleichbare temperaturbedingte Bindungslängenveränderung auf. Auch die Bindungswinkel zeigen bei beiden Messungen Unterschiede. Bei Raumtemperatur liegt besonders entlang der N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Achse eine vergleichsweise größere oktaedrische Verzerrung bei der HS-Komponente vor. Für den N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkel ist eine Abnahme von 155.63° (LS) auf 146.23° (HS) zu beobachten. In äquatorialer Ebene kann auch eine Symmetrierniedrigung anhand der Änderungen des N_{py}-Fe-N_{py}-Winkels ($d = 2.77^\circ$) und des N_{ch}-Fe-N_{im}-Winkels ($d = 2.75^\circ$) festgestellt werden. Im Vergleich zum N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Winkel sind die Unterschiede jedoch deutlich geringer. Bei einem Vergleich der Fe-N-Bindungslängen von Verbindung **20b** mit den strukturellen Daten der anderen in dieser Arbeit beschriebenen Eisen(II)-Komplexe ist auffällig, dass für den Fe-N_{ch}-Abstand mit 2.233 Å ein besonders großer Wert vorliegt. Dieser kann auf das sterisch anspruchsvolle Chinolin-Fragment des Co-Liganden zurückgeführt werden. Dafür spricht, dass eine solch große Bindungslänge bereits bei Komplex **9** mit dem Co-Liganden chim-H

beobachtet wurde. Bei den *high-spin*-Verbindungen **3** bis **7** liegen die Fe-N_{Py}-Abstände hingegen unterhalb von 2.0 Å. In den Komplexen **18a**, **18b** und **19** sind Werte zwischen 2.0 Å und 2.2 Å zu beobachten, wobei hier, im Vergleich zu **3** bis **7**, vermutlich die verlängerten Bindungen aus den Abstoßungen der Thiophenringe mit dem Diazapyridinophanliganden hervorgerufen werden. Die Auswirkungen des Chinolinsystems auf die Fe-N-Bindungslänge zeigt sich auch bei der *low-spin*-Komponente von **20b**. Die Fe-N_{Py}-Bindungslängen der Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-m)](PF₆)₂ (**1**) und [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-ph)](BPh₄)₂ (**2**), mit Werten von 2.061 Å bzw. 1.977 Å, sind wesentlich kürzer als die Fe-N_{Ch}-Bindung bei Komplex **20b** (*d* = 2.117 Å). Hierbei muss jedoch der geringe HS-Anteil bei der gegebenen Temperatur erwähnt werden. Auch für die *low-spin*-Verbindung [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (**8**) wird mit 2.1 Å ein vergleichsweise größerer Wert für den Fe-N_{Ch}-Abstand bestimmt.

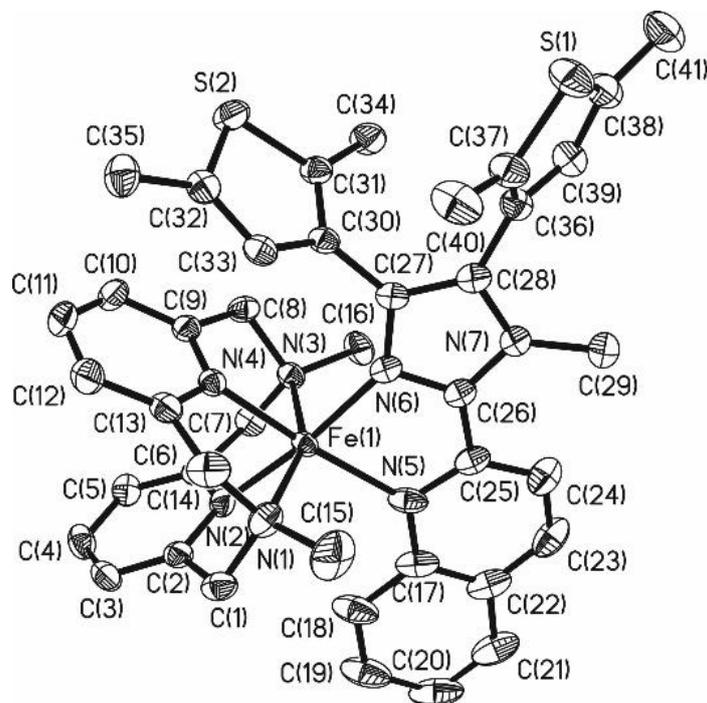


Abbildung 109 Perspektivische Ansicht des Komplexations von [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)]²⁺ (**20b**) bei 150 K.

Anhand der in Tabelle 34 zusammengestellten Bindungswinkeln lässt sich auch die bereits bei den Verbindungen [Fe(L-N₄R')(pyim-R)](X)₂ (**1** bis **7**) beobachtete verzerrte oktaedrische Koordinationsumgebung feststellen. Beispielsweise weicht der Wert des in der axialen Ebene auftretenden N_{Amin}-Fe-N_{Amin}-Bindungswinkels von 146° bei Verbindung **18a** deutlich vom idealen Oktaederwinkel von 180° ab. Das gleiche tritt auch in den äquatorialen Bindungswinkeln auf, wobei für den N_{Py}-Fe-N_{Py}-Winkel ein Wert von 77.23° und für der N_{Py}-

Fe-N_{Im}-Bindungswinkel ein Wert von 76.49° bestimmt werden kann. Bei einer Gegenüberstellung der N_{Amin}-Fe-N_{Amin}- und N_{Py}-Fe-N_{Im}-Bindungswinkel der *high-spin*-Komplexe **18a**, **18b**, **19** und **20b** (293 K) mit denen der Verbindungen **3** bis **7** können keine Unterschiede beobachtet werden, die einem bestimmten Trend folgen. Jedoch zeigen die Werte des N_{Py}-Fe-N_{Py}-Winkels bei den Verbindungen mit den Co-Liganden **L1**, **L2** und **L3** alle kleinere Werte als 78.1°. Bei den HS-Verbindungen **3**, **4**, **5b** und **6a.1** werden sogar Winkel größer als 85° beobachtet. Diese Unterschiede könnten durch sterische Wechselwirkungen der Thiophen-Substituenten mit den Pyridinringen des Makrozyklus in äquatorialer Ebene erklärt werden. Ein vergleichbarer Wert des N_{Py}-Fe-N_{Py}-Winkels zeigt sich ausschließlich bei [Fe(L-N₄^tBu₂)(chim-H)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (**9**). Hier könnte jedoch eine sterische Wechselwirkung des Chinolin-Fragments des Co-Liganden chim-H den kleineren Winkel zur Folge haben.

Tabelle 34 Ausgewählte Bindungswinkel in den Komplexkationen von **18a**, **18b**, **19** und **20b**.

Verbindung	T / K	N _{Py} -Fe-N _{Py} [°]	N _{Amin} -Fe-N _{Amin} [°]	N _{Py} /Ch-Fe-N _{Im} [°]
[Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · 2 MeCN				
18a	150	77.23	146.00	76.49
[Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ · 0.5 MeCN				
18b	150	77.60	147.15	77.71
[Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-ph)](BPh₄)₂ · Et₂O				
19	150	78.02	146.64	77.01
[Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM				
20b	150	80.68	155.63	80.50
	293	77.91	146.23	77.75

Für einen photochemisch induzierten Ringschluss in den Liganden **L1**, **L2** und **L3** in komplexierter Form ist die Stellung der beiden 2,5-Dimethylthiophenringe zueinander von entscheidender Bedeutung. Nur bei einer bestimmten Konformation kann eine elektrocyclische Reaktion gemäß der Woodward-Hoffmann-Regel erfolgen. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, wird keine Ringbildung stattfinden, da eine solche elektrocyclische Reaktion aus dem ersten angeregten Zustand nach einem konrotatorischen Mechanismus verläuft. Bei den hier verwendeten Verbindungen wird durch sterische Wechselwirkungen der zueinander gerichteten Methylgruppen der beiden Thiophenringe die gewünschte Konformation begünstigt. In den Kristallstrukturen der Verbindungen **18a**, **18b**, **19** und **20b**

kann dies beobachtet werden. Um dies zu quantifizieren wurden die Torsionswinkel α (Im-Th) bestimmt, welche beschreiben inwiefern die photochemisch aktiven Substituenten (Th1 und Th2) aus der Ebene des Imidazol-Rings (Im) herausgedreht sind. Alle Winkel sind in Tabelle 35 aufgelistet. Hierbei liegen die Werte zwischen 54.9° und 76°, wobei ein Winkel von 90° eine orthogonale Ausrichtung des Thiophen- gegenüber dem Imidazolrings bedeuten würde. Aus der Differenz der beiden Torsionswinkel α (Im-Th1) und α (Im-Th2) kann für Komplex **20b** mit einem Wert von 13.7° (150 K) die größte Abweichung von einer parallelen Ausrichtung festgestellt werden. Bei höheren Temperaturen beträgt diese nur noch 12.6°, ist jedoch immer noch größer als die der Komplexe mit L-N₄^tBu₂. Die kleinsten Unterschiede in den Torsionswinkeln liegt in Verbindung **18b** vor, wo lediglich eine Abweichung von 5.9° zu beobachten ist und bei Komplex **19** ($\Delta = 6.9^\circ$). In der dritten L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen **18a** wird mit $\Delta = 10.1^\circ$ eine, im Vergleich zu **18b** und **19**, größerer Differenz festgestellt. In allen Verbindungen stehen die Thiophenringe, unabhängig von den Torsionswinkeln, in der für den angestrebten Ringschluss günstigen Konformation.

Tabelle 35 Torsionswinkel α zwischen Imidazolring und Thiophenring 1 bzw. 2 in den Co-Liganden der Verbindungen **18a**, **18b**, **19** und **20b**.

Verbindung	T / K	α (Im-Th1)	α (Im-Th2)	Δ II
18a	150	66.1°	76.0°	10.1°
18b	150	60.8°	54.9°	5.9°
19	150	63.1°	74.0°	6.9°
20b	150	73.2°	59.5°	13.7°
20b	293	73.3°	60.7°	12.6°

Wie bereits zu Beginn dieses Abschnitts beschrieben wurde, zeigen die strukturellen Daten von [Fe(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ (**17**), dass ein Thiophenring an zwei unterschiedlichen Positionen im Kristallgitter auftritt. Somit würden zwei mögliche Konformationen der beiden Thiophenringe vorliegen. Aufgrund der schlechten Kristallqualität kann diese Hypothese jedoch nicht bewiesen werden und ist daher für Komplex **17** nur spekulativ. Da ein solches Phänomen von *Khusniyarov et al*, anhand der Verbindung [Fe(H₂B-(pz)₂)₂phen*], bereits mittels Röntgenstrukturanalyse bewiesen wurde, ist es wahrscheinlich, dass die Fehlordnung in Komplex **17** auf zwei Konformere zurückzuführen ist. Die Abkürzung phen* steht für einen mit zwei 2,5-Dimethylthiophenringen funktionalisierten 1,10-Phenanthrolinliganden. Bei dem Komplex [Fe(H₂B-(pz)₂)₂phen*] wurde mittels Röntgenstrukturanalyse ein Verhältnis der beiden Konformationen von ungefähr 70 % zu 30 % beobachtet.⁷ Da die

Thiophensubstituenten in der Verbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}-(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ in der Komplexperipherie zu verorten sind, treten hier keine signifikanten sterischen Wechselwirkungen mit den Liganden pz auf. Auch in $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Komplexen sind Wechselwirkungen mit dem Diazapyridinophanliganden, besonders im Vergleich zu Verbindungen mit dem Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$, weniger stark zu erwarten. Aus dieser Gegenüberstellung kann spekuliert werden, dass die voluminöseren *tert*-Butyl-Gruppen den Thiophenringen weniger Möglichkeiten geben sich im Kristallgitter anzuordnen und somit das Vorliegen von lediglich einer Konformation begünstigen.

3.3.2 Magnetische Untersuchungen

3.3.2.1 Magnetische Eigenschaften im Feststoff

Die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})(\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**18a**), $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{dtpyim-m}](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**18b**), $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})(\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**19**), $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2$ (**20a**) und $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**) wurden mit einem SQUID-Magnetometer auf ihre magnetischen Feststoffeigenschaften untersucht. Die $\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplexe **18a**, **18b** und **19** liegen alle im gemessenen Temperaturbereich (2 K bis 300 K) im *high-spin*-Zustand ($S = 2$) vor (vgl. Abbildung 110). Dies belegen die $\chi_M T$ -Werte von $4.40 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für **18a** und **19**. Bei **18b** ist mit $3.70 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ein deutlich niedrigerer Wert zu beobachten. Hierbei könnte es sich entweder um eine Verunreinigung in der Probe handeln oder um eine nicht verstandene Eigenschaft der Verbindung. Wie in den HS-Eisen(II)-Komplexen **3** bis **7** und **9** zeigt sich bei tiefen Temperaturen bei allen drei Messungen eine Nullfeldaufspaltung.

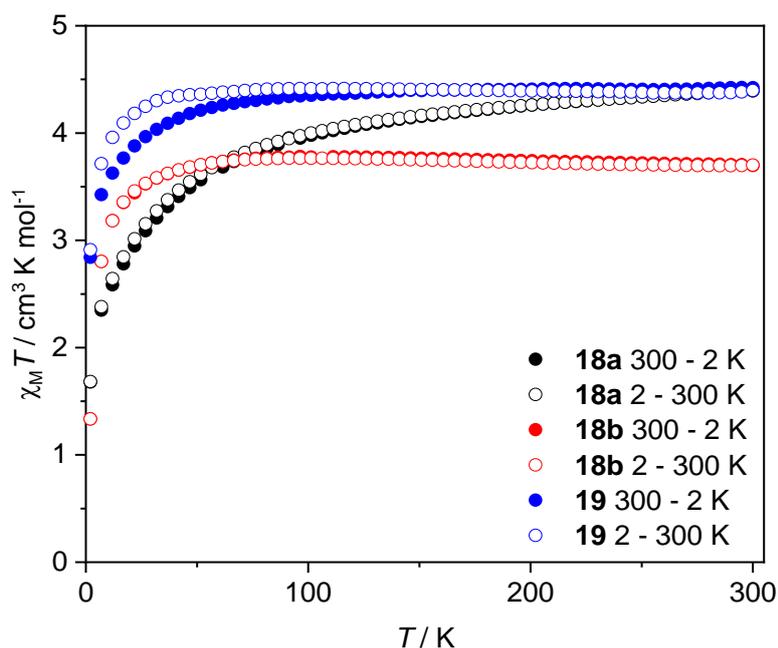


Abbildung 110 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})(\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**18a**; schwarz), $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**18b**; rot) und $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})(\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**19**; blau).

In Abbildung 111 sind die $\chi_M T$ vs. T -Kurven von **20a** und **20b** dargestellt. Beide Komplexe zeigen im gemessenen Temperaturbereich einen LS-HS-Übergang. Zwischen 2 K und 250 K kann für Verbindung **20a** der LS-Zustand ($S = 0$) bestimmt werden. Bei höheren Temperaturen

ist ein Anwachsen des $\chi_M T$ -Wertes zu beobachten. Bei der höchsten gemessenen Temperatur (400 K) liegt der $\chi_M T$ -Wert bei $2.55 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Unter Annahme eines $\chi_M T$ -Wertes von $3.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für HS-Eisen(II)-Komplexe mit dem Liganden L-N₄Me₂ liegt **20a** zu 67 % im HS-Zustand vor. Bei dem Vergleich der magnetischen Daten von **20a** mit **20b** wird ersichtlich, dass **20b** zwischen 50 K und 330 K einen quantitativen, reversiblen *Spin Crossover* zeigt. Die Übergangstemperatur beträgt 170 K. Bei 330 K ist nur noch ein minimaler Anstieg von $\chi_M T$ zu beobachten.

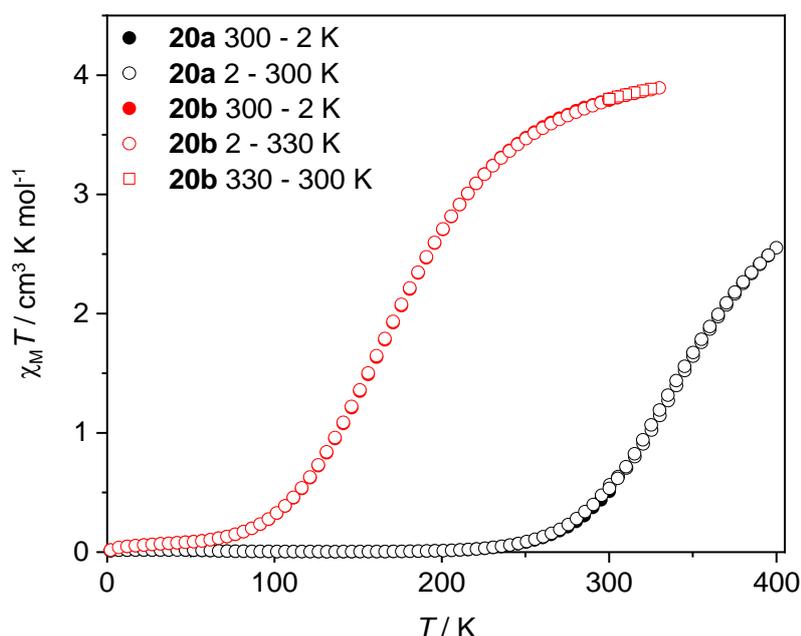


Abbildung 111 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**20a**; schwarz) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**; rot) bei 0.5 T.

Bei Erhöhung der Temperatur über 330 K und anschließender Temperaturniedrigung werden Unstimmigkeiten in der magnetischen Suszeptibilität beobachtet (vgl. Abbildung 112). Dies kann auf das Entweichen der Lösungsmittelmoleküle aus dem Kristallgitter zurückgeführt werden. Dazu wurde die Probe über einen Zeitraum von zwei Stunden bei Temperaturen über dem Siedepunkt von Dichlormethan im Vakuum gelagert und anschließend erneut untersucht. Generell ist eine Verschiebung des *Spin Crossovers* zu tieferen Temperaturen zu beobachten. Beispielsweise beträgt der $\chi_M T$ -Wert in der ersten Messung (rot) bei 200 K $2.71 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Nach zwei Stunden oberhalb von 330 K wird hingegen mit $3.29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ein um $0.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ größerer Wert festgestellt. Je tiefer die Temperatur, umso größer wird die Diskrepanz zwischen den Messreihen. Des Weiteren wirkt sich der Lösungsmittelverlust auf

die Vollständigkeit des SCO-Verhaltens aus. Aufgrund der bei 70 K vorliegenden Energiebarriere ist in der zweiten Messung (grün) der niedrigste $\chi_M T$ -Wert $0.75 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Daraus kann ein restlicher LS-Anteil von ungefähr 20 % ermittelt werden. Die Übergangstemperatur des *Spin Crossovers* verschiebt sich von 170 K auf ungefähr 125 K.

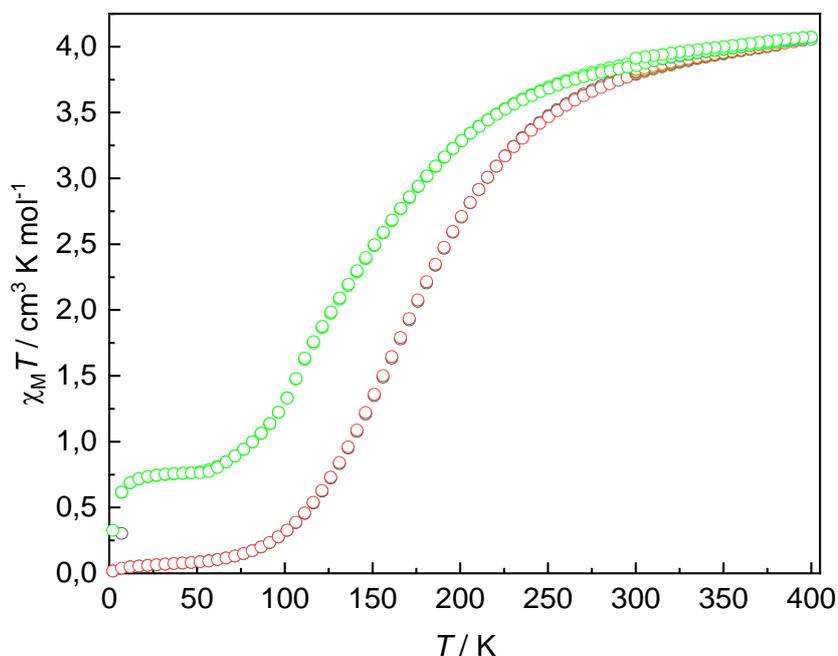


Abbildung 112 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**; rot) und nach 2 h oberhalb von 330 K (grün).

Bei einer Gegenüberstellung der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **18** bis **20** mit denen der Komplexe ohne Thiophen-Gruppen **1** bis **9** (vgl. Abschnitt 3.1.2.1) ist bei erstgenannten eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands feststellbar. Wohingegen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (**5a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{PF}_6)_2$ (**5b**) SCO-Verhalten aufweisen, ist dies bei den HS-Eisen(II)-Verbindungen **18a**, **18b** und **19** im kompletten Temperaturbereich nicht der Fall (vgl. Abbildung 115). Die Thiophenringe bewirken somit eine geringere Ligandenfeldstärke der Co-Liganden **L1** und **L2** gegenüber pyim-m und pyim-ph. Dieser Einfluss kann auch bei den Verbindungen mit dem Chinolin-Imidazol-System beobachtet werden. $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) befindet sich unterhalb von 300 K ausschließlich im LS-Zustand, erst bei höheren Temperaturen ist anhand des Anstiegs des $\chi_M T$ -Wertes ein *Spin Crossover*-Prozess zu beobachten. Bei dieser Temperatur liegt **20b** schon fast vollständig im HS-Zustand vor. Bei einem Vergleich von Komplex **8** mit Verbindung **20a** ist der Unterschied zwar deutlich geringer, aber dennoch

vorhanden. Des Weiteren zeigt sich eine Begünstigung des HS-Zustands bei den Verbindungen **20a** und **20b** im Vergleich zu $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})(\text{PF}_6)_2$ (**17**). Hierbei kann vorweggenommen werden, dass Verbindung **17** ausschließlich im *low-spin*-Zustand vorliegt. Dies belegen die Daten der Mößbauerspektroskopie. Dass Chinolin-Liganden eine geringere Ligandenfeldstärke zeigen, war bereits bei den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})(\text{PF}_6)_2$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})(\text{BPh}_4)_2$ (**8**) feststellbar.

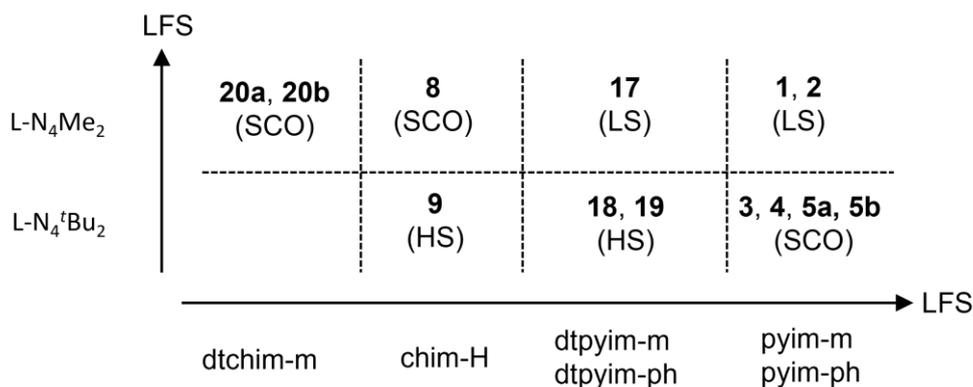


Abbildung 113 Vergleich der anhand der Eisen(II)-Verbindungen 1 bis 5, 8, 9 und 17 bis 20 abgeleiteten Ligandenfeldstärken (LFS) der Co-Liganden und Diazapyridinophanliganden.

Anhand der magnetischen Eigenschaften der L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen **1** bis **5**, **8**, **9** und **17** bis **20** können abschließend die Co-Liganden nach ihrer Ligandenfeldstärke geordnet werden (vgl. Abbildung 113). Besonders über die *low-spin*-Verbindungen **20a**, **20b**, **17**, **8** und **1** können die Unterschiede in den Ligandenfeldstärken erkannt werden. Ausschließlich bei den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2$ (**20a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})(\text{BPh}_4)_2$ (**8**) wird SCO-Verhalten beobachtet. Liganden mit einem Chinolinsystem sind daher schwächer als Liganden mit einem Pyridinring. Bei einem Vergleich von **20a** und **8** zeigt sich weiterhin, dass auch die Thiophenringe die Ligandenfeldstärke schwächen. Verglichen zum Chinolinsystem ist diese Schwächung jedoch etwas geringer. Dies wird deutlich bei einem Vergleich der Verbindungen **17** und **8**. Wohingegen bei **8** *Spin Crossover*-Verhalten beobachtet werden kann, ist **17** ein reiner LS-Komplex. Daher kann der Ligand chim-H zwischen dtchim-m und dtpyim-m eingeordnet werden. Da die Komplexe **1** und **2** mit den zweizähligen Liganden pyim-m und pyim-ph, wie Verbindung **17**, im *low-spin*-Zustand vorliegen (vgl. Abschnitt 3.3.3.1), ist eine Abschätzung der LFS von pyim-m und pyim-ph mit dtpyim-m mit Hilfe dieser Komplexe nicht möglich. Aus einem Vergleich der L-N₄^tBu₂ enthaltenden SCO Verbindungen **3**

bis **5** mit den reinen HS-Eisen(II)-Verbindungen **18** und **19** zeigt sich jedoch die kleinere Ligandenfeldstärke der Liganden mit Thiophenringen dtpyim-m (**L1**) bzw. dtpyim-ph (**L2**) gegenüber pyim-m bzw. pyim-ph. Ähnliches Verhalten ist auch bei den Liganden dtchim-m (**L3**) und chim-H zu beobachten. Die Liganden **L1** bzw. **L2** können daher zwischen chim-H und pyim-R (R = Me, Ph) eingeordnet werden. Die Co-Liganden pyim-m und pyim-ph sind demnach die Liganden mit der größten Ligandenfeldstärke.

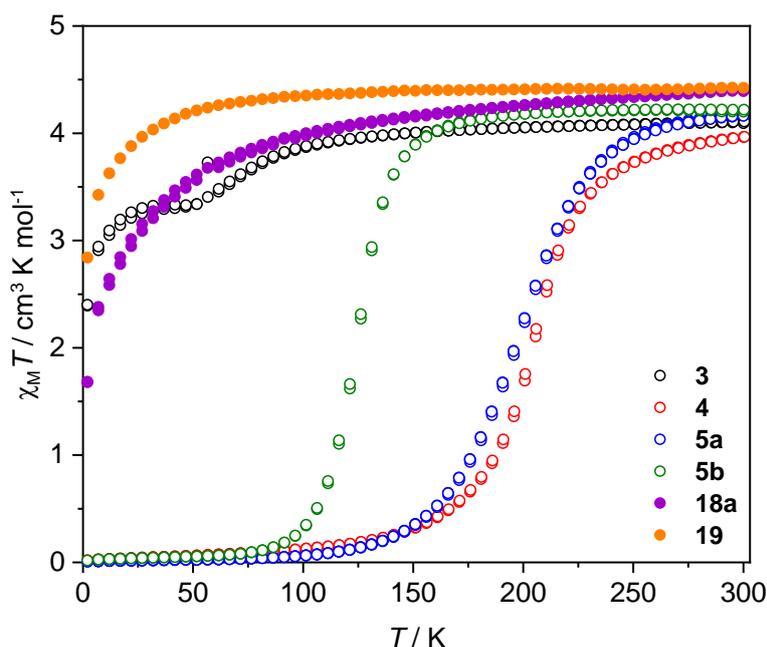


Abbildung 114 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Eisen(II)-Verbindungen **3**, **4**, **5a**, **5b**, **18a** und **19**.

Auf eine Diskussion der Ligandenfeldstärken von pyim-H und dessen Derivaten pyim-R (R = Me, Ph, Ph-OMe, Ph-NO₂) wird verzichtet, da bei den magnetischen Suszeptibilitätsuntersuchungen der Komplexe **3** bis **7** keine Reihenfolge erstellt werden konnte, die ausschließlich auf Substituenteneffekte zurückzuführen ist. Die dennoch beobachteten Unterschiede beruhen vermutlich auf Packungseffekten. Auch bei einem Vergleich der Liganden **L1** mit **L2** und pyim-m mit pyim-ph zeigen sich keine Unterschiede. Daher wurden sie mit gleicher Ligandenfeldstärke eingeordnet. Neben der Ligandenfeldstärke der Co-Liganden kann anhand der Übersicht in Abbildung 113 auch der Einfluss des makrozyklischen Liganden auf den Spinzustand beobachtet werden. Sowohl bei einem Vergleich von **8** (SCO) mit **9** (HS) als auch von **17** (LS) mit **18** bzw. **19** (HS) zeigt sich die größere

Ligandenfeldstärke von $L-N_4Me_2$ gegenüber $L-N_4^tBu_2$. Das gleiche gilt auch bei einer Gegenüberstellung von **1** bzw. **2** (LS) mit den SCO-Verbindungen **3**, **4**, **5a** und **5b**.

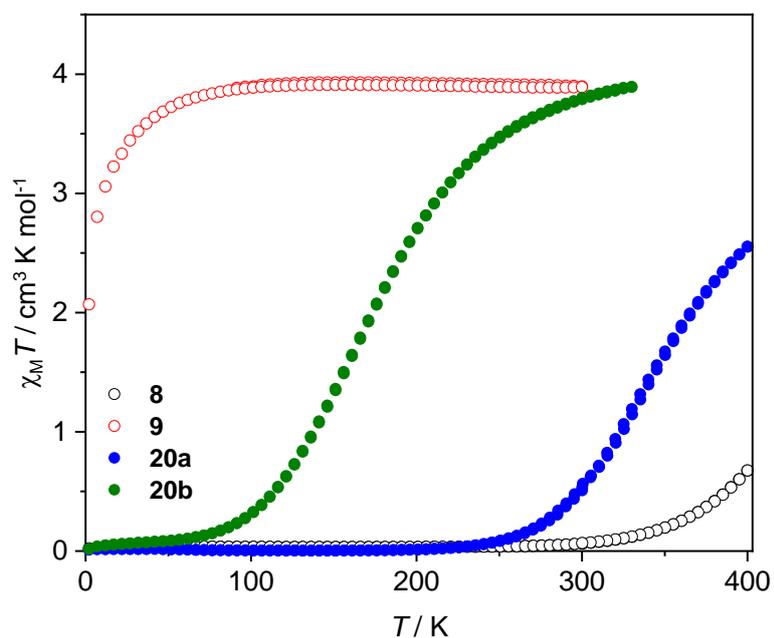


Abbildung 115 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Eisen(II)-Verbindungen **8**, **9**, **20a** und **20b**.

3.3.2.2 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Mit Hilfe der Evans-NMR-Methode können Aussagen über die magnetischen Eigenschaften der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**), $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**) und $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) in Lösung getroffen werden. In Tabelle 36 sind die Werte des effektiven, magnetischen Moments μ_{eff} und des Produktes der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur $\chi_{\text{M}}T$ bei Raumtemperatur von jeder Substanz aufgelistet.

Tabelle 36 Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und $\chi_{\text{M}}T$ der Komplexe **18 bis **20** in Lösung bei RT.**

Komplex	$\mu_{\text{eff}} / \mu_{\text{B}}$	$\chi_{\text{M}}T$ [$\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$]	LM
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (18)	5.32	3.56	CD_3CN
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (19)	5.36	3.61	DMSO-d^6
$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (20)	5.05	3.21	DCM-d^2

Es zeigt sich anhand der für HS-Eisen(II)-Komplexe typischen $\chi_{\text{M}}T$ -Werte von $3.56 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ im Fall von **18** und $3.61 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ von **19**, dass beide Komplexe in Lösung im HS-Zustand vorliegen. Die Messung von **18** wurde in CD_3CN durchgeführt. Aufgrund der geringen Löslichkeit in CD_3CN fand für die Verbindung **19** DMSO-d^6 als Lösungsmittel Verwendung.

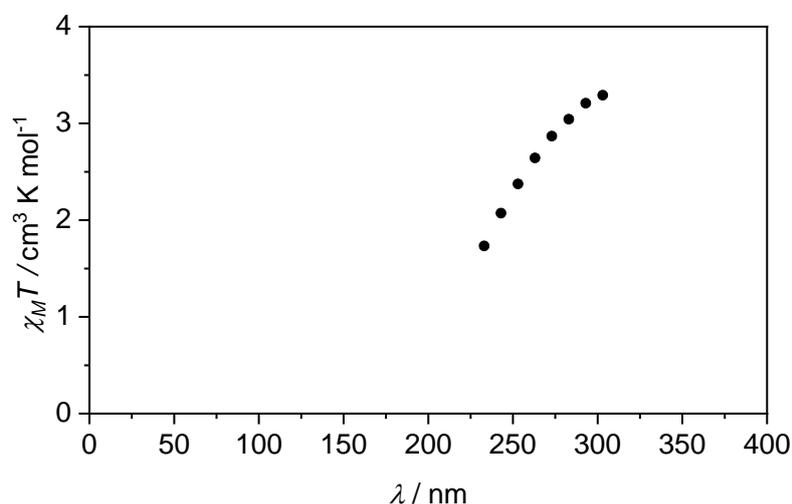


Abbildung 116 Temperaturabhängigkeit von $\chi_{\text{M}}T$ des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ in DCM-d^2 .

Für **20** konnte bei Raumtemperatur in DCM-d^2 ein $\chi_{\text{M}}T$ -Wert von $3.21 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ ermittelt werden. Im Vergleich zu den Verbindungen **18** und **19** ist eine Abweichung des $\chi_{\text{M}}T$ -Werts von dem Wert eines reinen HS-Eisen(II)-Komplexes zu beobachten. Der etwas niedrigere $\chi_{\text{M}}T$ -Wert deutet auf einen geringen LS-Anteil hin. Um diese Beobachtung auf *Spin Crossover*-Verhalten

zurückführen zu können, wurde Verbindung **20** auch temperaturabhängig untersucht. Bei Messungen in DCM-d² zeigen sich zwischen 233 K und 303 K Veränderungen im Produkt aus der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur $\chi_M T$. Bei Erhöhung der Temperatur ist ein Anstieg von $\chi_M T = 1.73 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf $\chi_M T = 3.29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ zu beobachten. Im kompletten, gemessenen Temperaturbereich liegt somit ein LS/HS-Gemisch vor. Bei einem Vergleich der magnetischen Eigenschaften in Lösung und im Feststoff zeigt sich, dass das Komplekation **20** in Lösung gegenüber einer Feststoffprobe der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**20a**) den *high-spin*-Zustand favorisiert. Auch bei den SCO-Komplexen **4**, **5a**, **5b** und **8** konnte bereits beobachtet und erklärt werden, dass eine generelle Stabilisierung des *high-spin*-Zustands erfolgt, wenn eine Substanz vom Feststoff in den gelösten Zustand überführt. Die magnetischen Eigenschaften der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**) im Feststoff stehen jedoch nicht damit im Einklang.

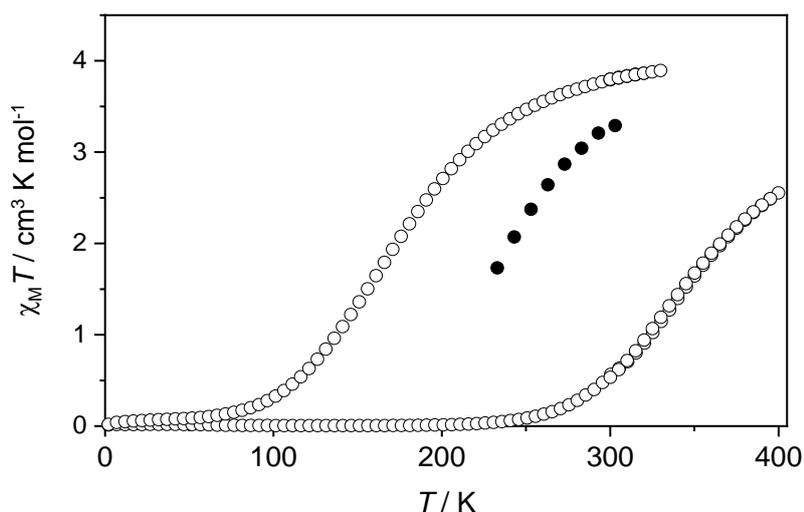


Abbildung 117 Vergleich der Temperaturabhängigkeiten von $\chi_M T$ der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**20a**; ○) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**; ○) mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ in DCM-d² (**20**; ●).

Wie in Abbildung 117 ersichtlich liegt bereits bei 233 K in Lösung zu gleichen Anteilen der HS- und LS-Zustand vor. Im Feststoff jedoch befindet sich **20b** noch größtenteils im *high-spin*-Zustand ($\chi_M T = 3.31 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Es handelt sich hierbei um eine Anomalie, die nur bei **20b** und nicht bei den übrigen in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen beobachtet wird. Dies kann vermutlich auf starke Packungseffekte zurückgeführt werden. Bei einem Vergleich der temperaturabhängigen Untersuchungen in Feststoff und in Lösung ist des Weiteren auffällig, dass sowohl bei **20a** als auch bei **20b** ein graduelleres SCO-Verhalten festgestellt wird als in

der NMR-Evans-Messung. Generell ist bekannt, dass aus der stärkeren Kommunikation der einzelnen Metallzentren im Feststoff ein weniger gradueller *Spin Crossover* resultiert. Im Gegensatz zu den Messungen im Feststoff, ist der Verlauf von χ_{MT} hingegen nicht ungewöhnlich. Bei einem Vergleich mit anderen NMR-Evans-Messungen aus der Literatur und der Arbeitsgruppe *Krüger* kann dies belegt werden.⁸²

Anhand der scharfen Signale im typischen Bereich von diamagnetischen Substanzen im ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**17**) zeigt sich, dass dieser Komplex in Lösung überwiegend, wenn nicht sogar gänzlich, im *low-spin*-Zustand vorliegt. Daher wurde hier auf eine Untersuchung mit der Evans-NMR-Methode verzichtet.

3.3.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.3.3.1 Mößbauer-Spektroskopie

Von kristallinen Proben der Eisen(II)-Verbindungen mit photochemisch schaltbaren Liganden **17** bis **20** wurden Mößbauerspektren bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommen. Die aus den Dublettsignalen ermittelten Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen sind in Tabelle 37 aufgelistet. In Abbildung 118 sind die Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**17**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**18a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**19**) zu sehen.

Tabelle 37 Isomerieverschiebungen δ und Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q der Verbindungen **17** bis **20**.

Verbindung	T / K	$\delta / \text{mm s}^{-1}$	$\Delta E_Q / \text{mm s}^{-1}$
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (17)	293	0.35	0.53
	70	0.42	0.53
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (18a)	293	0.92	1.91
	90	1.12	2.12
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19)	293	1.03	1.89
	90	1.05	2.18
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (20a)	293	0.41	0.73
	80	0.48	0.50

Anhand der aus dem Dublettsignal ermittelten Isomerieverschiebung δ von 0.42 mm s^{-1} und der Quadrupolaufspaltung ΔE_Q von 0.53 mm s^{-1} kann Komplex **17** bei 70 K der *low-spin*-Zustand zugeordnet werden. Dies gilt auch bei 293 K, was durch $\delta = 0.41 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mm s}^{-1}$ belegt werden kann. Bei Verbindung **18a** liegen die Isomerieverschiebungen $\delta = 0.92 \text{ mm s}^{-1}$ (293 K) und $\delta = 1.12 \text{ mm s}^{-1}$ (90 K) im typischen Bereich von HS-Eisen(II)-Komplexen mit einem Diazapyridinophanliganden. Die Quadrupolaufspaltung ΔE_Q weist bei 293 K einen Wert von 1.91 mm s^{-1} und bei 90 K einen Wert von 2.12 mm s^{-1} auf. Auch diese Werte stehen mit den Quadrupolaufspaltungen $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltender HS-Eisen(II)-Komplexe im Einklang. Wie im Abschnitt über die mößbauerspektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **1** bis **9** bereits erläutert wurde, sollte bei Verbindungen mit dem Liganden $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ für die Bestimmung des Spinzustands eher die Isomerieverschiebung und nicht die Quadrupolaufspaltung herangezogen werden. Auch Verbindung **19** befindet sich im gemessenen Temperaturbereich im *high-spin*-Zustand, was an den in Tabelle 37 aufgelisteten Werten gezeigt werden kann.

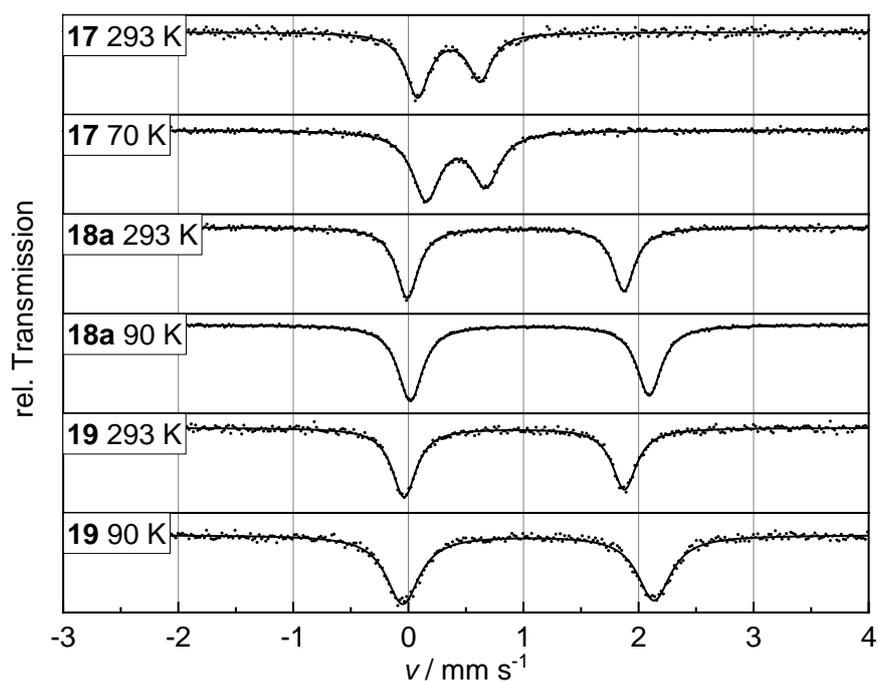


Abbildung 118 Mößbauer-Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (17), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (18a) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (19).

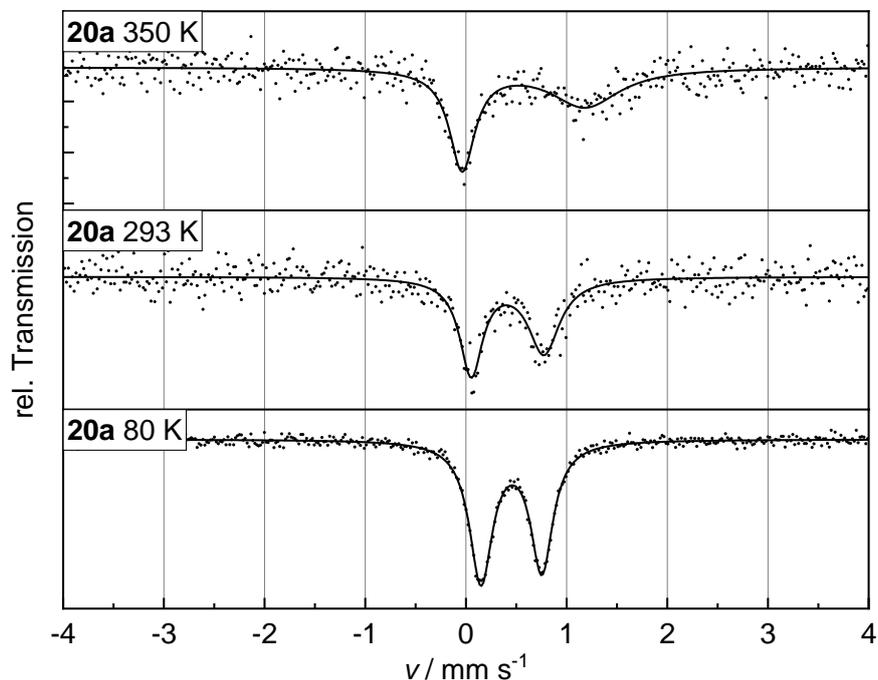


Abbildung 119 Temperaturabhängige Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (20a).

Die Verbindung **20a** mit Chinolin-Imidazol als Co-Ligand zeigt, nach den magnetischen Suszeptibilitätsmessungen im Feststoff, SCO-Verhalten. Dies wurde auch anhand der Mößbauerspektroskopie überprüft. Die Spektren dazu sind in Abbildung 119 dargestellt. Die lösungsmittelfreie Verbindung **20a** befindet sich bei 293 K im *low-spin*-Zustand ($\delta = 0.41 \text{ mm s}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.73 \text{ mm s}^{-1}$). Bei höheren Temperaturen ist eine Verbreiterung der Quadrupolaufspaltung des Dublettsignals zu beobachten, was auf das Auftreten der *high-spin*-Komponente hinweist. Es können jedoch keine separaten Signale für die *high-spin*- und die *low-spin*-Komponente detektiert werden. Dies resultiert eventuell aus dynamischen Relaxationseffekten, die darauf beruhen, dass der *Spin Crossover* bei der vorliegenden Temperatur schneller erfolgt als die Messmethode es erlaubt.

Die Daten der Mößbauerspektroskopie unterstützen die aus der Röntgenstrukturanalyse und SQUID-Magnetometrie gewonnenen Erkenntnisse über die Spinzustände der Eisen(II)-Verbindungen **1** bis **9** und **17** bis **20a**. Somit können auch die daraus abgeleiteten Ligandenfeldstärken der makrozyklischen Liganden und Co-Liganden bestätigt werden.

3.3.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Von den Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**17**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) wurden UV/VIS-Spektren aufgenommen. Die Messungen wurden teilweise in Acetonitril durchgeführt. Zur Bestimmung der d-d-Übergänge wurden **18** und **19**, bedingt durch die schlechte Löslichkeit in Acetonitril, in Dimethylformamid gelöst. Wie anhand der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **20a** und **20b** festgestellt wurde, ist sowohl in Acetonitril, Methanol als auch DMF die Komplexbildung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ nicht zu beobachten. Stattdessen wird der Co-Ligand dtchim-m durch zwei Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht. Daher wurde für die Evans-NMR-Untersuchungen die Probensubstanz in dem nicht koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan gelöst. Eine Übersicht der somit erhaltenen Banden ist in Tabelle 38 aufgelistet.

Tabelle 38 UV/VIS-Daten der Komplexe 17 bis 20.

Komplex	$\lambda_{\text{Max}} (\epsilon_M) / [\text{nm}] ([\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$	LM
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (17)	1110 (2.62), 495 (6840), 459 (sh, 5550), 430 (4410), 329 (15500), 248 (19900)	MeCN
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (18)	321 (23300) 1376 (4.17), 754 (7.80)	DMF
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (19)	315 (17300) 1368 (4.22), 754 (7.83)	DMF
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (20)	557 (898), 365 (25900), 321 (sh, 16700), 279 (32000)	DCM

Aus dem UV/VIS-Spektrum von Verbindung **17** in Abbildung 120 zeigt sich anhand der drei Banden bei 495 nm ($\epsilon_M = 6840 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 459 nm ($\epsilon_M = 5550 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 430 nm ($\epsilon_M = 4410 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), dass $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ vermutlich im *low-spin*-Zustand vorliegt. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um die für LS-Eisen(II)-Komplexe mit dem makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ typischen MLCT-Banden, die auch in den Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**2**) detektiert wurden. Im Vergleich zu Verbindung **1**, die sich gegenüber **17**, nur durch die 2,5-Dimethylthiophenringe im Co-Liganden unterscheidet, sind für die MLCT-Banden keine auffälligen Veränderungen zu beobachten. Der bei **1** und **2** spekulierte verbotene d-d-Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}$ kann im UV/VIS-Spektrum von **17** ebenfalls beobachtet werden. Dieser vermeintliche, verbotene Übergang wird bei 1110 nm detektiert und weist mit einem Wert von $2.62 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, wie bei **1** und **2**,

einen für verbotene d-d-Übergänge zu hohen Extinktionskoeffizienten auf. Bei der folgenden Diskussion wird davon ausgegangen, dass es sich tatsächlich um einen d-d-Übergang handelt. Im Gegensatz zu den MLCT-Banden kann für die Bande bei 1110 nm, im Vergleich zu Komplex **1**, eine deutlichere Veränderung festgestellt werden. Aus der Verschiebung zu kleineren Energien um 523 cm^{-1} lässt sich für dtpyim-m (in Komplex **17**) eine geringere Ligandenfeldstärke im Vergleich zu pyim-m (in Komplex **1**) ermitteln. Dass es sich bei dtpyim-m im Vergleich zu pyim-m, um einen schwächeren Liganden handelt, wurde auch anhand der magnetischen Untersuchungen mit dem SQUID-Magnetometer abgeleitet. Die aus den UV/VIS-spektroskopischen Messungen erhaltenen Resultate stehen demnach, bezogen auf die Ligandenfeldstärken der Co-Liganden, mit den magnetischen Untersuchungen der $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Komplexen im Einklang.

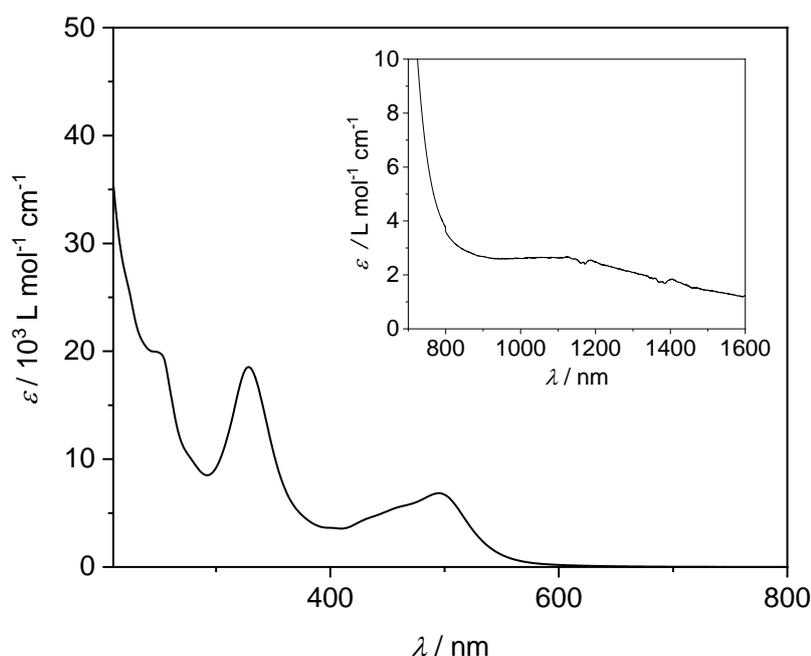


Abbildung 120 UV/VIS-Spektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**17**) in MeCN.

In den Spektren der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplexen **18** und **19**, mit dtpyim-m bzw. dtpyim-ph als Co-Ligand, sind im Bereich zwischen 400 nm und 600 nm keine MLCT-Banden zu beobachten. Diese Komplexe liegen daher mit hoher Wahrscheinlichkeit ausschließlich im HS-Zustand vor, was auch anhand der d-d-Banden bei 1376 nm ($\epsilon_M = 4.17\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 754 nm ($\epsilon_M = 7.80\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von Komplex **18** und 1368 nm ($\epsilon_M = 4.22\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) und 754 nm ($\epsilon_M = 7.83\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) im Spektrum von Komplex **19** belegt werden kann (vgl. Abbildung 121). Aus den Bandenmaxima lässt sich für **18** eine

Energiedifferenz $\Delta E = 5989 \text{ cm}^{-1}$ und aus dem Mittelpunkt der beiden Banden ein Wert für die Ligandenfeldaufspaltung von 10268 cm^{-1} berechnen, was im Bereich bekannter HS-Eisen(II)-Komplexe mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ liegt. Dies gilt auch für Komplex **19**, wo ein Wert von $\Delta E = 5953 \text{ cm}^{-1}$ und eine Ligandenfeldaufspaltung von 10287 cm^{-1} erhalten wird.

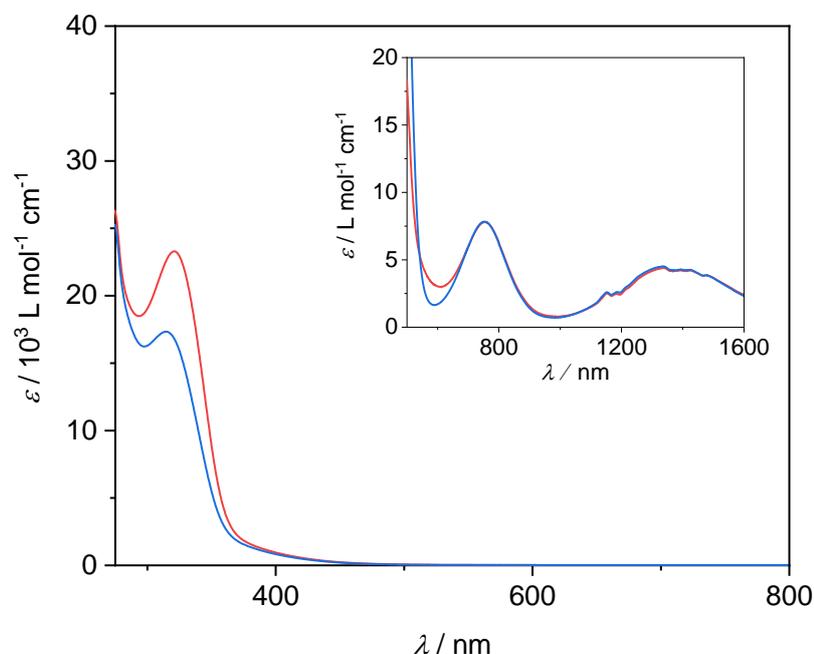


Abbildung 121 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**, rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**) in DMF.

Wie bei den $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Komplexen **1** und **17** wurden sowohl die d-d-Banden der Komplexe **18** mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**4**) und **19** mit $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**5**) verglichen. Die Co-Liganden von **4** und **18** bzw. **5** und **19** unterscheiden sich lediglich durch die zwei 2,5-Dimethylthiophensubstituenten am Imidazolring. Bei den Komplexen mit einem Methylsubstituenten am Imidazolring kann eine Verschiebung zu geringeren Energien um 681 cm^{-1} von Komplex **18** gegenüber Komplex **4** festgestellt werden. Wie bei den Komplexen **1** und **17** handelt es sich bei dtpyim-m somit um den schwächeren Liganden. Dies gilt auch für dtpyim-ph gegenüber pyim-ph, was anhand der Komplexe **19** und **5** gezeigt werden kann. Hierbei liegt eine Verschiebung um 477 cm^{-1} vor. Die Untersuchungen der d-d-Banden der HS-Eisen(II)-Komplexe mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ belegen somit auch die bisher gefundenen Ligandenfeldstärken der Co-Liganden pyim-m, pyim-ph gegenüber dtpyim-m und dtpyim-ph.

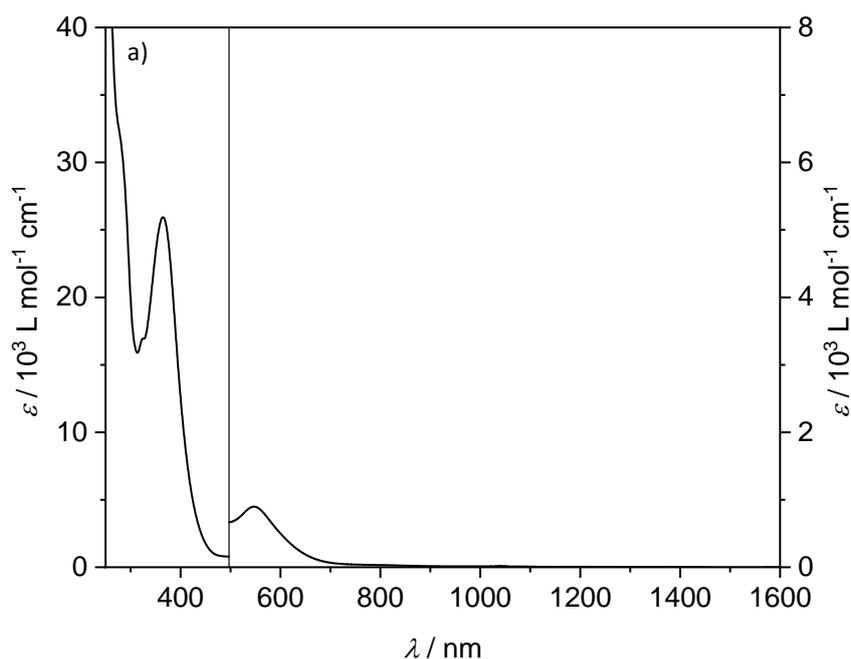


Abbildung 122 UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (20**) in DCM.**

Sowohl in den UV/VIS-Spektren von **17** bis **19** als auch bei dem Komplekxation $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) (vgl. Abbildung 122) sind unterhalb von 400 nm Banden zu beobachten, welche vermutlich CT-Übergängen in den Co-Liganden zugeordnet werden können. Anhand des Vergleichs der UV/VIS-Spektren der Eisen(II)-Komplexe mit Thiophenringen (**17** bis **20**) und den analogen Verbindungen ohne Thiophenringe (**1**, **4**, **5** und **8**) in Abbildung 123 zeigen sich deutliche Unterschiede, die vermutlich auf die Thiophenringe zurückzuführen sind. Generell wird bei den Komplexen **17** bis **20** eine Verschiebung der Banden zu kleineren Wellenzahlen festgestellt. Des Weiteren sind die Extinktionskoeffizienten in den Komplexen mit Thiophenringen, ausgenommen bei Komplex **17**, signifikant größer. Im Spektrum von **17** liegt der wahrscheinlich dem photochemisch aktiven Zentrum zugehörige Übergang bei 329 nm ($\epsilon_M = 15500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In den Verbindungen **18** und **19** wird bei 315 nm ($\epsilon_M = 17300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 321 nm ($\epsilon_M = 23300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dieser Übergang gefunden. Diese Werte stehen mit den UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen der nicht komplexierten Liganden in guter Übereinstimmung (vgl. Abbildung 124.). Auch hier werden jedoch veränderte molare Extinktionskoeffizienten festgestellt. Bei 318 nm kann im Spektrum von dtpyim-m das Bandenmaximum detektiert werden. Für dtpyim-ph liegt der Wert bei 313 nm. Auch bei dem Vergleich von Komplex **20** mit dem freien Ligand dtchim-m zeigt sich

anhand der Werte von 365 nm ($\epsilon_M = 25900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). und 356 nm nur eine minimale Bandenverschiebung zu geringeren Energien.

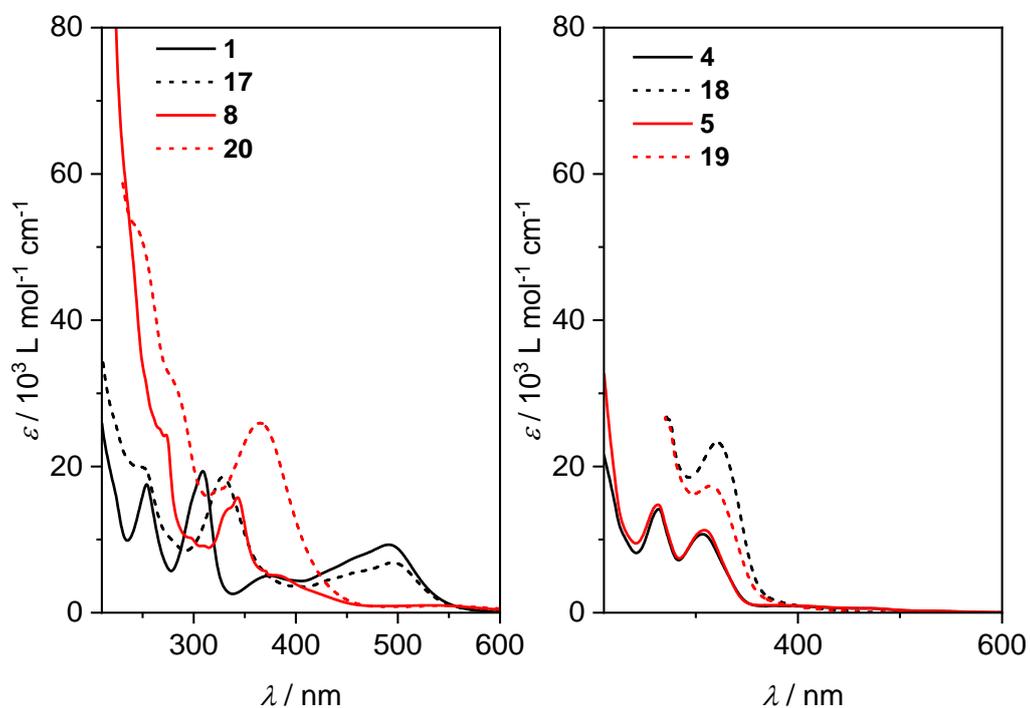


Abbildung 123 Vergleich der UV/VIS-Spektren der Eisen(II)-Komplexe mit Thiophenringen (17 bis 20) und den analogen Verbindungen ohne Thiophenringe (1, 4, 5 und 8).

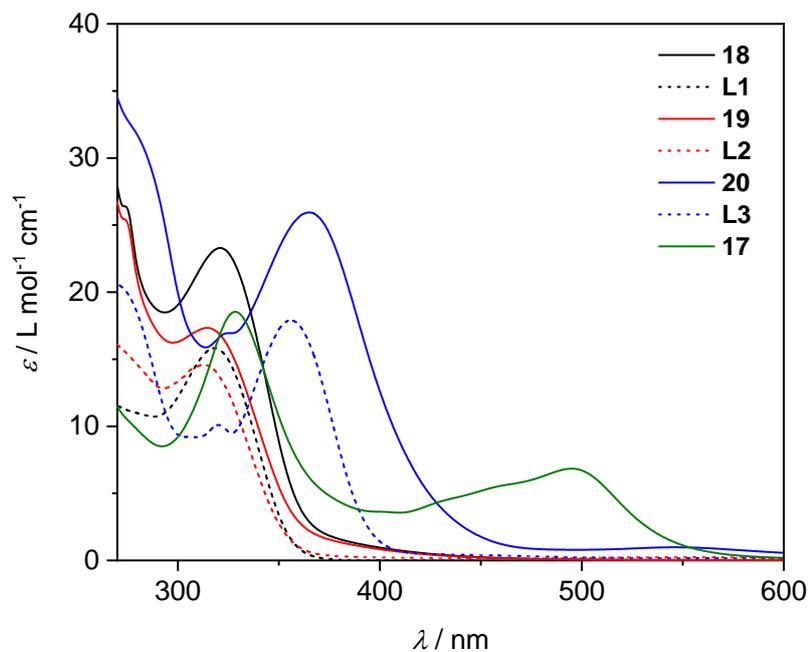


Abbildung 124 Vergleich der UV/VIS-Spektren der Komplexe 18, 19 und 20 mit den Liganden L1 bis L3.

Im Spektrum von Komplex **20** kann im Bereich der für LS-Eisen(II)-Komplexe charakteristischen MLCT-Banden, zwischen 450 nm und 600 nm, eine Bande bei 557 nm detektiert werden (vgl. Abbildung 122). Der molare Extinktionskoeffizient von ungefähr $900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ist im Vergleich zu den reinen *low-spin*-Komplexen **1**, **2** und **17** wesentlich geringer. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass ein LS/HS-Gemisch vorliegt.

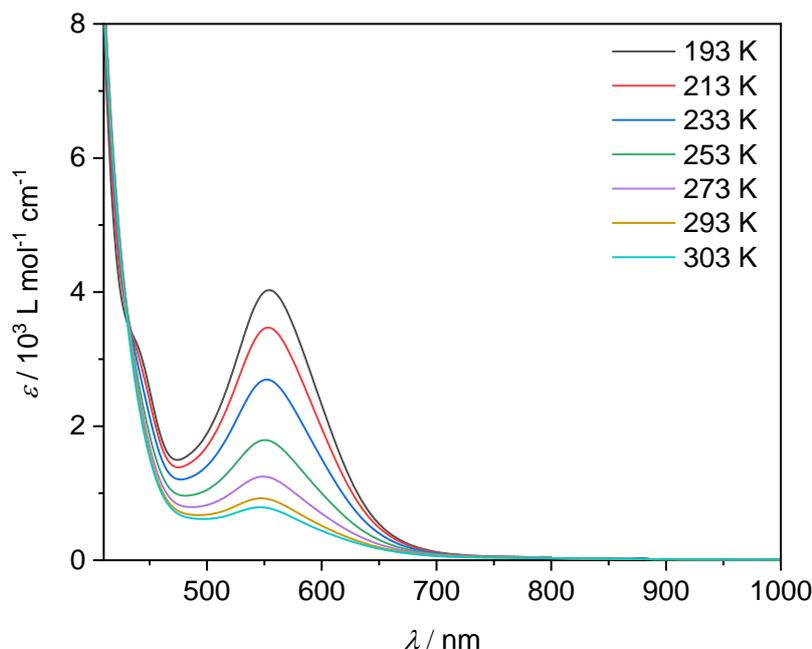


Abbildung 125 Temperaturabhängige UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) in DCM.

Um dies zu überprüfen wurden UV/VIS-Spektren einer in DCM gelösten Probe der Substanz **20** temperaturabhängig aufgenommen. Alle so ermittelten Spektren zwischen 193 K und 303 K sind in Abbildung 125 dargestellt. Bei der niedrigsten Temperatur (193 K) kann ein, im Vergleich zu der Messung bei RT, mit einem Wert von $4029 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ deutlich größerer molarer Extinktionskoeffizient ermittelt werden. Aus den Intensitätsunterschieden der Bandenmaxima bei RT und 193 K kann somit SCO-Verhalten festgestellt werden. Bei 193 K liegt vermutlich immer noch ein LS/HS-Gemisch vor. Bei Temperaturerhöhung wird eine Abnahme der Banden beobachtet, was auf einen stetig zunehmenden Anteil der HS-Komponente zurückzuführen ist. Zwischen den Messungen bei 193 K und 213 K ist eine kleinere Differenz der Bandenmaxima, im Vergleich zu 233 K und 253 K, zu beobachten. Anschließende Temperaturerhöhungen führen wieder zu kleineren Veränderungen von ϵ_M . Die Übergangstemperatur des *Spin Crossovers* sollte demnach zwischen 233 K und 253 K liegen. Zwischen 293 K und 303 K zeigt sich immer noch eine Abnahme des

Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_M = 789 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 303 K). Bei der höchsten gemessenen Temperatur befindet sich Komplex **20** daher noch zu einem geringen Anteil im LS-Zustand. Im Gegensatz zu den Komplexen **17**, **18** und **19** konnten für Komplex **20** in Lösung keine d-d-Banden bestimmt werden, da die dafür notwendige Menge an Substanz nicht in Dichlormethan in Lösung gebracht werden konnte. Mittels Feststoff-UV/VIS-Spektroskopie, wie im folgenden Kapitel beschrieben, war eine Bestimmung jedoch möglich.

3.3.3.3 Feststoff-UV/VIS-Spektroskopie

Von den Verbindungen mit SCO-Eigenschaften $\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2$ (**20a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}]$ (**20b**) wurden temperaturabhängige Feststoff-UV/VIS-Spektren aufgenommen. Aus den magnetischen Daten im Feststoff von **20a** konnte bereits gezeigt werden, dass ab ungefähr $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Übergang in den *high-spin*-Zustand erfolgt. In Tabelle 39 sind die durch einen SCO-Prozess veränderten Banden zwischen 350 nm und 650 nm aufgelistet.

Tabelle 39 Feststoff-UV/VIS-Daten der SCO-Verbindungen 4 bis 6 und 8.

Verbindung	T / [°C]	λ_{Max} / [nm]
$\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2$ (20a)	-150	605, 557 (sh)
	100	605, 556 (sh)
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})(\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}]$ (20b)	-150	605, 554 (sh)
	-50	605, 556 (sh)
	75	605 (sh), 546 (sh)

In den Feststoff-UV/VIS-Spektren in Abbildung 126 sind zwischen $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0 \text{ }^\circ\text{C}$ nur minimale Änderungen der für den *low-spin*-Zustand charakteristische MLCT-Banden zu beobachten. Diese geringen Veränderungen sind sehr wahrscheinlich auf die Messmethode und nicht auf SCO-Verhalten zurückzuführen. Sowohl zwischen den Messungen bei $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ als auch zwischen $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ist eine Abnahme dieser Banden bei 558 nm und 609 nm zu beobachten. Diese Verringerung kann auf den zunehmenden Anteil der HS-Komponente in der Substanz zurückgeführt werden. Unter der Annahme, dass bei tiefen Temperaturen ausschließlich der LS-Zustand vorliegt, würden bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 30 % in den HS-Zustand übergegangen sein. In den magnetischen Feststoffuntersuchungen wurde jedoch ein

deutlich größerer Wert bestimmt. Diese Unstimmigkeiten könnten auf die unterschiedliche Probenvorbereitung zurückgeführt werden. Bei der SQUID-Magnetometrie wurden keine gemörserten Proben untersucht. Besonders bei Verbindung **20b** sollte die Belastbarkeit der Daten in Frage gestellt werden, da bereits bei den SQUID-Untersuchungen festgestellt wurde, dass ein Entweichen der Lösungsmittelmoleküle aus dem Kristallgitter die magnetischen Eigenschaften beeinflusst. Auch mechanisches Zerkleinern der Probensubstanz kann einen solcher Effekt zur Folge haben. In den Spektren von Verbindung **20b** in Abbildung 127 ist zwischen -150 °C und 75 °C eine starke Abnahme der MLCT-Banden zu erkennen. Zwischen 75 °C und 100 °C ist keine Veränderung mehr feststellbar, was mit einem vollständigen Übergang in den *high-spin*-Zustand erklärt werden kann. Die Daten der Feststoff-UV/VIS-Spektroskopie stehen mit der SQUID-Magnetometrie verhältnismäßig gut im Einklang. Im Gegensatz zu UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen in Lösung kann im Feststoff eine d-d-Bande bei 1058 nm detektiert werden. Diese Bande wurde auf temperaturabhängige Veränderungen untersucht. Hierbei müssten während einer Temperaturerhöhung die Zunahme der für HS-Eisen(II)-Komplexe charakteristischen d-d-Banden beobachtet werden, die auf spinerlaubte Übergänge zurückzuführen sind. Gleichzeitig müsste der für LS-Komplexe typische spinverbotene Übergang abnehmen. Zwischen -150 °C und 100 °C wird dies entgegen den Erwartungen jedoch nicht beobachtet. Es kann lediglich eine geringe Abnahme der Bande bei 1058 nm festgestellt werden. Unter der Annahme, dass diese Bande zur LS-Komponente gehört, ist es widersprüchlich, dass bei der größtmöglichen Temperatur, wo hauptsächlich der HS-Zustand vorliegen sollte, die Intensität dieser Bande nur um die Hälfte abgenommen hat. Die erwarteten d-d-Banden der HS-Komponente werden überhaupt nicht beobachtet. Dieser Widerspruch führt dazu, dass die SCO-Eigenschaften von Eisen(II)-Komplexen mit dem Diazapyridinophanliganden wohl mit der hier beschriebenen Methode ausschließlich anhand der Veränderungen der MLCT-Banden abgebildet werden können.

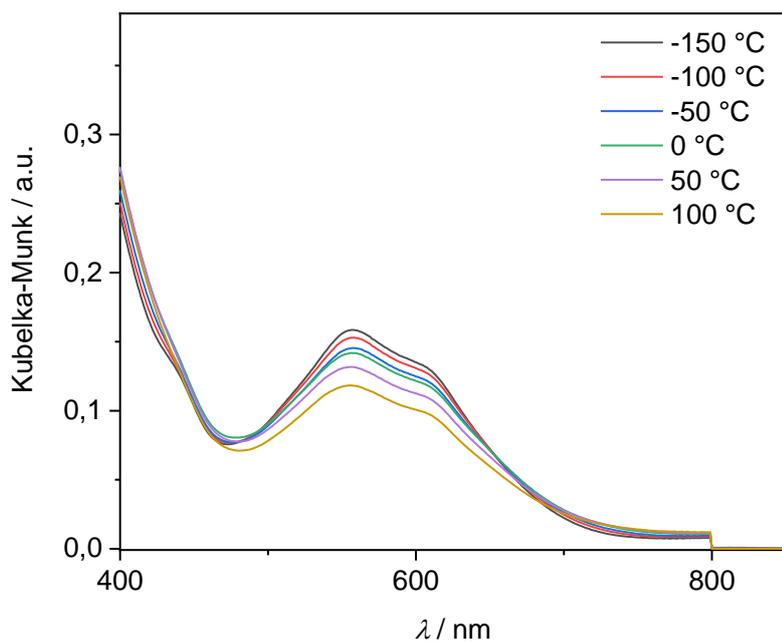


Abbildung 126 Temperaturabhängige Feststoff-UV/VIS-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (20a).

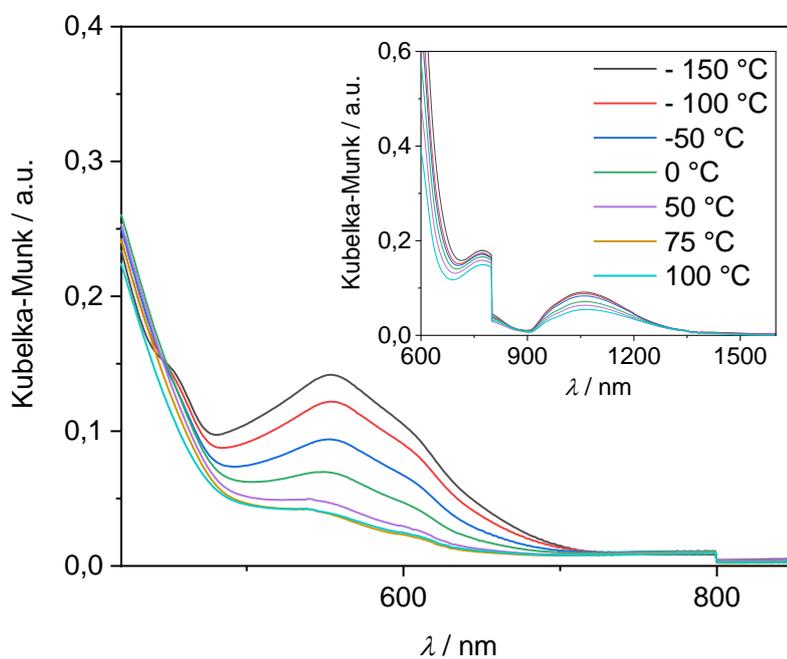


Abbildung 127 Temperaturabhängige Feststoff-UV/VIS-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (20b).

3.3.3.4 NMR-Spektroskopie

Von den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**17**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Die Komplexe **18** und **19** liegen in Lösung im *high-spin*-Zustand vor und zeigen daher ausschließlich durch den Paramagnetismus verbreiterte Signale. Nur das Gegenion Tetraphenylborat ist in den Spektren nachweisbar.

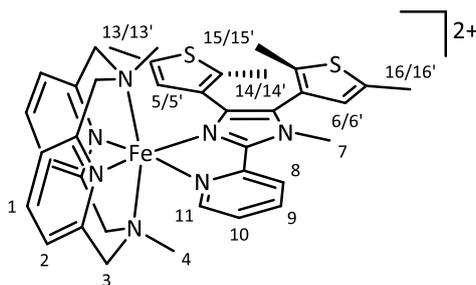


Abbildung 128 Strukturelle Darstellung des Komplexations von 17 mit den zur Auswertung des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums verwendeten Nummerierung.

Das von dem diamagnetischen LS-Eisen(II)-Komplex **17** in CD_3CN bei 600 MHz gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist in Abbildung 129 zu sehen. Zwischen 6.00 und 7.00 ppm befinden sich die Signale der Wasserstoffatome der Thiophen-Ringe des Co-Liganden dtpyim-m. Insgesamt können jedoch vier Signale beobachtet werden. Bei 5.95 und 6.84 ppm (s, 2H, $\text{H}_{5,6}$) und bei 5.99 und 6.25 ppm (s, 2H, $\text{H}_{5',6'}$) befinden sich jeweils zwei Signale in einem Verhältnis von etwa 2:1. Mit Hilfe der Strukturdaten konnte gezeigt werden, dass zu einem gewissen Anteil ein Thiophenring innerhalb des Kristallgitters fehlgeordnet ist. Allgemein können die beiden Thiophenringe in zwei Konformationen vorliegen. Bei der für einen photochemisch initiierten Ringschluss erforderlichen Stellung der Ringe zueinander muss über einen konrotatorischen Mechanismus eine neue C-C-Bindung geknüpft werden können. Ist nun ein Thiophenring um 180° gedreht, ist diese Voraussetzung nicht mehr gegeben und die zweite Konformation liegt vor. Dies könnte eine Erklärung für die im NMR-Spektrum von **17** gefundenen zusätzlichen Peaks sein.

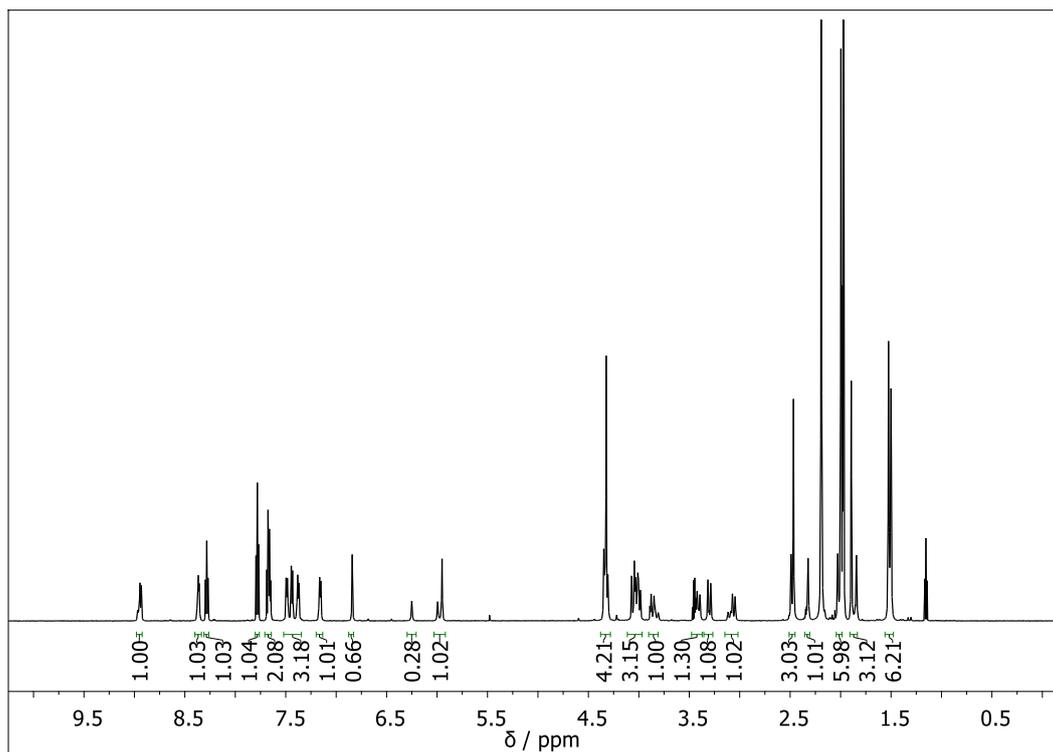


Abbildung 129 ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**17**) in CD_3CN .

Bei den Signalen der aromatischen Wasserstoffatome ist dieser Effekt zwar sichtbar, aber deutlich geringer, was anhand des Signals bei 8.94 ppm zu beobachten ist. Hierbei handelt es sich um ein Dublett, jedoch weist die unsymmetrische Form auf eine Überlagerung mit einem zusätzlichen Signal hin. Bei den Signalen der Methyl-Gruppen der Thiophen-Ringe ist das Auftreten zweier Spezies im Verhältnis 2:1 jedoch wieder zu erkennen. Hierbei liegen vier Signale bei 1.86 (s, 3H, H_{14}), 1.96 (s, 6H, $\text{H}_{13,16}$) und 2.44 ppm (s, 3H, H_{15}) und auch bei 1.81 (s, 3H, H_{14}), 2.00 (s, 3H, H_{13}), 2.29 (s, 3H, H_{16}) und 2.46 ppm (s, 3H, H_{15}) vor (vgl. Abbildung 131). Des Weiteren zeigt sich bei 4.29 ppm (s, 3H, H_7) die CH_3 -Gruppe des Imidazol-Rings des Co-Liganden. Die zehn Wasserstoffatome im aromatischen Bereich können dem Pyridin-Ring von dtpyim-m und denen des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden zugeordnet werden. Aus den Signalen des freien Co-Liganden und zweidimensionaler NMR-Experimente (vgl. Anhang) können die Signale bei 8.94 ppm (d, $J^3 = 8.2$ Hz, 1H, H_{11}), 8.25 (t, $J^3 = 7.5$ Hz, 1H, H_8), 7.64 (m, 1H, H_{10}) und 7.13 (d, $J^3 = 7.6$ Hz, 1H, H_9) dtpyim-m zugeordnet werden. Das bei 7.64 ppm liegenden Signale überlappt hierbei mit einem Signal des makrozyklischen Liganden zu einem Multiplett. Daher kann die Kopplungskonstante nicht bestimmt werden. Die aromatischen Wasserstoffatome des $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden treten in Form von vier Dubletts bei 8.33 ppm (d, $J^3 = 8.2$ Hz, 1H, H_2), 7.46 (d, $J^3 = 8.2$ Hz, 1H, H_2), 7.41 (d, $J^3 = 7.8$ Hz, 1H, H_2) und 7.35 (d, $J^3 = 7.5$ Hz, 1H, H_2), einem Triplet bei 7.75 (t, $J^3 = 7.9$ Hz, 1H, H_1) und einem weiteren Signal bei 7.64 ppm (t, 1H, H_1) auf.

Des Weiteren sind acht Methylen-Protonen von dem Liganden L-N₄Me₂ zwischen 3.00 und 4.50 ppm zu beobachten. Diese treten in Form von zwei Multipletts bei 3.39 (m, 3H, H₃) und 4.00 ppm (m, 2H, H₃) und bei 3.02 (d, J² = 16.1 Hz, 1H, H₃), 3.27 (d, J² = 16.2 Hz, 1H, H₃) und 3.84 (d, J² = 17.3 Hz, 1H, H₃) auf. Hierbei handelt es sich um AB-Systeme, was an den für geminale Kopplungen charakteristischen Kopplungskonstanten J² erkannt werden kann. Die sechs Protonen der zwei CH₃-Gruppen liegen bei 1.48 (s, 3H, H₄) und 1.50 ppm (s, 3H, H₄).

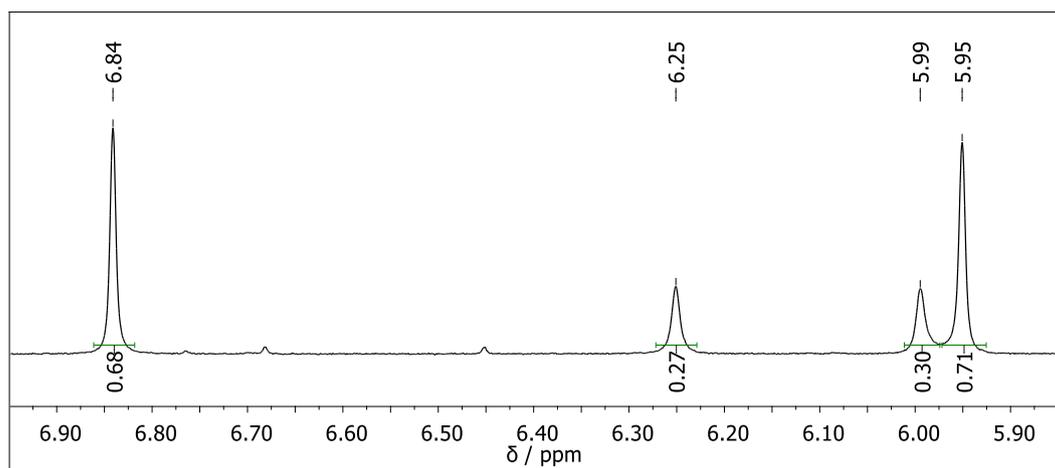


Abbildung 130 Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von 17 zur Darstellung der Signale von H₅ und H₆ bzw. H_{5'} und H_{6'}

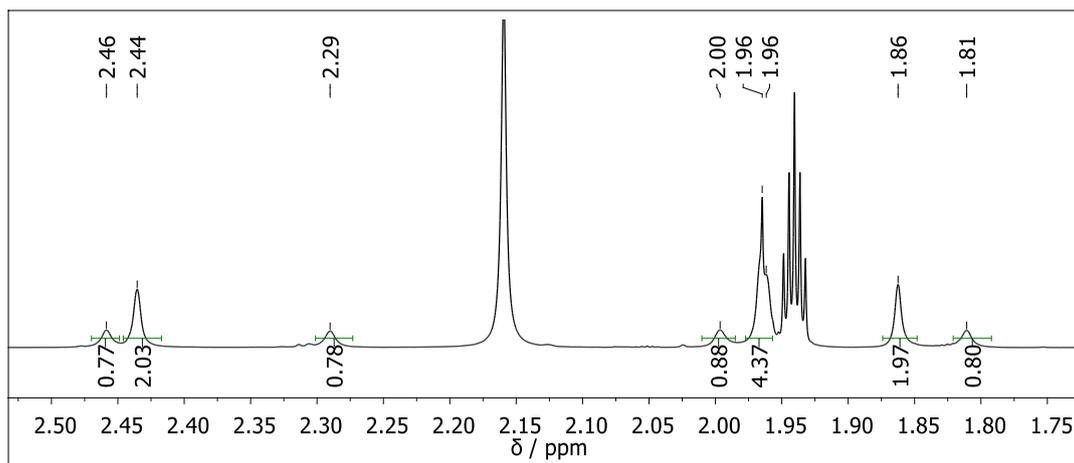


Abbildung 131 Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **17** zur Darstellung der Signale von H_{13} bis H_{16} bzw. $\text{H}_{13'}$ bis $\text{H}_{16'}$.

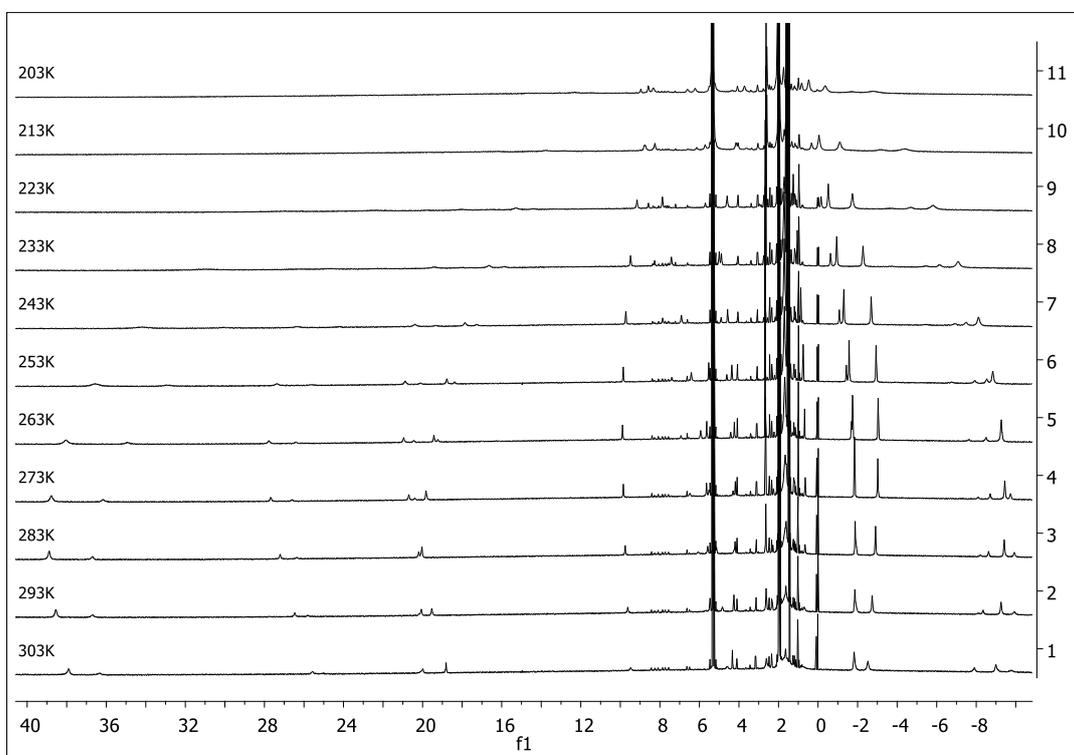


Abbildung 132 Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) in DCM-d_2 .

Von dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) wurden zur Untersuchung des *Spin Crossover*-Verhaltens in einem Temperaturbereich von 203 K bis 303 K ^1H -NMR-Spektren in DCM-d_2 gemessen (vgl. Abbildung 132). Die bei 303 K zu beobachtenden verbreiterten Signale des paramagnetischen HS-Komplexes zeigen bei Erniedrigung der Temperatur eine Verschiebung in den für diamagnetische Verbindungen typischen Bereich. Dies kann auf eine Zunahme des LS-Komplexes zurückgeführt werden. Die schlechte Löslichkeit von Verbindung **20** in Dichlormethan führt dazu, dass eine Zuordnung der Signale schwierig wird. Zusätzlich ist

es sehr wahrscheinlich, dass eine Vielzahl der Protonen nicht gefunden werden können, da die Signale aufgrund ihrer niedrigen Intensität im Untergrund der Messung verschwinden.

3.3.3.5 Infrarot-Spektroskopie

In Abbildung 133 sind die ATR/IR-Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**17**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**18a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**18a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**19**) $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**20a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**) abgebildet. In allen Spektren können für den Diazapyridinophanliganden, den jeweils verwendeten Co-Liganden und das Gegenion charakteristische Banden beobachtet werden.

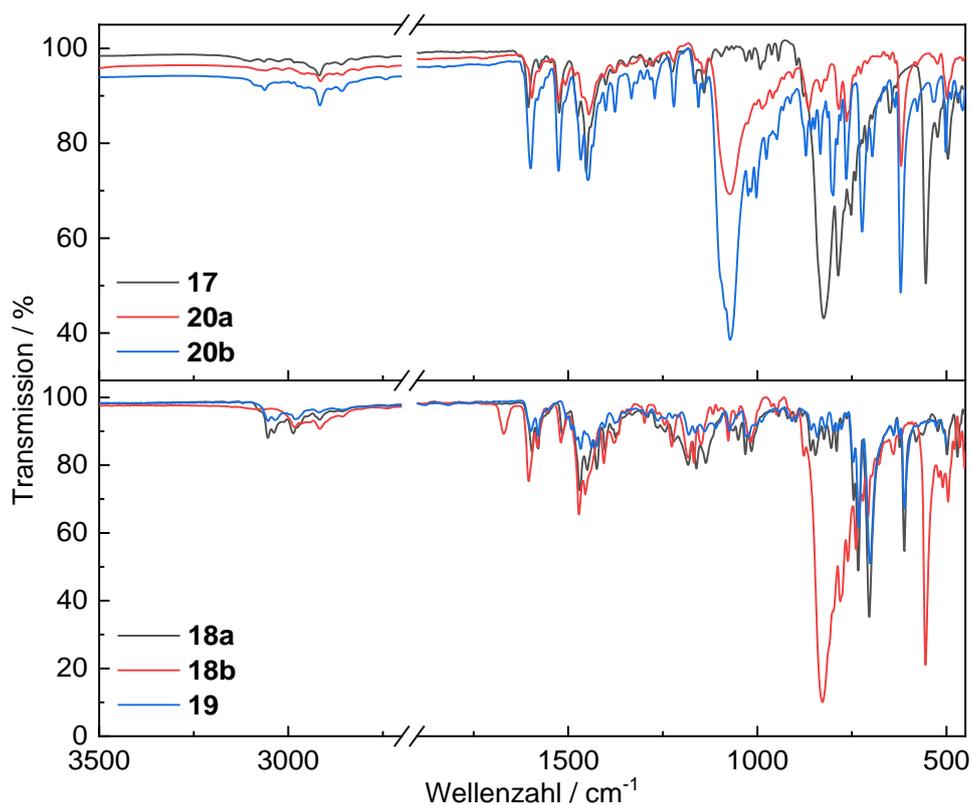


Abbildung 133 ATR/IR-Spektren der $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Verbindungen **17**, **20a** und **20b** (oben) und der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ -Verbindungen **18a**, **18b** und **19** (unten).

Beispielsweise können Signale bei 1588 cm^{-1} , 1512 cm^{-1} und 1437 cm^{-1} im Spektrum des freien Liganden **L1** (vgl. Anhang) auch in den Komplexen **17**, **18a** und **18b** nachgewiesen werden. **17** und **18b** zeigen darüber hinaus typische Banden bei 823 cm^{-1} und 555 cm^{-1} , die dem Hexafluorophosphat-Gegenion zugeordnet werden können. Das Tetraphenylborat-Anion in den Verbindungen **18a** und **19** kann bei 705 cm^{-1} und 612 cm^{-1} detektiert werden und das Perchlorat-Gegenionen von **20a** und **20b** anhand der Banden bei 1072 cm^{-1} und 621 cm^{-1} . Des Weiteren zeigt sich bei 1671 cm^{-1} im Spektrum von **18b** im Kristallverbund eingelagertes Acetonitril. In **18a** wird dies nicht beobachtet, was auf einen möglichen Lösungsmittelverlust während der Messung zurückgeführt werden kann.⁸⁹

3.3.4 Elektrochemische Untersuchungen

Von den Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})(\text{PF}_6)_2$ (**17**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})(\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**18b**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})(\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**19**) wurden in einer 0.2 M TBAP/MeCN-Lösung Cyclovoltammogramme aufgenommen. Alle somit ermittelten Oxidations- und Reduktionsprozesse sind in Tabelle 40 aufgelistet.

Tabelle 40 Oxidations- und Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ der Komplexe 17, 18 und 19 in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung vs. SCE.

Komplex	$E_{1/2}$ (Oxidation) / [V]	$E_{1/2}$ (Reduktion) / [V]
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (17)	0.93	-1.50, -1.85
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (18)	1.23	-1.29, -1.55, -1.85
$[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (19)	1.30	-1.18, -1.52, -1.78

Aus Abbildung 134 ergibt sich ein Halbstufenpotential der $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oxidation von 0.93 V vs. SCE für Komplex **17** und von 1.23 V vs. SCE für Komplex **18**. Aus Messungen verschiedener Scan-Geschwindigkeiten ergeben sich $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ -Verhältnisse von ungefähr 1, was für einen quasireversiblen Charakter spricht. Der Unterschied des Oxidationspotentials des Komplexes mit $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ **17** und dem $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Komplex **18** liegt bei 0.30 V vs SCE. Eine Verschiebung des Halbstufenpotentials durch Austausch des Diazapyridinophanliganden konnte bereits bei den Komplexkationen der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})(\text{PF}_6)_2$ (**1**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})(\text{ClO}_4)_2$ (**4**) beobachtet und auch erklärt werden. Die Differenz $\Delta E_{1/2}$ ist bei **1** und **4** mit einem Wert von 0.17 V vs SCE jedoch etwas kleiner. Im Cyclovoltammogramm von Komplex **19** wird die Oxidation des Eisen(II)-Metallzentrums teilweise durch die irreversible Oxidation des Tetraphenylboratanions überlagert. Trotzdem lässt sich ein Halbstufenpotential von 1.30 V vs. SCE bestimmen, da die Redoxeneigenschaften des Komplexes nicht durch die Oxidation des Gegenions beeinflusst wird. Im Vergleich zu **18** ist ein um 0.07 V vs. SCE höheres Halbstufenpotential zu beobachten, was auf den -I-Effekt des Phenylsubstituenten zurückgeführt werden kann und auch bei den elektrochemischen Untersuchungen der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**4**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})]^{2+}$ (**5**) beobachtet wurde. Im Vergleich zu den Verbindungen ohne Thiophen-Substituenten **4** und **5** ($\Delta E_{1/2} = 0.02 \text{ V}$) liegt bei **18** und **19** jedoch ein etwas größerer Unterschied vor. Bei einem Vergleich der Oxidationspotentiale der Komplexe mit photochemisch schaltbaren Liganden **17** und **18** mit denen der Komplexe **1** und **4**, zeigt sich zusätzlich eine Verschiebung zu höheren Potentialen. Wie in Abbildung 135 ersichtlich, wird

zwischen **1** und **17** eine Differenz von 0.04 V vs. SCE und zwischen **4** und **18** von 0.17 V vs. SCE ermittelt. Die 2,5-Dimethylthiophenringe wirken demnach vermutlich einen elektronenziehenden Effekt auf das Pyridin-Imidazol-System aus, wodurch die σ -Donoreigenschaften reduziert werden. Dies führt dann zu einer Stabilisierung des Eisen(II)-Metallzentrums gegenüber einer Oxidation zu Eisen(III).

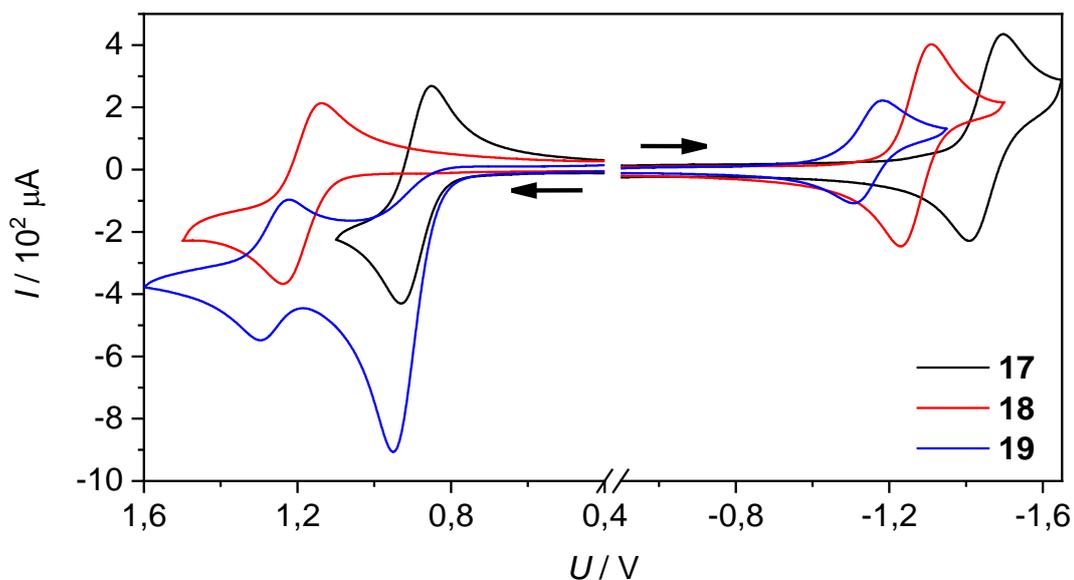


Abbildung 134 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**17**, schwarz), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**, rot) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})](\text{BPh}_4)_2$ (**19**, blau) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung (SR = 100 mV/s).

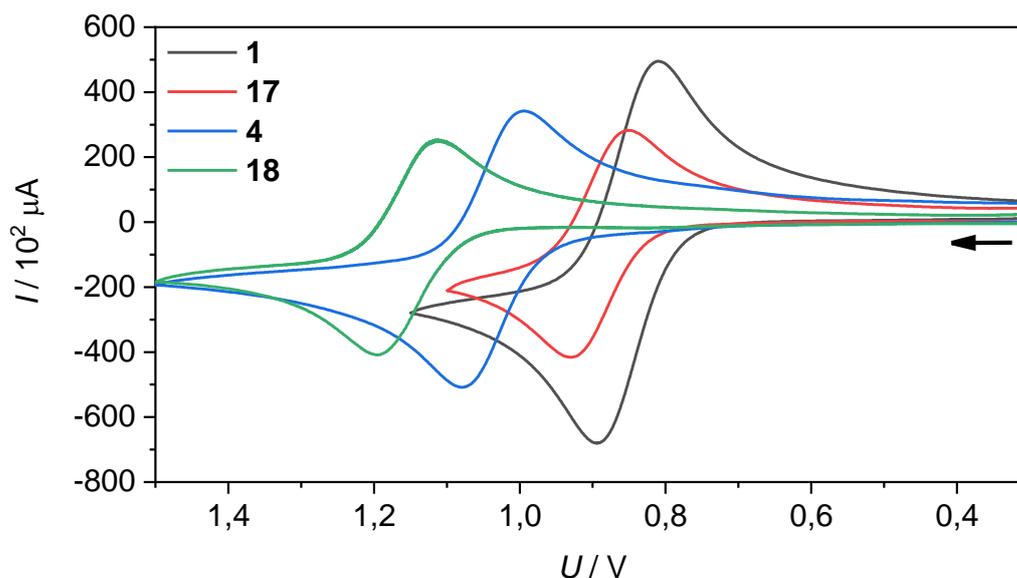


Abbildung 135 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**1**, schwarz), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**17**, rot), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-m})]^{2+}$ (**4**, blau), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**, grün) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung.

In den Cyclovoltammogrammen der Komplexe **17**, **18** und **19** können des Weiteren Reduktionsprozesse beobachtet werden, wobei es sich ausschließlich um Ligandreduktionen handelt. Für **17** wird für die erste Reduktion ein Wert von -1.50 V vs. SCE, für **18** von -1.29 V vs. SCE und für **19** von -1.18 V vs. SCE detektiert. Bei einer Gegenüberstellung des Wertes von **17** mit **18** zeigt sich, im Gegensatz zu den Oxidationspotentialen, eine Stabilisierung des L-N₄Me₂ enthaltenden Komplexes gegenüber dem Komplex mit L-N₄^tBu₂ und identischem Co-Liganden dtpyim-m. Die Differenz der Reduktionspotentiale $\Delta E_{\frac{1}{2}}$ beträgt 0.21 V vs. SCE. Die Substitution der Methyl- durch eine Phenylgruppe bewirkt hingegen eine Destabilisierung bezüglich der ersten Ligandreduktion um 0.11 V vs. SCE. Die Verschiebungen der Reduktionpotentiale nach Ligandaustausch steht, wie auch die der Oxidationsprozesse, im Einklang mit den cyclovoltametrischen Daten der Verbindungen **1** bis **9** und wurde bereits dort genauer erläutert. Die $|i_{pa}/i_{pc}|$ -Verhältnisse weisen alle auf einen quasireversiblen Charakter hin. Die Reduktionsprozesse unterhalb von -1.50 V vs. SCE in den Cyclovoltammogrammen, sowohl von **17**, **18** als auch von **19**, weisen alle vergleichbare Werte auf und könnten daher den makrozyklischen Liganden L-N₄Me₂- und L-N₄^tBu₂ zugeordnet werden. Auch dies wurde bereits bei den Komplexen **1** bis **9** beobachtet.

Tabelle 41 Stromstärkenverhältnisse $|i_{pa}/i_{pc}|$ der Oxidationen und Reduktionen von **17 bis **19**.**

v / [mV/s]	$ i_{pa}/i_{pc} $				
	17 Ox	18 Ox	17 Red	18 Red	19 Red
200	0.97	0.99	0.96	0.96	0.87
100	0.96	0.97	0.93	0.96	0.86
50	0.94	0.94	0.89	0.95	0.84
20	0.89	0.90	0.83	0.89	0.77
10	0.82	0.83	0.75	0.89	0.68

3.3.5 Kurzzusammenfassung

Mit den photochemisch schaltbaren Liganden dtpyim-m (**L1**), dtpyim-ph (**L2**) bzw. dtchim-m (**L3**) und den Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ konnten die Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ (**17**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (**18a**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ · 0.5 MeCN (**18b**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-ph)](BPh₄)₂ · Et₂O (**19**), [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (**20a**) und [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (**20b**) in kristalliner Form analysenrein synthetisiert werden. Diese wurden dann auf ihre magnetischen, spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Im Feststoff konnte abhängig von den eingesetzten Liganden unterschiedliches magnetisches Verhalten beobachtet werden. Die Verbindungen mit L-N₄^tBu₂ als makrozyklischem Liganden **18a**, **18b** und **19** befinden sich im gesamten untersuchten Temperaturbereich im *high-spin*-Zustand. Dies konnte anhand der Fe-N-Bindungslängen aus der Röntgenstrukturanalyse, SQUID-Magnetometrie und Mößbauerspektroskopie gezeigt werden. Wie bereits bei den Verbindungen **1** bis **9** beobachtet wurde, resultiert aus dem Austausch des L-N₄^tBu₂- mit dem L-N₄Me₂-Liganden eine Favorisierung des *low-spin*-Zustands. Dies kann bei Verbindung **17** mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie gezeigt werden. Im Gegensatz zu den L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindungen konnte, bedingt durch eine Fehlordnung der 2,5-Dimethylthiophenringe und einer nicht ausreichenden Qualität der Einkristalle, keine Kristallstruktur erstellt werden. Die Thiophenringe liegen demnach in zwei unterschiedlichen Konformationen vor. In den Verbindungen **18a**, **18b** und **19** befinden sich die Thiophenringe hingegen in der für einen konrotatorischen Mechanismus geeigneten Orientierung, was ideale Voraussetzungen für den angestrebten photochemisch induzierten Ringschluss bietet. Dies kann auch bei Verbindung **20b** beobachtet werden. Des Weiteren zeigt sich, dass die Kombination aus L-N₄Me₂ und **L3** zu einem *Spin Crossover* führt. Sowohl bei **20a** als auch bei **20b** kann mit Hilfe der SQUID-Magnetometrie und Mößbauerspektroskopie ein Spinzustandswechsel bestimmt werden. Unterschiede im magnetischen Verhalten beruhen auf Packungseffekten. Wohingegen in der lösungsmittelfreien Verbindung **20a** oberhalb von 250 K SCO-Verhalten vorliegt und bei der gemessenen Höchsttemperatur von 400 K noch ein signifikanter LS-Anteil vorliegt, zeigt **20b** zwischen 50 K und 330 K einen quantitativ ablaufenden *Spin Crossover*. Mittels Röntgenstrukturanalyse wurde dies anhand der Fe-N-Bindungslängen für Verbindung **20b** gezeigt. Von **20a** konnte aufgrund der schlechten Kristallqualität keine Kristallstruktur erhalten werden. Somit zeigt sich bei einem Vergleich von **17** mit **20a** bzw. **20b** eine

Favorisierung des *high-spin*-Zustands, was auf den sterisch anspruchsvolleren Chinolin-Imidazol-Liganden zurückgeführt werden kann. Abschließend konnten bei einer Gegenüberstellung alle eingesetzten Co-Liganden nach ihrer Ligandenfeldstärke geordnet werden ($\text{pyim-R} < \text{dtpyim-R} < \text{quim-H} < \text{dtquim-m}$). Im Gegensatz zur Einführung der 2,5-Dimethylthiophenringe und des Chinolinfragments können, aufgrund vergleichbarer magnetischer Eigenschaften, keine Substituenteneffekte am nicht koordinierenden Stickstoffatom des Imidazolrings gefunden werden. Daher wurden diese Liganden in der Sortierung der LFS nicht beachtet. Auch in Lösung wurden mit Hilfe der UV/VIS- und NMR-Spektroskopie Aussagen über die Spinzustände erhalten. **17** liegt, wie im Feststoff, im *low-spin*- und die Komplexe **18** und **19** im *high-spin*-Zustand vor. Die Komplexbildung **20** zeigt auch SCO-Verhalten, was anhand der magnetischen Suszeptibilität aus der Evans-NMR-Methode und temperaturabhängigen UV/VIS-Spektren in DCM gezeigt wurde.

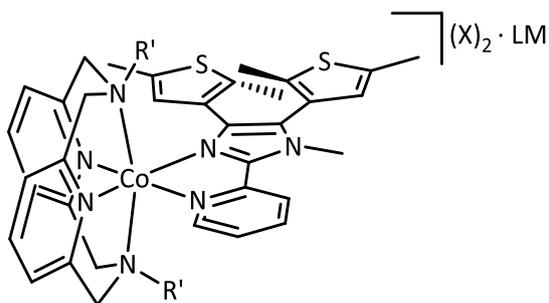
3.4 Cobalt(II)-Verbindungen mit Diazapyridinophanliganden und photochemisch schaltbaren Pyridin- bzw. Chinolinimidazolen

Komplexierungen der zweizähligen, photochemisch schaltbaren Liganden dtpyim-m (**L1**) und dtchim-m (**L3**) führten zu den in Tabelle 42 aufgelisteten Cobalt(II)-Verbindungen mit L-N₄R'₂ (R' = Me, ^tBu) **21** bis **23**. Diese konnten mit Ausbeuten zwischen 56 % und 76 % analysenrein isoliert werden.

Tabelle 42 Übersicht der Verbindungen [Co(L-N₄R'₂)(Y)](X)₂ · LM mit dem Diazapyridinophanliganden L-N₄R'₂ (R' = Me, ^tBu) und photochemisch schaltbaren Co-Liganden (Y).

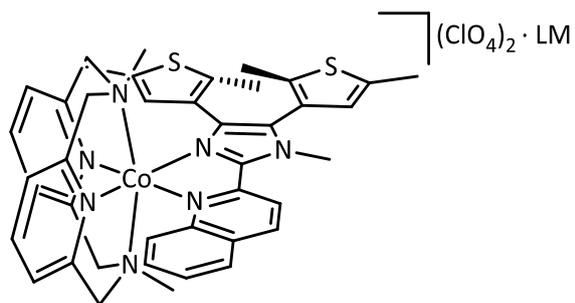
Verbindung	Makrozyklus	Co-Ligand Y	Gegenion X	LM	Ausbeute
21	L-N ₄ Me ₂	dtpyim-m	ClO ₄ ⁻		76 %
22	L-N ₄ ^t Bu ₂	dtpyim-m	BPh ₄ ⁻	MeCN, Et ₂ O	70 %
23a	L-N ₄ Me ₂	dtchim-m	ClO ₄ ⁻		68 %
23b	L-N ₄ Me ₂	dtchim-m	ClO ₄ ⁻	1.5 DCM	56 %

Die L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindungen [Co(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](ClO₄)₂ (**21**) und [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (**23a**) wurden unter Sauerstoffausschluss ausgehend von Co(ClO₄)₂ · 6 H₂O und L-N₄Me₂ in Methanol synthetisiert. Zu dem *in situ* generierten [Co(L-N₄Me₂)(MeCN)₂]²⁺-Komplex wurde der Co-Ligand dtpyim-m (**L1**) bzw. dtchim-m (**L3**) hinzugegeben. Nach Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung konnten die Verbindungen als Einkristalle isoliert werden. Des Weiteren wurde nach Umkristallisation von **23a** aus Dichlormethan [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (**23b**) erhalten. Zur Synthese der Verbindung [Co(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (**22**) konnte zunächst aus CoCl₂ · 6 H₂O und L-N₄^tBu₂ der Komplex [Co(L-N₄^tBu₂)Cl₂] hergestellt und als kristallines Produkt isoliert werden. Dieser diente als Ausgangsverbindung in einem zweiten Reaktionsschritt und wurde mit **L1** in Acetonitril umgesetzt. Als kristallines Produkt isoliert werden konnte **22** nach langsamem Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung (Acetonitril) des Komplexkations und Tetraphenylborat-Gegenionen.



21 R' = Me, X = ClO₄⁻, LM = ---

22 R' = ^tBu, X = BPh₄⁻, LM = MeCN, Et₂O



23a LM = ---

23b LM = 1.5 DCM

Abbildung 136 Perspektivische Zeichnungen der Cobalt(II)-Verbindungen **21**, **22**, **23a** und **23b** mit den Diazapyridinophanliganden und photochemisch schaltbaren Liganden L1 und L3.

Alle Verbindungen wurden anhand von Elementaranalysen auf ihre Reinheit überprüft. Darauf folgten Untersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse und magnetische Messungen im Feststoff bzw. in Lösung. Weiterhin konnten von den Verbindungen **21** bis **23** spektroskopische (ESR-, UV/VIS-, IR-Spektroskopie) und elektrochemische Charakterisierungsmethoden durchgeführt werden.

3.4.1 Strukturelle Eigenschaften

Die Verbindungen mit dem Co-Liganden dtpyim-m (**L1**) $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**21**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**22**) wurden analysenrein als kristalline Produkte erhalten. Wohingegen von Verbindung **22** mit L-N₄^tBu₂ eine Kristallstruktur generiert werden konnte, war bei Verbindung **21**, aufgrund der schlechten Qualität der Kristalle und eines zusätzlich stark fehlgeordneten 2,5-Dimethylthienyl-Rings, keine zufriedenstellende Lösung der Kristallstruktur zu erhalten. Dies wurde bereits in der Eisen(II)-Verbindung mit identischen Liganden und Perchlorat als nichtkoordinierendem Anion beobachtet. Ebenfalls wie bei der Eisen(II)-Verbindungen mit identischen Liganden **20a** zeigt sich nach Austausch des Co-Liganden zu dtchim-m, dass die Qualität der Einkristalle von $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**23a**) nicht ausreicht, um eine Kristallstruktur zu erhalten. Nach Umkristallisation aus Dichlormethan konnte jedoch aus der Bulkmenge ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle isoliert werden, der bei 150 K untersucht wurde. In Abbildung 137 und Abbildung 138 sind die perspektivischen Ansichten der Komplekationen von **22** und **23b** dargestellt. Die Gegenionen und im Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittelmoleküle wurden zur besseren Veranschaulichung entfernt.

Tabelle 43 Übersicht der gemittelten Bindungslängen in den Komplekationen der Verbindungen 22 und 23b (R' = Me, ^tBu).

Verbindung	T / K	Co-N _{Py} [Å] (L-N ₄ R' ₂)	Co-N _{Amin} [Å] (L-N ₄ R' ₂)	Co-N _{Py'/Ch} [Å] (L1, L3)	Co-N _{Im} [Å] (L1, L3)
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} + \text{Et}_2\text{O}$					
22	150	1.923	2.405	1.960	1.974
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$					
23b	150	2.068 (N2) 2.140 (N4)	2.238	2.204	2.077

Aus den Bindungslängen zwischen dem Cobalt(II)-Zentralatom und den koordinierenden Stickstoffatomen der Co-Liganden kann für die Komplexe **22** und **23b** der Spinzustand ermittelt werden (vgl. Tabelle 43). Im Komplex **22** mit L-N₄^tBu₂ liegen die Co-N_{Py}- und Co-N_{Amin}-Abstände bei 1.923 Å und 2.405 Å, was im typischen Bereich für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden und somit im Einklang mit den Strukturdaten bekannter Verbindungen aus der Arbeitsgruppe Krüger steht.⁴⁰ Auch zwischen dem Metallzentrum und den Stickstoffatomen des Co-Liganden dtpyim-m zeigen sich mit 1.960 Å und 1.974 Å

verkürzte Co-N-Bindungsängen, die dem LS-Zustand entsprechen. Diese Bindungsabstände weisen im L-N₄Me₂-Komplex mit dem auf einem Chinolin-Grundgerüst basierenden Ligandensystem **23b** größere Werte auf. Die Co-N_{Ch}-Bindung liegt bei 2.204 Å und die Co-N_{Im}-Bindung bei 2.077 Å. Aufgrund der verlängerten Bindungsängen liegt **23b** bei 150 K somit im *high-spin*-Zustand vor. Im Vergleich zu **22**, wo annähernd gleiche Bindungsängen vorliegen, ist hier ein deutlich größerer Unterschied von ungefähr 0.13 Å zu beobachten, was auf sterische Wechselwirkungen des Chinolin-Fragments mit dem makrozyklischen Liganden zurückgeführt werden kann. Auch die Co-N_{Py}-Bindung mit einem Abstand von 2.104 Å liegt im typischen Bereich von HS-Cobalt(II)-Komplexen mit dem L-N₄Me₂-Liganden. Die Co-N_{Amin}-Bindungsänge ist in Cobalt(II)-Verbindungen mit dem Diazapyridinophanliganden unabhängig vom Spinzustand. Der geringere Wert von 2.238 Å im Komplektion von **23b** im Vergleich zum L-N₄^tBu₂ enthaltenden Komplex **22** beruht auf sterischen Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppe mit dem Co-Liganden. Die aus den Co-N-Bindungsängen abgeleiteten Spinzustände von **22** und **23b** stehen im Einklang mit den molaren magnetischen Suszeptibilitätswerten, die mit Hilfe der SQUID-Magnetometrie bestimmt wurden.

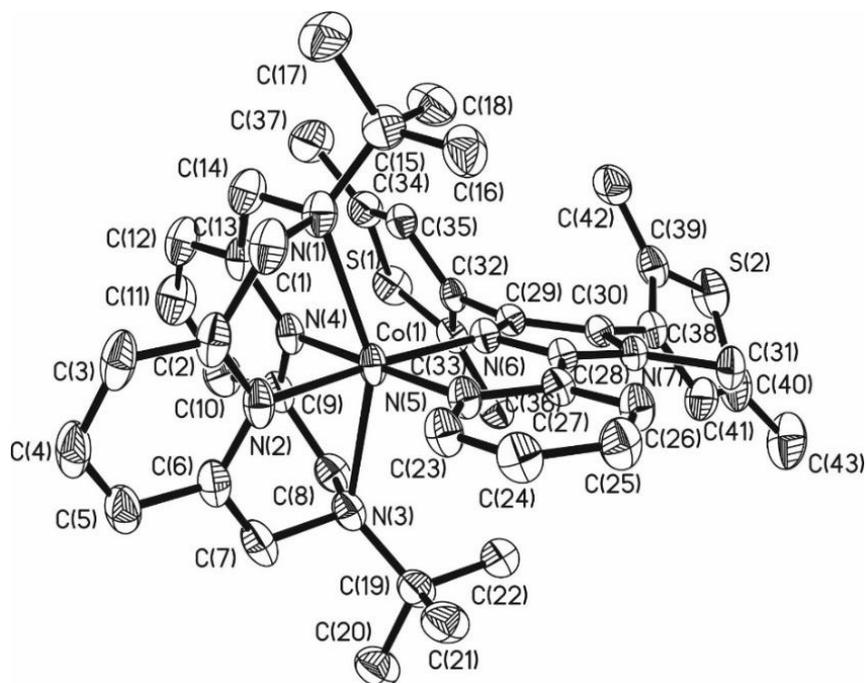


Abbildung 137 Perspektivische Ansicht des Komplexations [Co(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)]²⁺ (**22**) bei 150 K.

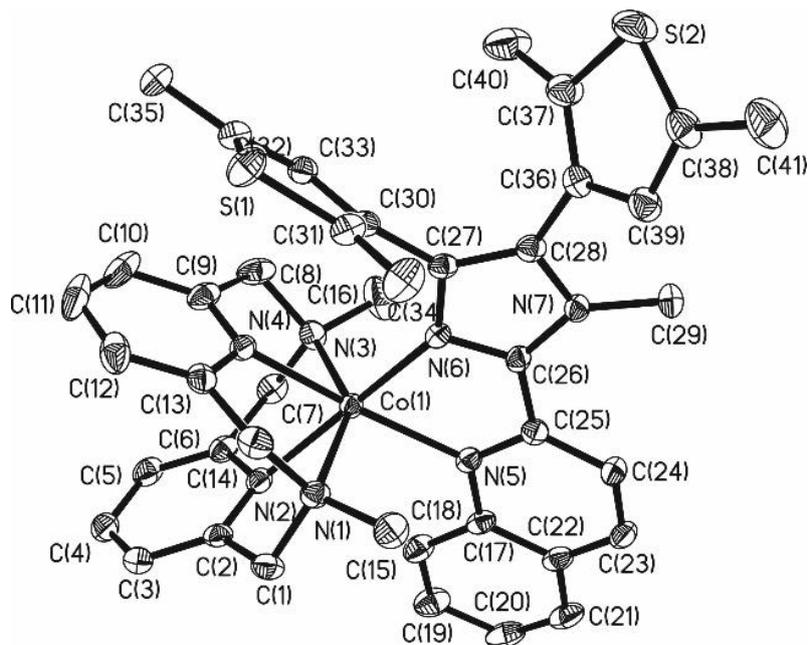


Abbildung 138 Perspektivische Ansicht des Komplexations $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**23b**) bei 150 K.

In Tabelle 44 sind ausgewählte Bindungswinkel der Komplexe **22** und **23b** aufgelistet. Für den $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}}$ -Winkel kann in **22** ein Wert von 153.4° ermittelt werden. In **23b** liegt dieser bei 148.51° . Diese weichen von dem idealen Oktaederwinkel von 180° ab, weshalb bei beiden Komplexen von einer verzerrt oktaedrischen Oktaedersymmetrie gesprochen werden kann. Dies lässt sich auch in äquatorialer Ebene beobachten. Im Komplexkation $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) zeigt der $\text{N}_{\text{Py}}\text{-Co-N}_{\text{Py}}$ -Winkel einen Wert von 84.5° , der $\text{N}_{\text{Py}}\text{-Co-N}_{\text{Im}}$ -Winkel liegt bei 82.73° . Im $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Komplex **23b** ist die Verzerrung noch ausgeprägter, was sich anhand der Winkel von 79.8° und 79.2° zeigt. Die Abweichung von der idealen Oktaedersymmetrie wird somit durch den asymmetrischeren und auch sterisch anspruchsvolleren Co-Liganden **L3** weiter erhöht.

Tabelle 44 Ausgewählte Bindungswinkel in den Komplexkationen der Verbindungen **22** und **23b**.

Verbindung	T / K	$\text{N}_{\text{Py}}\text{-Co-N}_{\text{Py}} [^\circ]$	$\text{N}_{\text{Amin}}\text{-Co-N}_{\text{Amin}} [^\circ]$	$\text{N}_{\text{Py/Qu}}\text{-Co-N}_{\text{Im}} [^\circ]$
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$				
22	150	84.47	153.42	82.73
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$				
23b	150	79.77	148.51	79.22

Die Stellung der beiden 2,5-Dimethylthiophenringe zueinander ist entscheidend für die angestrebte photochemisch initiierte Ringschlussreaktion, da der Ringschluss aus dem ersten angeregten Zustand nach einem konrotatorischen Mechanismus erfolgt. Dies wird durch die sterische Abstoßung der Methylgruppen begünstigt. Wohingegen dies in Verbindung **21**, aufgrund der vorliegenden Fehlordnung eines Thiophenrings, nicht bzw. möglicherweise nur zum Teil gewährleistet ist, liegt in **22** und **23b** eine ideale Stellung der Thiophenringe vor (vgl. Tabelle 45). In Verbindung **22** sind diese gegenüber dem planaren Pyridin- bzw. Chinolinimidazolgrundgerüst um 58.0° und 53.9° gedreht. Daraus ergibt sich eine Abweichung von 4.1°. Ein größerer Wert liegt mit 13.2° in **23b** vor. Die Torsionswinkel der Thiophenringe gegenüber dem Imidazolring betragen 72.6° und 59.4°.

Tabelle 45 Torsionswinkel α zwischen Pyridinring und Thiophenring 1 bzw. 2 in den Co-Liganden der Verbindungen **22** und **23b**.

Verbindung	T / K	α (Im-Th1)	α (Im-Th)	$\Delta \alpha$
22	150	58.0°	53.9°	4.1°
23b	150	72.6°	59.4	13.2°

3.4.2 Magnetische Untersuchungen

3.4.2.1 Magnetische Eigenschaften im Feststoff

Mittels SQUID-Magnetometrie wurden pulverförmige Proben der Verbindungen [Co(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](ClO₄)₂ (**21**), [Co(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (**22**), [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (**23a**) und [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (**23b**) auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Die so ermittelten Daten sind in Tabelle 46 zusammengetragen. Mit Hilfe des Produktes χ_{MT} aus der molaren magnetischen Suszeptibilität und der Temperatur, kann der Spinzustand des Cobalt(II)-Zentrums des Komplexes ermittelt werden. Des Weiteren kann durch temperaturabhängige Messungen aus Veränderungen des χ_{MT} -Wertes *Spin Crossover*-Verhalten nachgewiesen werden.

Tabelle 46 Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und χ_{MT} der Verbindungen **21**, **22**, **23a** und **23b** im Feststoff bei Raumtemperatur.

Verbindung	μ_{eff} / μ_B	$\chi_{MT} / [\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}]$
[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtpyim-m)](ClO ₄) ₂ (21)	2.59	0.84
[Co(L-N ₄ ^t Bu ₂)(dtpyim-m)](BPh ₄) ₂ · MeCN · Et ₂ O (22)	2.02	0.51
[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ (23a)	5.03	3.16
[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ · 1.5 DCM (23b)	5.12	3.28

In Abbildung 139 sind die Messergebnisse der Verbindungen **21** und **22** dargestellt. Diese wurden um den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) korrigiert. Dieser beruht auf einer Beimischung angeregter Zustände in den Grundzustand.²² Bei beiden Verbindungen ist ein *Spin Crossover* festzustellen. **21** befindet sich zwischen 2 und 150 K im LS-Zustand, was anhand des χ_{MT} -Wertes von 0.44 cm³ K mol⁻¹ zu beobachten ist. Dies stimmt mit den Werten literaturbekannter Co^{II}(L-N₄R₂)-Verbindungen (R = Me, ^tBu) und den Verbindungen **10** bis **13** bzw. auch **15** und **16** überein (χ_{MT} = 0.4 - 0.6 cm³ K mol⁻¹). Bei Temperaturen über 150 K liegt ein Anstieg des χ_{MT} -Wertes zu 1.69 cm³ K mol⁻¹ bei 400 K vor, was mit einem stets zunehmenden HS-Anteil erklärt werden kann. Unter Annahme eines χ_{MT} -Wertes von 3.20 cm³ K mol⁻¹ für eine reine *high-spin*-Verbindung (vgl. 3.2.2.1) befindet sich **21** bei der gemessenen Höchsttemperatur zu 44 % im HS-Zustand. Die große Abweichung vom theoretischen ‚*spin-only*‘-Wert χ_{MT} = 1.87 cm³ K mol⁻¹ (μ_{eff} = 3.87 μ_B) ist auf die bereits erwähnte für HS-Cobalt(II)-Komplexe typische, stark ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen.^{22,41}

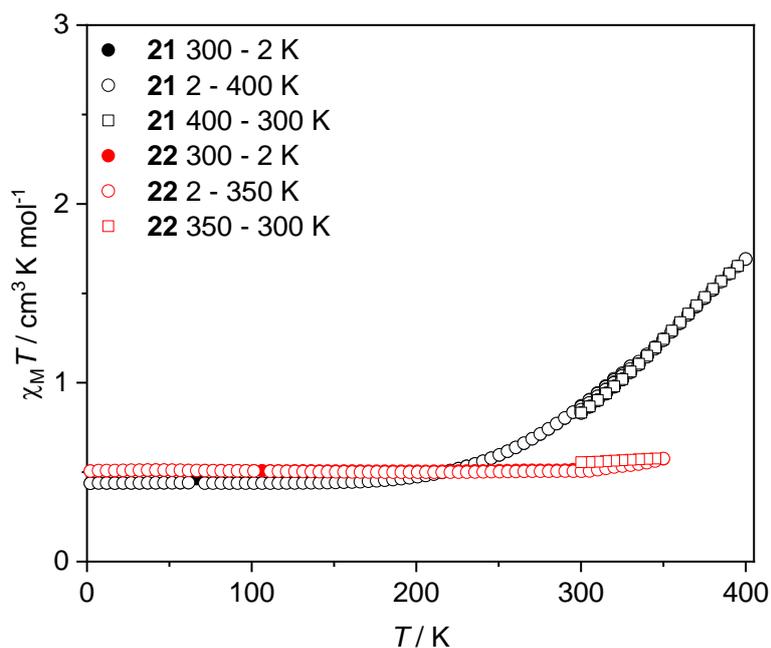


Abbildung 139 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (21; schwarz) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (22; rot) bei 0.5 T.

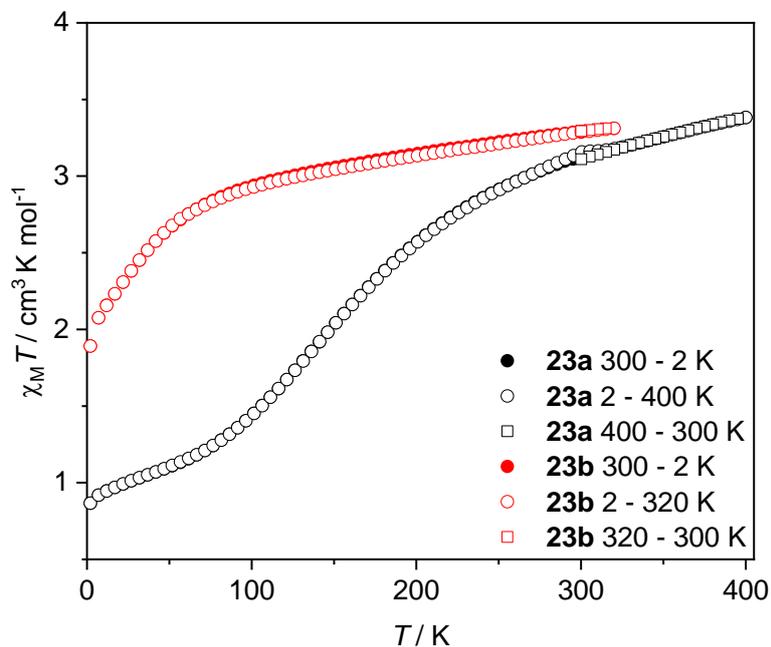


Abbildung 140 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (23a; schwarz) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (23b; rot) bei 0.5 T.

Oberhalb von 300 K ist in den magnetischen Daten von **22** ein minimaler Anstieg des χ_{MT} -Wertes zu beobachten, was auf einen beginnenden SCO-Prozess hinweisen könnte. Jedoch sind bei der Überprüfung der Reversibilität des *Spin Crossovers* Unstimmigkeiten zu erkennen. Daher könnte es auch sein, dass die Veränderungen des χ_{MT} -Wertes auf den Verlust eingelagerter Lösungsmittelmoleküle, aufgrund des geringen Siedepunkts besonders auf Diethylether, zurückzuführen sind. Zunächst weist Verbindung **22** bis 300 K einen für LS-Cobalt(II)-Komplexe typischen χ_{MT} -Wert von $0.51 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf. Nach einer Temperaturerniedrigung von 350 K auf 300 K zeigt sich hingegen ein Wert von $0.56 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Ursache dieser Diskrepanz ist die durch den Lösungsmittelverlust veränderte Masse der Probe. Sowohl bei den Verbindungen **10** und **12**, **11** und **13** als auch **15** und **16** zeigt sich anhand von **21** und **22** eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands von $\text{Co}^{\text{II}}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)$ -Komplexen im Vergleich zu den $\text{Co}^{\text{II}}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)$ -Komplexen mit gleichem Co-Liganden.

Bei einem Vergleich der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**10a**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**14**) zeigte sich eine Begünstigung des HS-Zustands des Komplexes mit dem sterisch anspruchsvolleren Co-Liganden chim-H. Dies kann auch bei einer Gegenüberstellung der Messungen von **21** mit **23a** und **23b** (vgl. Abbildung 140) beobachtet werden. Beide Cobalt(II)-Zentren dieser Komplexe befinden sich bei Raumtemperatur vollständig im HS-Zustand. **23a** weist einen χ_{MT} -Wert von $3.16 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und **23b** von $3.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf. Bei tieferen Temperaturen sind jedoch, bedingt durch Packungseffekte, Unterschiede festzustellen. **23b** befindet sich im gesamten, gemessenen Temperaturbereich, im *high-spin*-Zustand. Der leichte Abfall des χ_{MT} -Wertes bis 70 K beruht auf einem TIP. Bei **23a** ist unterhalb von 300 K SCO-Verhalten zu beobachten. Des Weiteren zeigt sich zwischen 77 und 2 K eine kleiner werdende Veränderung von χ_{MT} . Der χ_{MT} -Wert von $0.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei der niedrigsten Messtemperatur spricht für einen noch vorliegenden HS-Anteil und somit kann nicht von einem vollständigen SCO-Verhalten gesprochen werden. Dies kann auf eine bei tiefen Temperaturen auftretende Energiebarriere zurückgeführt werden.

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen **21** bis **23** können nun mit denen der Verbindungen ohne Thiophenringe **10** bis **16** (vgl. Abschnitt 3.1.2.1) verglichen werden. Daraus lassen sich die Ligandenfeldstärken der makrozyklischen Diazapyridinophanliganden und der Co-Liganden in Cobalt(II)-Komplexen untereinander diskutieren. Aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse der in dieser Arbeit erhaltenen Co(II)-Komplexe resultiert die in Abbildung 141 dargestellte Reihe der Co-Liganden und Diazapyridinophanliganden geordnet nach ihrer jeweiligen Ligandenfeldstärke.

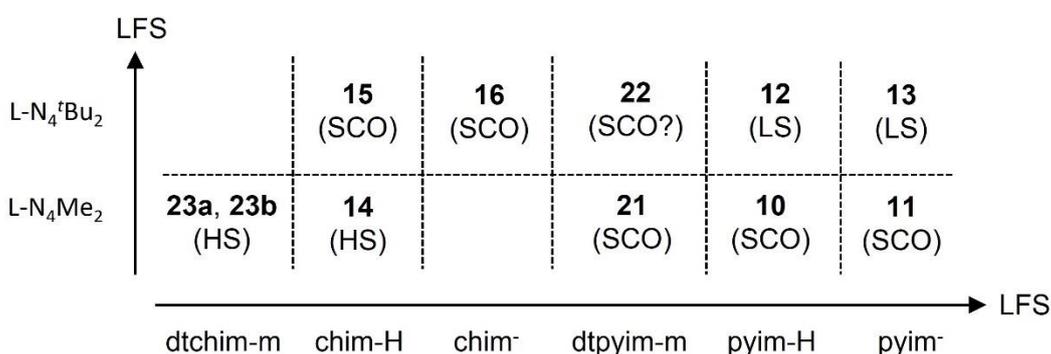


Abbildung 141 Vergleich der anhand der Cobalt(II)-Verbindungen **12** bis **16** und **21** bis **23** abgeleiteten Ligandenfeldstärken (LFS) der Co-Liganden und Diazapyridinophanliganden (in Klammern die Spinzustände bei RT).

Bei einem Vergleich der Komplexe mit gleichem Co-Liganden, aber unterschiedlichem Diazapyridinophanliganden, wird allgemein eine Favorisierung des HS-Zustands in den L-N₄Me₂ enthaltenden Komplexen gefunden. Dies zeigt sich beispielsweise anhand der Komplexe **14** und **15**. Bei [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (**14**) wird bei RT der *high-spin*-Zustand gefunden. Die L-N₄^tBu₂ enthaltende Verbindung **15** hingegen befindet sich bei der gleichen Temperatur noch zu einem signifikanten Anteil im *low-spin*-Zustand. Auch bei den Verbindungen mit Thiophenringen **21** und **22** wird der gleiche Zusammenhang beobachtet. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu den magnetischen Eigenschaften der Eisen(II)-Verbindungen mit gleichen Liganden. Bei den Eisen(II)-Komplexen favorisiert nicht der L-N₄Me₂- sondern der L-N₄^tBu₂-Ligand den HS-Zustand. Diese bei den Cobalt(II)-Komplexen mit Diazapyridinophanliganden auftretende Anomalie wurde in der Vergangenheit bereits von *S. Reh* in der Arbeitsgruppe Krüger und auch von *S. Ghosh* diskutiert.^{40,93,100} Eine finale Erklärung, weshalb bei den Cobalt(II)-Komplexen solche von der Theorie abweichende Resultate beobachtet werden, wurde noch nicht gefunden. Daher handelt es sich hierbei noch um ein nicht vollständig verstandenes Phänomen.

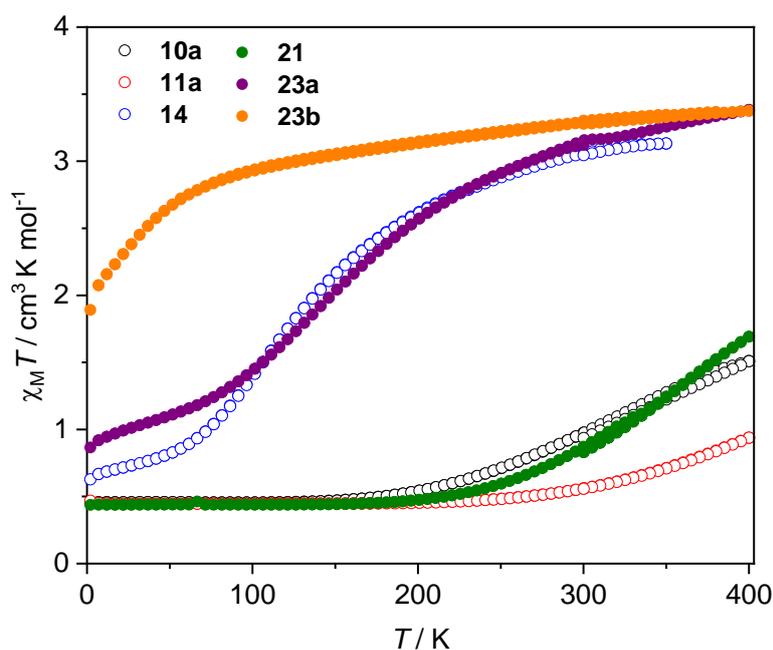


Abbildung 142 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Cobalt(II)-Verbindungen **10a**, **11a**, **14**, **21**, **23a** und **23b**.

Neben den Diazapyridinophanliganden können auch die Co-Liganden bezüglich ihrer Ligandenfeldstärke geordnet werden. Anhand eines Vergleichs der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{ClO}_4)_2$ (**10b**) mit **21** als auch $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})]^{2+}$ (**14**) mit **23b** zeigt sich, dass die Einführung der 2,5-Dimethylthiophenringe zu einer geringeren LFS führt und demnach zu einer Begünstigung des *high-spin*-Zustands (vgl. Abbildung 142). Dies steht mit den Ergebnissen der Eisen(II)-Verbindungen in guter Übereinstimmung. Bei der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**10a**), die sich gegenüber **10b** durch das Gegenion unterscheidet, zeigt die SQUID-Kurve jedoch einen fast identischen Verlauf wie bei **22**. Bei der höchsten gemessenen Temperatur von 400 K wird jedoch bei Verbindung **22** ein etwas größerer $\chi_M T$ -Wert gefunden. Auch die lösungsmittelfreie Verbindung **23a** zeigt, gegenüber **23b**, eine signifikant größere Übereinstimmung mit den magnetischen Daten von Verbindung **14**. Bei den $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) und **22** kann die Favorisierung des HS-Zustands nur vermutet werden. In Abbildung 143 sind die temperaturabhängigen $\chi_M T$ -Werte der Verbindungen mit $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ zur Veranschaulichung in einer Grafik zusammengetragen. Bei Verbindung **22** könnte oberhalb von Raumtemperatur *Spin Crossover*-Verhalten erahnt werden. Der Komplex ohne Thiophenringe $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) hingegen bleibt im gesamten gemessenen

Temperaturbereich im *low-spin*-Zustand. Obwohl im Vergleich zu den analogen Eisen(II)-Komplexen geringere Unterschiede im magnetischen Verhalten festgestellt wurden, wurde auch bei den Co(II)-Verbindungen den Liganden dtpyim-m und dtchim-m eine geringere Ligandenfeldstärke gegenüber den Liganden ohne photochemisch schaltbare Substituenten (pyim-H und chim-H) zugeordnet. Die Ligandenfeldstärken der Liganden mit Chinolinfragment sind gegenüber den Liganden mit Pyridinimidazol geringer. Dies zeigt sich besonders anhand der Verbindungen **14**, **23a** und **23b**. Alle drei Komplexe befinden sich bei RT hauptsächlich im HS-Zustand und zeigen bei tiefen Temperaturen SCO-Verhalten. Die analogen Komplexe mit Pyridin- statt Chinolinimidazolligand hingegen weisen bei gleicher Temperatur noch einen hohen LS-Anteil auf. Bei einem Vergleich von $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**15**) mit $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})](\text{PF}_6)$ (**16**) und **10** mit **11** kann der Einfluss einer Deprotonierung am Imidazolring der Co-Liganden auf die Ligandenfeldstärke untersucht werden. Hierbei zeigt sich, dass die Liganden pyim-H und chim-H eine etwas geringere LFS aufweisen als ihre deprotonierten Formen pyim^- und chim^- . Dies steht im Widerspruch zu der Theorie. Demnach sollte eine negative Ladung die π -Akzeptoreigenschaften verschlechtern und somit die LFS senken. Dies wurde von *H. Das* anhand von Eisen(II)-Komplexen mit dem Diazapyridinophanliganden belegt. Es handelt sich hierbei um unveröffentlichte Ergebnisse. Wohingegen der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim})]^+$ SCO-Verhalten aufweist, wurde bei der Verbindung mit protoniertem Liganden dtpyim-H ausschließlich der *low-spin*-Zustand gefunden. Die negative Ladung führt in diesem Beispiel zu schlechteren π -Akzeptoreigenschaften und zu einer niedrigeren Ligandenfeldstärke, weshalb bei erstgenanntem Komplex bei tieferen Temperaturen der HS-Zustand beobachtet werden kann. Bei diesen für Cobalt(II)-Komplexe mit den Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ charakteristischen, der Theorie widersprüchlichen magnetischen Eigenschaften, handelt es sich ebenfalls um ein noch nicht vollständig verstandenes Phänomen.

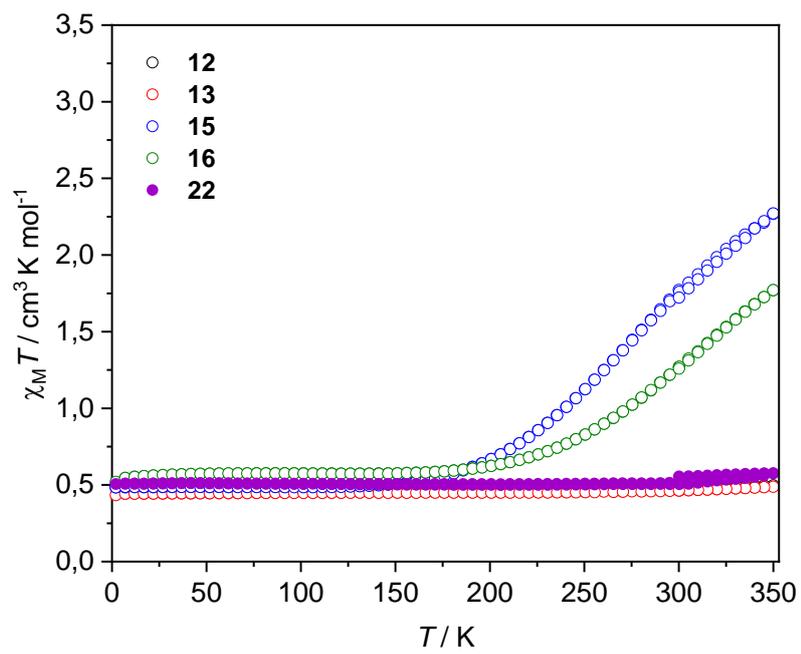


Abbildung 143 Temperaturabhängigkeit von $\chi_M T$ der Cobalt(II)-Verbindungen 12, 13, 15, 16 und 22.

3.4.2.2 Magnetische Eigenschaften in Lösung

Die Komplekationen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ der Verbindungen **21** und **22** wurden mit Hilfe der Evans-NMR-Methode auf ihre magnetischen Eigenschaften in Lösung untersucht. In CD_3CN kann bei Raumtemperatur für **21** ein χ_{MT} -Wert von $1.04 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und für **22** von $0.54 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ermittelt werden (vgl. Tabelle 47). Wohingegen **22** im *low-spin*-Zustand vorliegt, weist der erhöhte χ_{MT} -Wert von **21** auf das Vorliegen eines HS-Anteils und somit auf einen *Spin Crossover* hin.

Tabelle 47 Effektives magnetisches Moment μ_{eff} und χ_{MT} der Komplexe **21** und **22** in Lösung bei RT.

Komplex	μ_{eff} / μ_B	$\chi_{MT} [\text{cm}^3 \text{ K mol}^{-1}]$	LM
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (21)	2.88	1.04	CD_3CN
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (22)	2.08	0.54	CD_3CN

Anhand temperaturabhängiger Messungen wurde dies weiter untersucht (vgl. Abbildung 144). Im kompletten Temperaturbereich ist zwischen 238 und 338 K ein langsames Ansteigen des χ_{MT} -Wertes zu beobachten. Hierbei liegt ein Anwachsen von $\chi_{MT} = 0.69 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ auf $\chi_{MT} = 1.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ vor, was auf eine Zunahme der HS-Komponente zurückzuführen ist. Bei **22** ist erst oberhalb von Raumtemperatur SCO-Verhalten zu erkennen. Ab 303 K ($\chi_{MT} = 0.58 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$) zeigen die ermittelten χ_{MT} -Werte ein Anwachsen, wobei bei einer gemessenen Höchsttemperatur von 343 K ein χ_{MT} -Wert von $0.74 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ vorliegt. Bei einem Vergleich der ermittelten χ_{MT} -Werte in Lösung mit den Werten aus der SQUID-Magnetometrie sind Übereinstimmungen zu beobachten. Anhand des χ_{MT} -Wertes von $1.15 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 343 K zeigt sich für **21** nur eine geringe Abweichung von dem bei vergleichbarer Temperatur in Lösung ermittelten Wert ($\chi_{MT} = 1.28 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 338 K). Auch bei **22** sind anhand des bei ca. 300 K beginnenden SCO-Prozesses sowohl im Feststoff als auch in Lösung vergleichbare, magnetische Eigenschaften zu erkennen. Daher sprechen die in Lösung gewonnenen Ergebnisse dafür, dass der Anstieg von χ_{MT} in den Feststoffuntersuchungen nicht auf Lösungsmittelverluste zurückzuführen ist. Für den Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**23**) konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit in DCM und der geringen Komplexstabilität in beispielsweise MeCN, MeOH, DMF und DMSO keine Bestimmung des Spin-Zustands anhand der Evans-NMR-Methode durchgeführt werden. Im Gegensatz zu den magnetischen Feststoffmessungen wurden die Untersuchungen in Lösung nicht um den temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) korrigiert. Der lineare Anstieg

der Messpunkte bei Komplex **21** könnte, statt auf SCO-Verhalten auch auf den TIP zurückzuführen sein. Dem widersprechen jedoch die Resultate der Messung von Komplex **22**, da hier zwischen 240 K und 290 K ein annähernd konstanter Wert beobachtet wird. Dies spricht dafür, dass in den Evans-NMR-Untersuchungen der TIP nicht bestimmt werden kann. Daher wird vermutlich die Ursache für den konstanten linearen Anstieg bei Komplex **21** das für Cobalt(II)-Komplexe typische sehr graduelle SCO-Verhalten sein. In dem durch das Lösungsmittel begrenzten Messbereich kann daher nur ein geringer Ausschnitt des gesamten *Spin Crossovers* abgebildet werden.

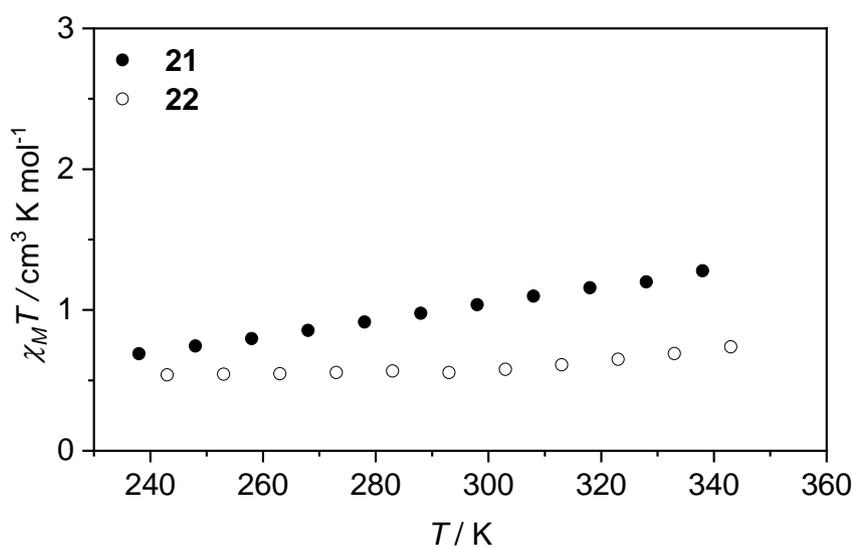


Abbildung 144 Temperaturabhängige, magnetische Suszeptibilität der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**; ●) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**; ○) in CD_3CN .

3.4.3 Spektroskopische Untersuchungen

3.4.3.1 ESR-Spektroskopie

Die in Abbildung 145 und Abbildung 146 dargestellten ESR-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) wurden analog zu den Komplexen **10** bis **13** gemessen (3 mM Lösungen der jeweiligen Verbindung in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung, eingefroren bei 77 K), angepasst und ausgewertet (vgl. 3.2.2.1). In Tabelle 48 sind die somit ermittelten ESR-Daten aufgelistet.

Tabelle 48 ESR-Daten der Verbindungen **21** und **22**.

Komplex	g_x	g_y	g_z	χ_{MT} [$\text{cm}^3 \text{K mol}^{-1}$]
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (21)	2.19	2.15	2.01	0.42
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (22)	2.17	2.14	1.97	0.41

Sowohl die g -Werte als auch der χ_{MT} -Wert von Verbindung **21** stehen mit den Ergebnissen der L-N₄Me₂ enthaltenden Komplexen **10** und **11** im Einklang. Hierbei wird ein für *low-spin*-Cobalt(II)-Komplexe charakteristischer χ_{MT} -Wert von $0.42 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$ gefunden. Das gleiche gilt auch für den Vergleich der ESR-Daten von Komplex **22** mit **12** bzw. **13**, wo in allen drei Fällen L-N₄^tBu₂ als makrozyklischer Ligand gebunden ist ($\chi_{MT} = 0.41 \text{ cm}^3 \text{K mol}^{-1}$).

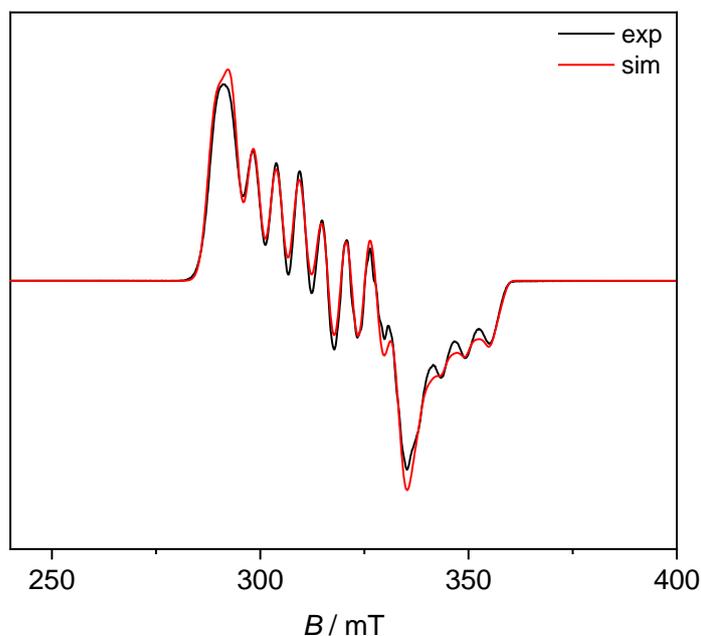


Abbildung 145 ESR-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**) in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung; experimentell (schwarz) und simuliert (rot).

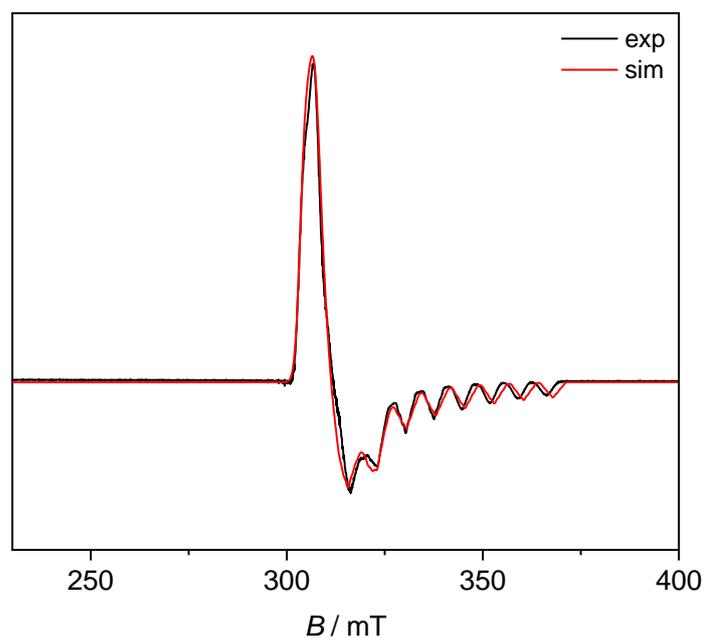


Abbildung 146 ESR-Spektrum des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) in 0.2 M TBAP/DMF-Lösung; experimentell (schwarz) und simuliert (rot).

In Abbildung 147 sind die Feststoff-ESR-Spektrum der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**23b**) bei 15, 20, 25 und 30 K abgebildet. Auch hier kann, wie bei Komplex **14** ein für den HS-Cobalt(II)-Zustand charakteristisches Signal gefunden werden.

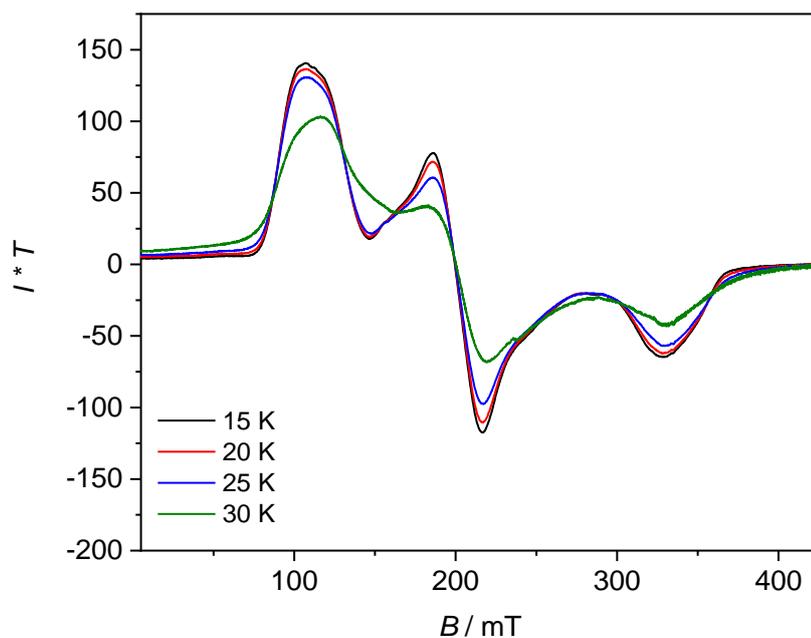


Abbildung 147 Feststoff-ESR-Spektrum der Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**23b**) bei 15, 20, 25 und 30 K.

3.4.3.2 UV/VIS-Spektroskopie

Von den Komplexen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**23**) wurden UV/VIS-Spektren in Lösung aufgenommen (vgl. Abbildung 148). In Tabelle 49 sind alle darin gefundenen Übergänge mit ihren molaren Extinktionskoeffizienten aufgelistet.

Tabelle 49 UV/VIS-Daten der Komplexe 21, 22 und 23.

Komplex	$\lambda_{\text{Max}} (\epsilon_M) / [\text{nm}] ([\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$	LM
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (21)	815 (18), 421 (sh, 1642), 322 (13701), 250 (sh, 22800)	MeCN
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (22)	974 (21), 790 (sh, 11), 446 (1382), 414 (2000), 326 (14200)	DMF
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (23)	365 (15600), 284 (sh, 19100)	DCM

Im UV/VIS-Spektrum von Komplex **21** in MeCN können bei 421 nm ($\epsilon_M = 1640 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 322 nm ($\epsilon_M = 13700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und als Schulter bei 250 nm ($\epsilon_M = 22800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) Übergänge im Bereich von CT-Banden beobachtet werden. Komplex **22** zeigt in diesem Bereich vier Banden, welche bei 446 nm ($\epsilon_M = 1380 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 414 nm ($\epsilon_M = 2000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), 326 nm ($\epsilon_M = 14200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und bei 274 nm ($\epsilon_M = 17800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als Schulter liegen. Hierbei wurde das Spektrum in DMF aufgenommen. Zusätzlich konnten in Messungen mit höheren Konzentrationen weitere Banden beobachtet werden, die aufgrund des geringen Extinktionskoeffizienten auf d-d-Übergängen beruhen. Bei Komplex **21** mit dem L-N₄Me₂-Liganden und dtpyim-m als Co-Ligand liegt dieser Übergang bei 815 nm mit $\epsilon_M = 18 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nach Austausch des makrozyklischen Liganden zu L-N₄^tBu₂ tritt in Komplex **22** eine d-d-Bande bei 974 nm ($\epsilon_M = 21 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf. Zusätzlich ist bei ungefähr 790 nm ($\epsilon_M = 11 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) eine Schulter erkennbar. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit von Verbindung **23** in DCM konnten für diesen Komplex ausschließlich CT-Banden ermittelt werden, welche bei 365 nm ($\epsilon_M = 15600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 284 nm ($\epsilon_M = 19100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) liegen. In anderen Lösungsmitteln, wie beispielsweise MeCN, MeOH und DMF, liegt Komplex **23**, wie NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen, nicht vor. Stattdessen zeigt sich ein Austausch des sterisch anspruchsvollen Co-Liganden dtchim-m mit Lösungsmittelmolekülen. Dies kann anhand scharfer Signale des Liganden im typischen Bereich diamagnetischer Moleküle in den NMR-Spektren beobachtet werden. Daher können keine Aussagen über d-d-Übergänge von **23** in Lösung getroffen werden.

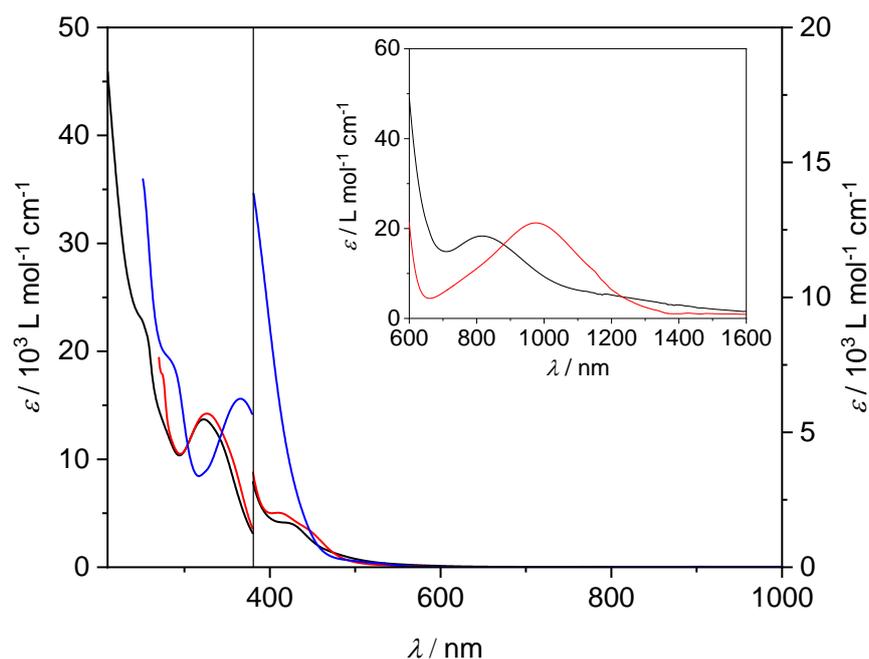


Abbildung 148 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (schwarz) in MeCN, $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (rot) in DMF und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (blau) in DCM.

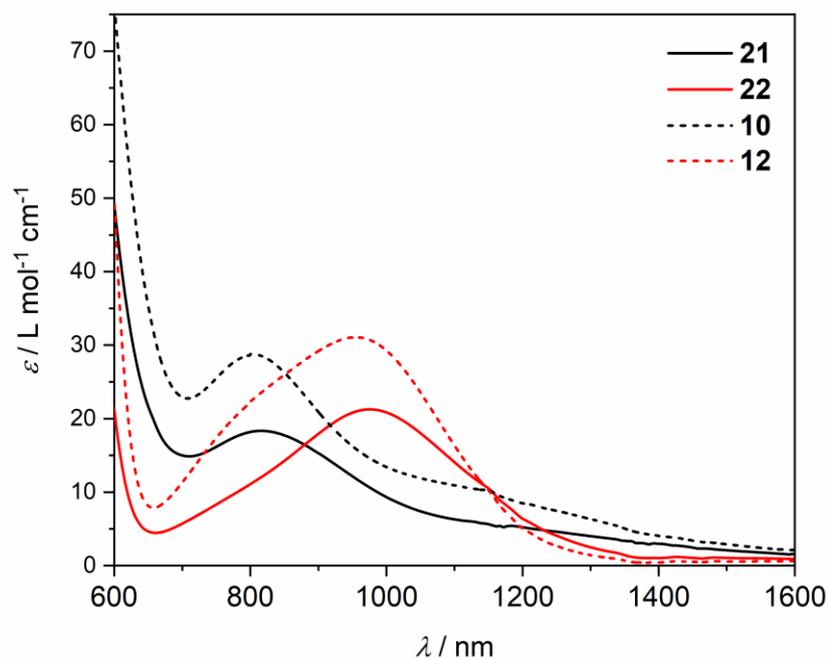


Abbildung 149 Vergleich der d-d-Übergänge der Verbindungen **10** und **12** mit **21** und **22**.

Die d-d-Übergänge in den Spektren der Verbindungen **21** und **22** können mit den analogen Verbindungen ohne Thiophensubstituenten $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**10**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**12**) verglichen werden (vgl. Abbildung 149). Hierbei zeigen sich sowohl bei

den L-N₄Me₂ als auch bei den L-N₄^tBu₂ enthaltenen Komplexen nur geringe Verschiebungen der Bandenmaxima. In beiden Fällen wird eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen beobachtet. Bei einem Vergleich von **21** mit **10** liegt der ermittelte Wert bei 183 cm⁻¹ und bei **22** und **11** bei 128 cm⁻¹.

Für photochemische Untersuchungen ist die Lage der Bande der Thiophenringe von Bedeutung, da für den lichtinduzierten Ringschluss idealerweise mit dieser Wellenlänge eingestrahlt werden sollte. Diese Bande kann in allen drei Spektren gefunden werden. Da diese Übergänge in den UV/VIS-Spektren der Verbindungen **10** bis **16** nicht auftreten, kann sicher davon ausgegangen werden, dass diese Banden auf Übergänge in den Thiophenringen zurückzuführen sind. Dies zeigt sich bei dem Vergleich der UV/VIS-Spektren der Komplexe [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)]²⁺ (**10**), [Co(L-N₄^tBu₂)(pyim-H)]²⁺ (**12**) und [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)]²⁺ (**14**) mit den Thiophenringen enthaltenden Komplexen **21**, **22** und **23** in Abbildung 150. Hierbei sollte jedoch erwähnt sein, dass die Liganden **L1** und **L3** am Imidazolring methyliert sind und in den Co-Liganden pyim-H und chim-H nicht. Der Einfluss des Substituenten am Imidazolring auf die elektronischen Eigenschaften der Komplexe sollte jedoch so gering sein, dass in diesem Fall die Methylierung für die Diskussion der Ergebnisse irrelevant ist. In Abbildung 151 sind die Spektren der Komplexe **21** bis **23** und der Co-Liganden **L1** und **L3** dargestellt. Bei den Komplexen **21** und **22** zeigt sich der Übergang, der auch im Spektrum des ungebundenen Liganden zu sehen ist, bei 322 nm und 326 nm. Diese Werte stehen in sehr guter Übereinstimmung mit dem UV/VIS-Spektrum des freien Liganden dtpyim-m (**L1**). Der Wert dieses Übergangs ist bei **L1** mit 318 nm nur geringfügig zu höheren Energien verschoben. Im Spektrum von Komplex **23** wird bei 365 nm eine Bande beobachtet. Auch hier kann anhand des Werts von 356 nm eine minimale Verschiebung zu größeren Wellenzahlen, im Vergleich zum freien Liganden dtchim-m (**L3**), gefunden werden. Weiterhin ist auffallend, dass die Extinktionskoeffizienten der Banden der unkomplexierten Liganden geringfügig größer sind. Bei den analogen Eisen(II)-Komplexen war dies nicht der Fall. Hier wurden bei den Komplexen deutlich größere Extinktionskoeffizienten gefunden.

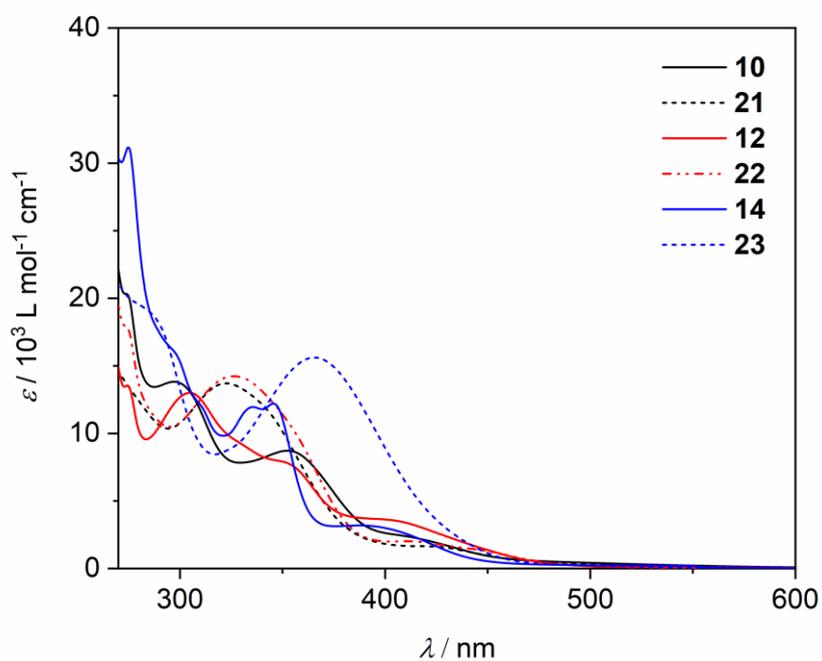


Abbildung 150 Vergleich der UV/VIS-Spektren der Cobalt(II)-Komplexe mit Thiophenringen (21 bis 23) und den analogen Verbindungen ohne Thiophenringen 10, 12 und 14.

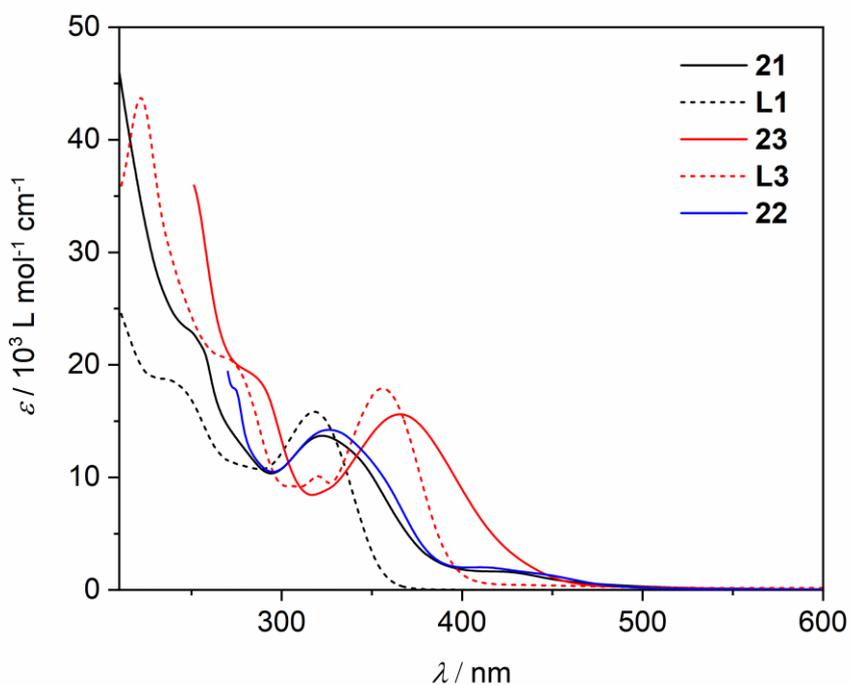


Abbildung 151 Vergleich der UV/VIS-Spektren der Cobalt(II)-Komplexe 21, 22 und 23 mit den Liganden dtpyim-m (L1) und dtchim-m (L3).

Mit Hilfe der Evans-NMR-Methode wurde auch der Spinzustand der Komplexe in gelöster Form bestimmt. Hierbei zeigt Komplex **21** zwischen 238 K und 338 K in MeCN einen *Spin Crossover*. Daher wurde das UV/VIS-Spektrum auch temperaturabhängig untersucht. Wie bereits bei den Komplexen **10** bis **16** beobachtet werden konnte, lassen sich bei den Cobalt(II)-Komplexen mit Diazapyridinophanliganden keine charakteristischen Banden, sowohl bei hohen Energien als auch im Bereich der d-d-Banden, für den *low*- bzw. *high-spin*-Zustand ermitteln. Dies belegen auch die in Abbildung 152 dargestellten temperaturabhängigen Spektren von Komplex **21**.

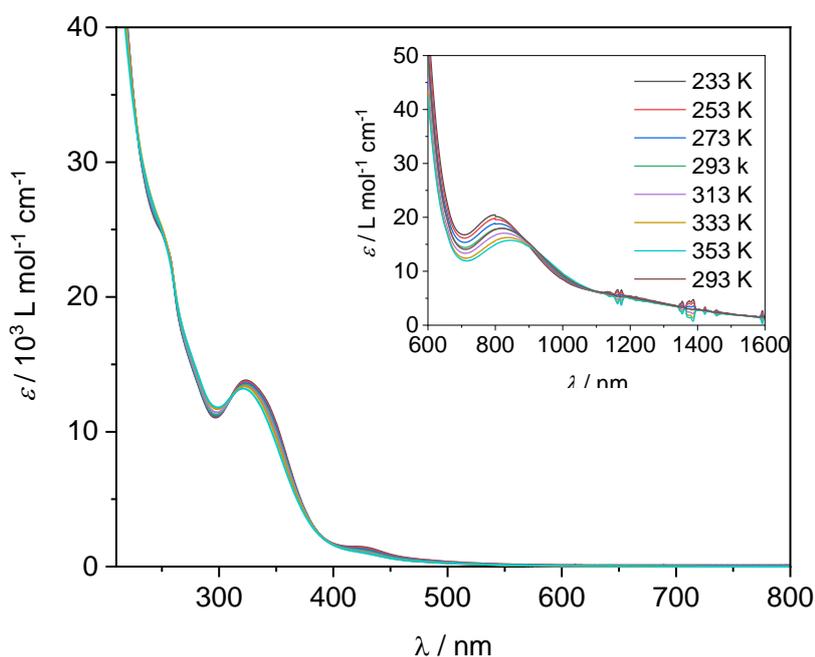


Abbildung 152 Temperaturabhängige UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**) in DMF.

3.4.3.3 Infrarot-Spektroskopie

In Abbildung 153 sind die ATR/IR-Spektren der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**21**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**22**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**23a**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**23b**) abgebildet. In allen Spektren können für den Diazapyridinophanliganden und den jeweils verwendeten Co-Liganden charakteristische Banden beobachtet werden. Die Verbindungen **21**, **23a** und **23b** zeigen bei 1072 cm^{-1} und 621 cm^{-1} Schwingungen, die dem Perchlorat-Gegenion zugeordnet werden können. Das Gegenion Tetraphenylborat der Verbindung **22** kann anhand der Banden bei 705 cm^{-1} und 612 cm^{-1} detektiert werden. Darüber hinaus ist bei 1672 cm^{-1} das im Kristallverbund eingelagerte Acetonitril zu erkennen. Bei einem Vergleich des Spektrums der lösungsmittelfreien Verbindungen **23a** mit **23b**, wo 1.5 eq. DCM im Kristallgitter pro Komplexkation eingelagert sind, kann ausschließlich im Fall von **23b** bei 723 cm^{-1} eine Bande beobachtet werden, die auch im IR-Spektrum von reinem DCM auftritt.^{89,101}

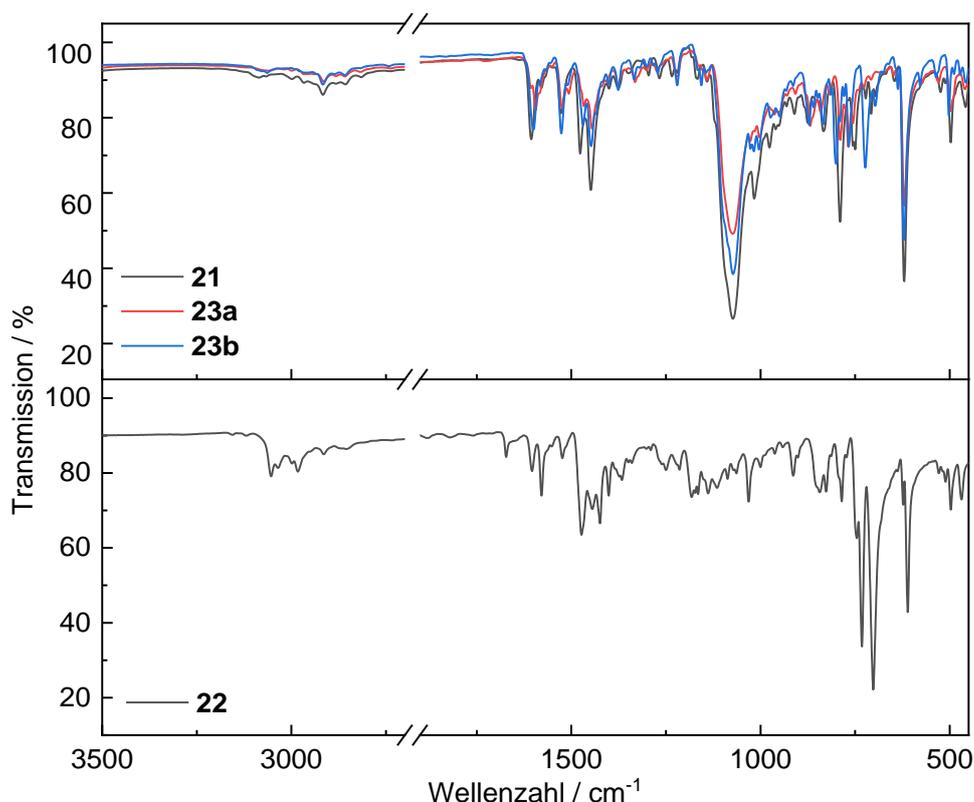


Abbildung 153 ATR/IR-Spektren der $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltenden Verbindungen **21**, **23a** und **23b** (oben) und der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltenden Verbindung **22** (unten).

3.4.4 Elektrochemische Untersuchungen

Die Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) wurden elektrochemisch untersucht. Der Oxidationsprozess im Cyclovoltammogramm von **17** bei 0.33 V vs. SCE kann einer $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation zugeordnet werden. Anhand der Stromstärkenverhältnisse $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ handelt es sich um einen quasireversiblen Prozess (vgl. Tabelle 51). Bei Komplex **22** kann, aufgrund der Überlagerung mit der irreversiblen Oxidation der Tetraphenylborationen bei ungefähr 0.90 V vs. SCE, dieser Oxidationsprozess nicht beobachtet werden. Dennoch kann daraus gefolgert werden, dass der $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ enthaltende Komplex **22** im Vergleich zur Verbindung mit dem $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ -Liganden **21**, bezüglich der Oxidation zu $\text{Co}(\text{III})$ stabilisiert ist. Dies steht im Einklang mit den analogen Eisen(II)-Komplexen und auch den Cobalt(II)-Komplexen **10** bis **16**.

Tabelle 50 Oxidations- und Reduktionspotentiale $E_{1/2}$ der Komplexe **21** und **22** in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung vs. SCE.

Komplex	$E_{1/2}$ (Oxidation) / [V]	$E_{1/2}$ (Reduktion) / [V]
$[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (21)	0.33	-1.18
$[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (22)	-	-1.10

Auf der Reduktionsseite liegt sowohl bei **21** als auch bei **22** ein quasireversibler Prozess vor, der vermutlich auf eine Reduktion des Co-Liganden dtpyim-m zurückgeführt werden kann. Dieser nimmt für $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**) einen Wert von -1.18 V vs. SCE an. Bei $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) befindet sich das Halbstufenpotential bei -1.10 V vs. SCE. Hierbei kann, im Vergleich zur Oxidation, bei Verbindung **22** bezüglich der Reduktion gegenüber **21** eine Destabilisierung gefunden werden. Bei allen weiteren Reduktionsprozessen bei niedrigeren Spannungen handelt es sich möglicherweise um Reduktionen des makrozyklischen Diazapyridinophanliganden.

Tabelle 51 Stromstärkenverhältnisse $|i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}|$ der Oxidationen und Reduktionen von **21** und **22**.

v / [mV/s]	$ i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} $		
	21 Ox	21 Red	22 Red
200	1.05	0.98	0.97
100	1.04	0.98	0.96
50	1.03	0.97	0.93
20	0.99	0.92	0.88
10	0.94	0.86	0.82

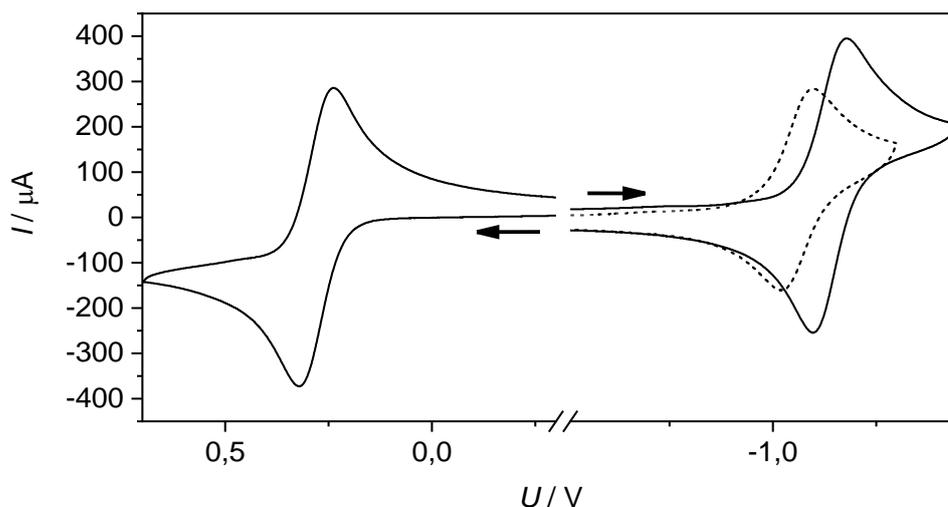


Abbildung 154 Cyclovoltammogramme der Komplexe $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) in einer 0.2 M MeCN/TBAP-Lösung (SR = 100 mV/s).

Bei einem Vergleich der elektrochemischen Untersuchungen eines Komplexes mit photochemisch schaltbarem Liganden **21** und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})]^{2+}$ (**10**) ist eine Stabilisierung des mit 2,5-Dimethylthiophenringen funktionalisierten Komplexes um 0.06 V vs. SCE bezüglich der $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Oxidation zu beobachten. Dieses Phänomen zeigte sich bereits bei den analogen Eisen(II)-Komplexen. Jedoch sollte erwähnt werden, dass unterschiedliche Substituenten am Imidazolring vorliegen, was einen Vergleich der Komplexe **21** und **10** erschwert. Die Tatsache, dass eine Methylgruppe das Halbstufenpotential zu höheren Werten verschieben sollte und somit die Differenz noch erhöhen würde, kann hingegen als Argument herangezogen werden, das die aufgestellte These unterstützt.

3.4.5 Kurzzusammenfassung

Aus den photochemisch schaltbaren Liganden dtpyim-m (**L1**) und dtchim-m (**L3**) konnten Cobalt(II)-Verbindungen mit den Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ analysenrein gewonnen und auf ihre strukturellen, magnetischen, spektroskopischen und auch elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden. Hierbei handelt es sich um die Verbindungen [Co(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](ClO₄)₂ (**21**), [Co(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (**22**), [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (**23a**) und [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (**23b**). Mit Hilfe der SQUID-Magnetometrie wurde gezeigt, dass Verbindung **21** im Feststoff ab ungefähr 150 K zu höheren Temperaturen graduelles SCO-Verhalten aufweist, das bei der gemessenen Höchsttemperatur von 400 K jedoch noch nicht abgeschlossen ist. Die Verbindung **22** mit L-N₄^tBu₂ und identischem Co-Liganden liegt hingegen bis 300 K vollständig im *low-spin*-Zustand vor. Erst oberhalb von Raumtemperatur wird sehr wahrscheinlich das geringe Anwachsen des χ_{MT} -Wertes auf beginnendes SCO-Verhalten zurückgeführt. Dies steht im Widerspruch zu den magnetischen Eigenschaften der Eisen(II)-Verbindungen **17** bis **20**. Bereits bei den Cobalt(II)-Verbindungen mit unsubstituierten Pyridin- bzw. Chinolinimidazoliganden **10** bis **16** wurde beobachtet, dass der L-N₄Me₂- im Vergleich zum L-N₄^tBu₂-Ligand den HS-Zustand favorisiert. Auch in Lösung konnte bei **21** und **22** ein *Spin Crossover* beobachtet werden. Die erhaltenen Werte der magnetischen Suszeptibilität, die aus der Evans-NMR-Methode ermittelt wurden, stehen mit den Ergebnissen der festen Proben im Einklang. Analog zu den Eisen(II)-Verbindungen zeigt sich eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands nach Austausch des Pyridin- mit dem Chinolinimidazoliganden als Co-Ligand. Verbindung **23a** zeigt nach SQUID-Magnetometrie SCO-Verhalten und befindet sich oberhalb von 100 K vollständig im *high-spin*-Zustand. Aufgrund der schlechten Kristallqualität wurde aus Dichlormethan umkristallisiert, was zu **23b** führte. Es zeigen sich hierbei abweichende Ergebnisse in den magnetischen Eigenschaften. Verbindung **23b** weist keinen *Spin Crossover* auf und liegt im gesamten gemessenen Temperaturbereich als HS-Verbindung vor. Aus den Kristallstrukturen von **22** und **23b** zeigt sich, dass die 2,5-Dimethylthiophenringe in der für einen konrotatorisch ablaufenden Mechanismus richtigen Ausrichtung zueinanderstehen, was für den angestrebten photochemisch initiierten intramolekularen Ringschluss von Bedeutung ist. Demgegenüber konnte in Verbindung **21** eine Fehlordnung eines Thiophenrings beobachtet werden, was auch in der analogen Eisen(II)-Verbindung der Fall war.

3.5 Photochemische Untersuchungen

3.5.1 Photochemie Liganden

3.5.1.1 UV/VIS-Spektroskopie

Die Liganden dtpyim-m (**L1**), dtpyim-ph (**L2**) und dtchim-m (**L3**) wurden mit UV-Licht unterschiedlicher Wellenlängen in Lösung unter Sauerstoffausschluss bestrahlt und währenddessen mit UV/VIS-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 155 ist die im Ligandenrückgrat stattfindende electrocyclische Reaktion des verwendeten Systems mit zwei 2,5-Dimethylthiophenringen in 4- und 5-Position des Imidazolrings am Beispiel der Liganden **L1**, **L2** und **L3** dargestellt. Die beiden Formen eines Liganden werden hierbei mit **o-L** und **g-L** abgekürzt, wobei erstgenannte für die offene und zweitgenannte für die nach Ringschluss gebildete geschlossene Form steht.

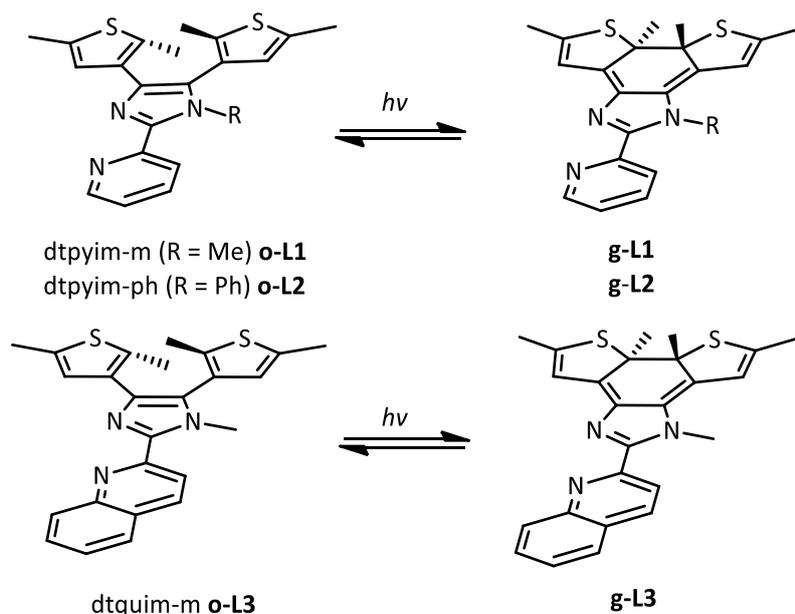


Abbildung 155 Schematische Darstellung des photochemisch initiierten Ringschlusses in den Liganden dtpyim-m (**L1**), dtpyim-ph (**L2**) und dtchim-m (**L3**).

In den UV/VIS-Spektren aller drei Verbindungen ist bei zunehmender Bestrahlungsdauer das Auftreten zwei neuer Banden zu beobachten, welche auf den intramolekularen Ringschluss zurückzuführen sind. Diese neuen Banden können daher den Liganden in ihren geschlossenen Formen **g-L1**, **g-L2** und **g-L3** zugeordnet werden, was bereits für dtpyim-m (**o-L1**), dtpyim-ph (**o-L2**) und auch in diversen Verbindungen mit vergleichbaren Systemen in der Literatur

gezeigt werden konnte.^{56–58} In Tabelle 52 sind alle UV/VIS-Banden der Verbindungen **L1** bis **L3** jeweils am Bestrahlungsbeginn und -ende aufgelistet.

Tabelle 52 Banden der UV/VIS-Spektren der Liganden dtpyim-m (L1), dtpyim-ph (L2) und dtchim-m (L3) vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht.

Ligand	λ_{Max} / [nm]	t / [min]	$\lambda_{Max} (\epsilon_M)$ / [nm] ([L mol ⁻¹ cm ⁻¹])
dtpyim-m (L1)	320	0	318 (16700), 240 (sh, 19500)
		5	581 (5920), 400 (sh, 2710), 309 (17800), 229 (18400)
dtpyim-ph (L2)	320	0	313 (19400), 275 (sh, 20300)
		5	568 (2660), 406 (sh, 1150), 310 (20600), 275 (21100)
dtchim-m (L3)	360	0	364 (13000), 347 (16100), 321 (10900)
		2	597 (4210), 431 (sh, 3520), 361 (sh, 11900), 335 (18800), 318 (sh, 17900)

Im Spektrum des Liganden **L1** in seiner offenen Form in MeCN wird eine Bande bei 318 nm ($\epsilon_M = 16700 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und weiterhin eine Schulter bei 240 nm ($\epsilon_M = 19500 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachtet. Nach einer Bestrahlungsdauer von fünf Minuten mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Max} = 320 \text{ nm}$ treten bei 581 nm ($\epsilon_M = 5920 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 400 nm ($\epsilon_M = 2710 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zwei neue Übergänge auf, die dem Liganden **L1** in seiner geschlossenen Form **g-L1** zugeordnet werden können. Des Weiteren liegt ein Anwachsen der Bande bei 318 nm vor. Der molare Extinktionskoeffizient nimmt dann einen Wert von $\epsilon_M = 17800 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ an. Zusätzlich findet eine bathochrome Verschiebung zu 309 nm statt. Der Extinktionskoeffizient der Schulter bei 240 nm nimmt um ungefähr $1140 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ab und ist nach Bestrahlung als Bande bei 229 nm ($\epsilon_M = 18400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu erkennen. In **L2** zeigen sich die Banden der Verbindung der geschlossenen Form bei 568 nm ($\epsilon_M = 2660 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und als Schulter bei 406 nm ($\epsilon_M = 1150 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Wie in **L1** ist auch bei **L2** eine Zunahme und bathochrome Verschiebung einer Bande nach der Umwandlung von **o-L2** in **g-L2** zu beobachten. Wohingegen bei **o-L2** ein Übergang bei 313 nm ($\epsilon_M = 19400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten ist, liegt dieser nach Bestrahlung bei 310 nm ($\epsilon_M = 20600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Bei 406 nm ($\epsilon_M = 19426 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 568 nm ($\epsilon_M = 19400 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) treten zwei neue Banden auf, die **g-L2** zugeordnet werden können. Die Ergebnisse der UV/VIS-Spektroskopie der Verbindungen dtpyim-m (**L1**) und dtpyim-ph (**L2**) stehen mit den früheren Untersuchungen anderer Arbeitsgruppen in guter Übereinstimmung. Für den Liganden **L1** wurde ein Wert von 580 nm von Peng gefunden. Hierbei wurde ebenfalls mit einer Wellenlänge von $\lambda_{Max} = 320 \text{ nm}$

eingestrahlt. Im Gegensatz zu dieser Arbeit wurde Chloroform anstatt Acetonitril verwendet. Der Ligand mit Phenyl-Substituent **L2** konnte bereits von *Lee* photochemisch untersucht werden, wobei nach Bestrahlung mit UV-Licht eine neue Bande bei 575 nm festgestellt wurde. Die geringe Abweichung dieses Wertes kann auf unterschiedliche Messbedingungen zurückgeführt werden. Es wurde in Dichlormethan mit einer anderen Konzentration gemessen und darüber hinaus mit einer Wellenlänge von 325 nm eingestrahlt.

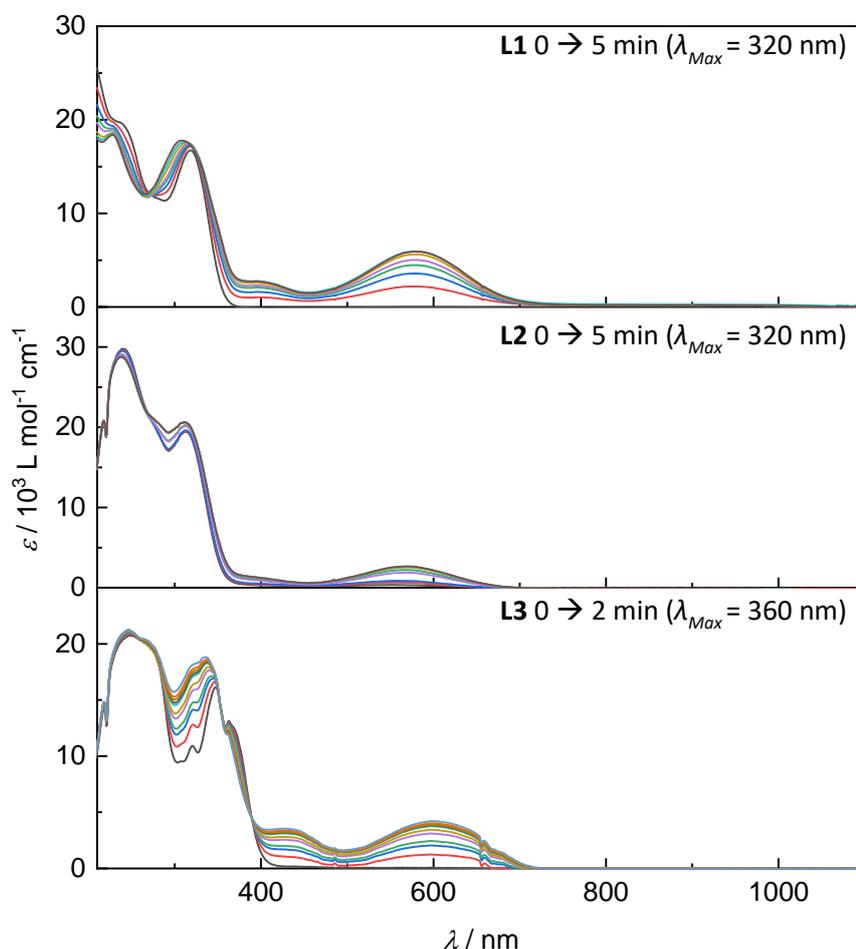


Abbildung 156 Veränderung der UV/VIS-Spektren von dtpyim-m (**L1**), dtpyim-ph (**L2**) und dtchim-m (**L3**), während einer Bestrahlung mit UV-Licht verschiedener Wellenlänge in MeCN.

Im Gegensatz zu den Liganden **L1** und **L2**, die auf dem Pyridinimidazol-Grundgerüst basieren, zeigen die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen des Liganden dtchim-m (**L3**), dass bei einer Einstrahlung mit $\lambda_{Max} = 360 \text{ nm}$ bereits nach zwei Minuten die neu auftretende Bande, die der geschlossenen Form **g-L3** zugeordnet werden kann, ihr Maximum erreicht. Diese liegt bei einer Wellenlänge von 597 nm ($\epsilon_M = 4020 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Zusätzlich zeigt sich, wie bei den

Liganden **L1** und **L2**, eine zweite, weniger intensive Bande, welche bei **L3** bei einer Wellenlänge von 431 nm ($\epsilon_M = 3520 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) als Schulter gefunden wird. Beide Übergänge sind im Vergleich zu **L1** und **L2** in Richtung höherer Energien verschoben. Im UV/VIS-Spektrum des Liganden **L3** in offener Form, kann auch das Chromophor der Thiophenringe bei höheren Energien gefunden werden. Diese Bande liegt bei 364 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $13000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Daher wurde bei der Verbindung **L3** mit 360 nm eine andere Wellenlänge für die photochemische Umwandlung verwendet als bei **L1** und **L2**. Hier liegen die Banden der Thiophenringe bei 318 nm und 313 nm.

Im Verlauf der photochemischen Untersuchungen von **L1** wurden bei längeren Bestrahlungszeiten zur Theorie abweichende Ergebnisse beobachtet. Bei solchen photochemischen Experimenten folgt nach 15 min auf das Anwachsen der für die geschlossenen Form charakteristischen Bande wieder eine Abnahme der Intensität (vgl. Abbildung 157). Bei gleichzeitiger Abnahme liegt eine Zunahme eines neuen Übergangs bei 298 nm vor, was mit dem Auftreten einer weiteren, dritten Spezies begründet werden kann, da das zu diesem Zeitpunkt vorliegende Spektrum auch nicht mit **o-L1** übereinstimmt. Dieses Phänomen wurde mit Hilfe der NMR-Spektroskopie genauer untersucht und wird im folgenden Kapitel weiter diskutiert.

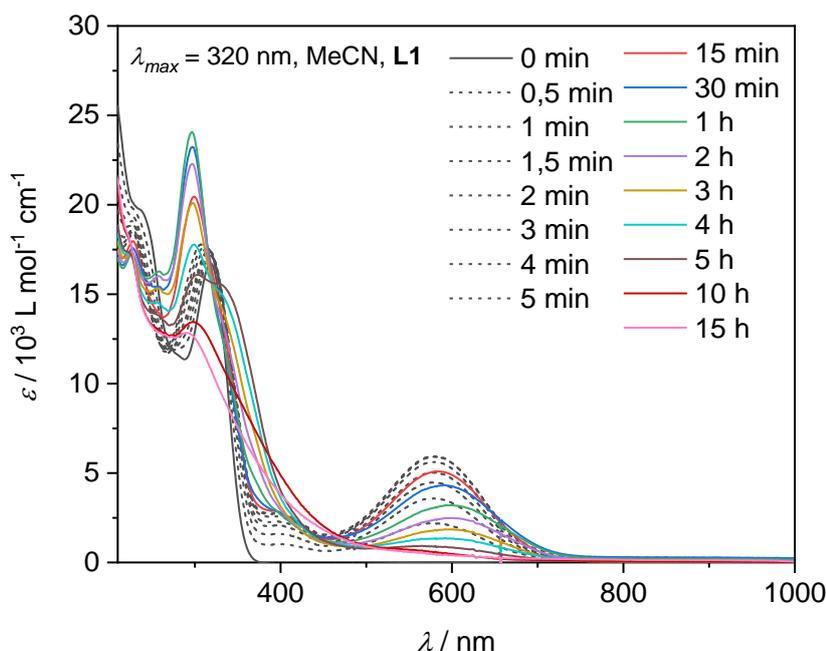


Abbildung 157 Veränderung des UV/VIS-Spektrums von dtpyim-m (**L1**) während einer Bestrahlung mit $\lambda_{Max} = 320 \text{ nm}$ in MeCN innerhalb von 15 h.

3.5.1.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die photochemische Umsetzung der Liganden dtpyim-m (**L1**) und dtchim-m (**L3**) wurden auch mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. In Abbildung 158 sind die in einem Zeitraum von 12 Stunden erhaltenen Spektren der Verbindung **L1** abgebildet. Eine in Acetonitril gelöste Probe des Liganden in offener Form (**o-L1**) wurde dafür mit UV-Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda_{\text{Max}} = 320$ nm bestrahlt. Die Probe wurde zuvor in einer Stickstoffatmosphäre vorbereitet.

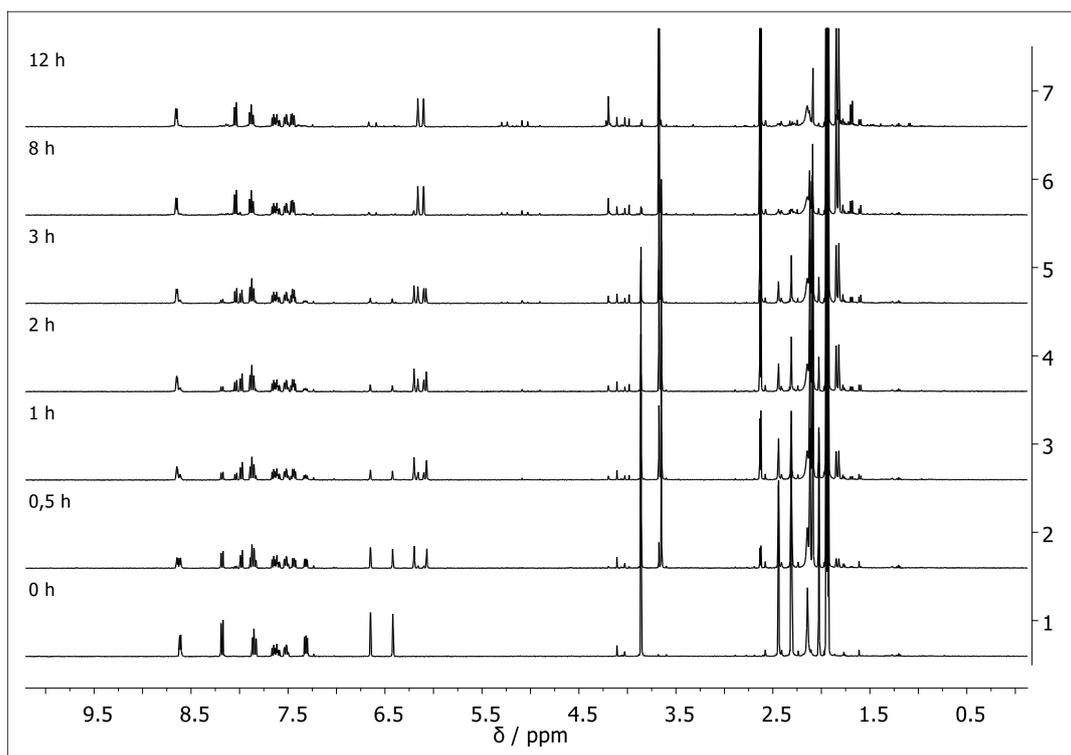


Abbildung 158 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **L1** während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 320$ nm (0 bis 10 ppm).

Während der Bestrahlungsdauer ist das Auftreten neuer Signale unter gleichzeitiger Abnahme von zu Beginn vorliegenden Signalen der Verbindung **o-L1** zu beobachten, was für die in den UV/VIS-Spektren gefundene photochemisch initiierte Ringbildung spricht. Nach 30 min Bestrahlung des Liganden in seiner offenen Form (**o-L1**) können die neu auftretenden Peaks daher der geschlossenen Form (**g-L1**) zugeordnet werden. Bei längerer Lichteinstrahlung kann zusätzlich eine weitere Spezies identifiziert werden. Hierbei handelt es sich, wie in Abbildung 159 schematisch dargestellt, um eine weitere geschlossene Form der Ausgangsverbindung **o-L1**, die im Folgenden mit **g-L1'** abgekürzt wird, die aus einer intramolekularen Umwandlung von **g-L1** resultiert. Dies war zu Beginn der vorliegenden Arbeit für die eingesetzten Liganden

L1 noch nicht bekannt. Generell handelt es sich um ein noch wenig aber dennoch in der Literatur an strukturell ähnlichen Verbindungen beschriebenes Phänomen.^{49,51}

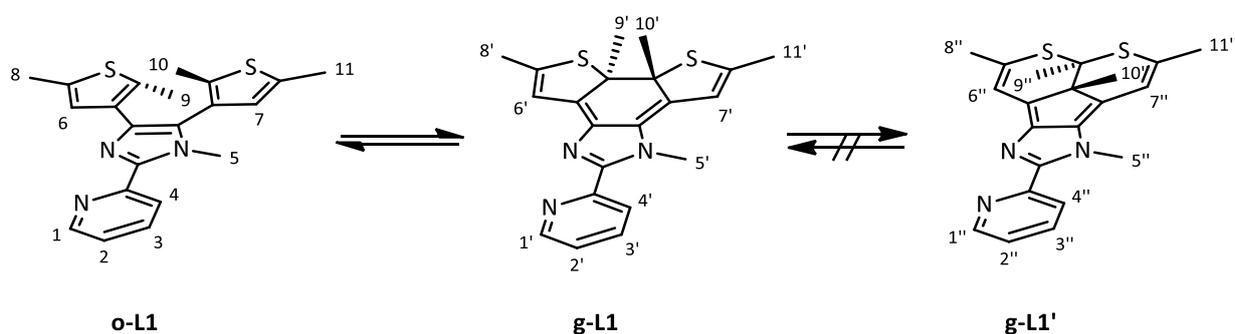


Abbildung 159 Photochemische Umwandlung von dtpyim-m (**o-L1**) zu **g-L1** und **g-L1'**.

Es zeigt sich des Weiteren, dass nach Auftreten der dritten Spezies **g-L1'** nach ungefähr 30 min zunächst keine Intensitätsänderungen der Peaks von **g-L1** beobachtet werden. Das System befindet sich ab diesem Zeitpunkt somit in einem Gleichgewicht, was dafürspricht, dass die Umsetzung von **o-L1** zu **g-L1** und **g-L1** zu **g-L1'** gleich schnell verläuft. Nach drei Stunden ist **L1** in offener Form vollständig umgesetzt. Bei weiterer Bestrahlung von neun Stunden kann dann ausschließlich eine Umlagerung von **g-L1** zu **g-L1'** beobachtet werden. Auch ist festzustellen, dass es sich bei diesem Reaktionsschritt um eine irreversible Reaktion handelt. Im Gegensatz zu der Umsetzung von **o-L1** zu **g-L1**, wo nach einiger Zeit ohne Lichteinstrahlung die Rückreaktionen stattfindet und danach wieder ausschließlich die offene Form der Verbindung **L1** vorliegt. Alle im Spektrum zu beobachtenden Signale sind in Tabelle 53 aufgelistet und lassen sich eindeutig den drei genannten Spezies **o-L1**, **g-L1** und **g-L1'** zuordnen.

Tabelle 53 Übersicht der aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelten chemischen Verschiebungen der Signale von **o-L1**, **g-L1** und **g-L1'**.

Spezies	δ / [ppm]
o-L1	8.59 (d, 1H, H ₁), 8.17 (d, 1H, H ₄), 7.85 (t, 1H, H ₂), 7.31 (t, 1H, H ₃), 6.65 (s, 1H, H ₆), 6.42 ppm (s, 1H, H ₇), 3.86 ppm (s, 3H, H ₅), 2.45 (s, 3H, H ₁₀), 2.31 (s, 6H, H ₁₁), 2.04 ppm (s, 3H, H ₉).
g-L1	8.65 (d, 1H, H _{1'}), 7.98 (d, 1H, H _{4'}), 7.87 (t, 1H, H _{2'}), 7.45 (t, 1H, H _{3'}), 6.20 (s, 1H, H _{6'}), 6.07 ppm (s, 1H, H _{7'}), 3.65 ppm (s, 3H, H _{5'}), 2.12 (s, 6H, H _{8',10'}), 2.09 (s, 6H, H _{9',11'}).
g-L1'	8.65 (d, 1H, H _{1''}), 8.04 (d, 1H, H _{4''}), 7.88 (t, 1H, H _{2''}), 7.46 (t, 1H, H _{3''}), 6.16 (s, 1H, H _{6''}), 6.10 ppm (s, 1H, H _{7''}), 3.68 ppm (s, 3H, H _{5''}), 2.63 (s, 3H, H _{8''}), 2.62 (s, 3H, H _{11''}), 1.85 (s, 3H, H _{9''}), 1.82 ppm (s, 3H, H _{10''}).

In Abbildung 160 sind im Ausschnitt der Spektren zwischen 6.0 ppm und 9.0 ppm die Veränderungen der aromatischen Signale von **o-L1**, während der Umsetzung zu **g-L1**, zu beobachten. Zu Beginn zeigen sich die Signale der Wasserstoffatome des Pyridinrings bei 8.59 ppm (H_1) und 8.17 ppm (H_4) jeweils als Dublett und bei 7.75 ppm (H_2) und 7.20 ppm (H_3) als Triplet. Wohingegen bei **g-L1** das Dublettsignal von $H_{1'}$ bei 8.65 nur minimal verschoben ist, ist bei $H_{4'}$ eine deutliche Veränderung festzustellen, wobei das Signal bei 7.98 ppm Hochfeld verschoben ist. Die Triplettsignale von $H_{2'}$ und $H_{3'}$ können bei 7.87 ppm und 7.45 ppm im Spektrum gefunden werden.

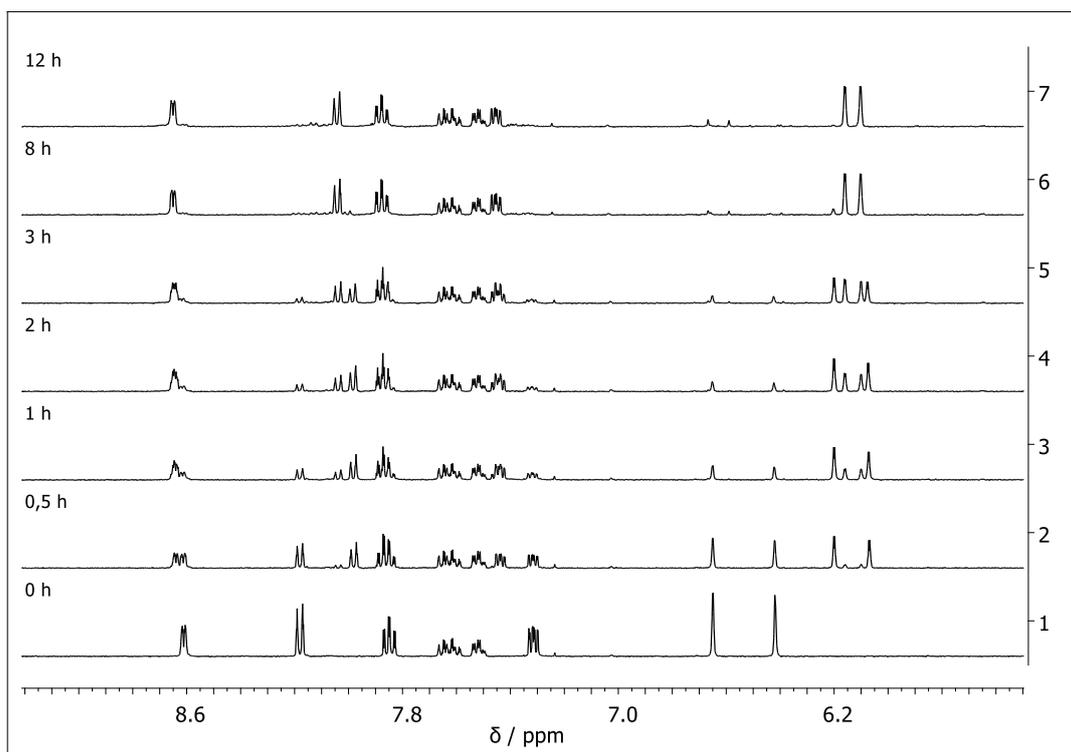


Abbildung 160 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden **L1** während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 320 \text{ nm}$ (5.5 bis 9.2 ppm).

Die Signale der Wasserstoffatome H_6 und H_7 der Thiophenringe liegen in der offenen Form bei 6.65 ppm bzw. 6.42 ppm und in der geschlossenen Form **g-L1** bei 6.20 ppm bzw. 6.07 ppm. Bei einem Vergleich der Peaks der Spezies **g-L1'** mit **g-L1** kann mit der vorliegenden Auflösung lediglich ein Dublett bei 8.04 ppm ($H_{4''}$) eindeutig identifiziert werden. Die Signale von $H_{1''}$, $H_{2''}$ und $H_{3''}$ zeigen keine signifikanten Verschiebungen und überlappen daher mit den Signalen von $H_{1'}$, $H_{2'}$ und $H_{3'}$. Bei 6.16 ppm und 6.10 ppm liegen Signale der aromatischen Wasserstoffatome $H_{6''}$ und $H_{7''}$. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung der beiden Peaks ist mit 0.06 ppm, im Vergleich zu **o-L1** und **g-L1**, am geringsten. Bei **g-L1** liegt dieser bei 0.13 ppm und bei **o-L1** ist mit einer Differenz von 0.23 ppm der größte Wert zu beobachten.

In Abbildung 161 sind die prozentualen Anteile aus den Integralen der Peaks der drei Komponenten o-L1, g-L1 und g-L1' gegen die Temperatur aufgetragen. Für die Bestimmung dieser Werte wurden die Signale der Wasserstoffatome der Thiophenringe H₆, H_{6'}, H_{6''} bzw. H₇, H_{7'}, H_{7''} herangezogen.

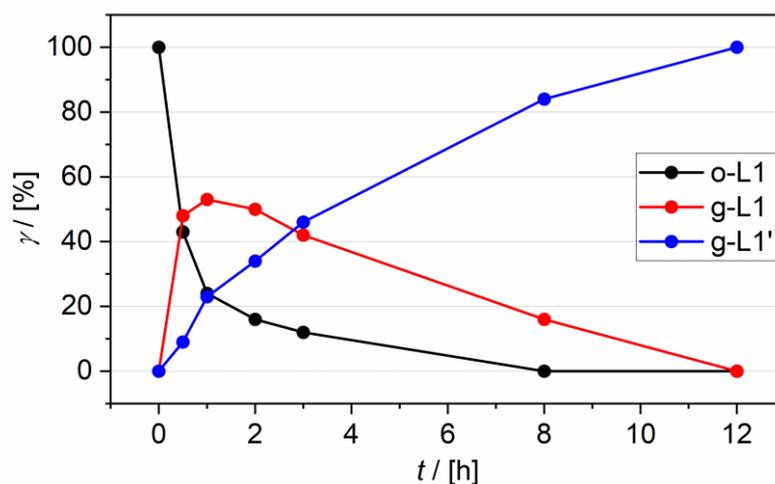


Abbildung 161 Darstellung des zeitlichen Verlaufs der photochemischen Umwandlung von L1 (γ = prozentualer Anteil von o-L1, g-L1 bzw. g-L1').

Im Bereich zwischen 1.7 ppm und 4.2 ppm können die Peaks der Wasserstoffatome der Methylgruppe am Imidazolring beobachtet werden (vgl. Abbildung 162). Auch hier zeigt sich der für die photochemisch initiierte Reaktion typische Verlauf der auftretenden Signale der Formen **g-L1** und **g-L1'** und der verschwindenden Signale von **o-L1**. Zu Beginn liegt das Singulettsignal bei 3.86 ppm (H₅). Nach kurzer Bestrahlung tritt dann bei 3.65 ppm das Signal von H_{5'} der geschlossenen Form **g-L1** auf. Bei längerer Bestrahlungsdauer kann ein weiterer Peak bei 3.68 ppm festgestellt werden, welcher den Wasserstoffatomen H_{5''} von **g-L1'** zugeordnet werden kann und während der gesamten Belichtungsdauer kontinuierlich an Intensität gewinnt. Einen weiteren Hinweis auf die hier beschriebenen postulierten Umwandlungen von **o-L1** zu **g-L1'** über das Zwischenprodukt **g-L1** liefern die Singulettsignale der vier Methylgruppen der 2,5-Dimethylthiophenringe. Diese können im Spektrum des Liganden **L1** bei 2.45 ppm, 2.31 ppm und 2.04 ppm beobachtet werden, wobei bei 2.31 ppm die Signale von zwei Methylgruppen überlagern. In der geschlossenen Form **g-L1** liegen diese bei 2.12 ppm und 2.09 ppm. Eine eindeutige Zuordnung erweist sich hierbei als schwierig. Bei weiterer Bestrahlungsdauer ist auch das Auftreten der Peaks der dritten Spezies **g-L1'** nachverfolgbar. Die Singulettsignale bei 2.63 ppm und 2.62 ppm können den

Wasserstoffatomen $H_{8''}$ und $H_{11''}$ und die bei 1.85 ppm und 1.82 ppm $H_{9''}$ und $H_{10''}$ zugeordnet werden.

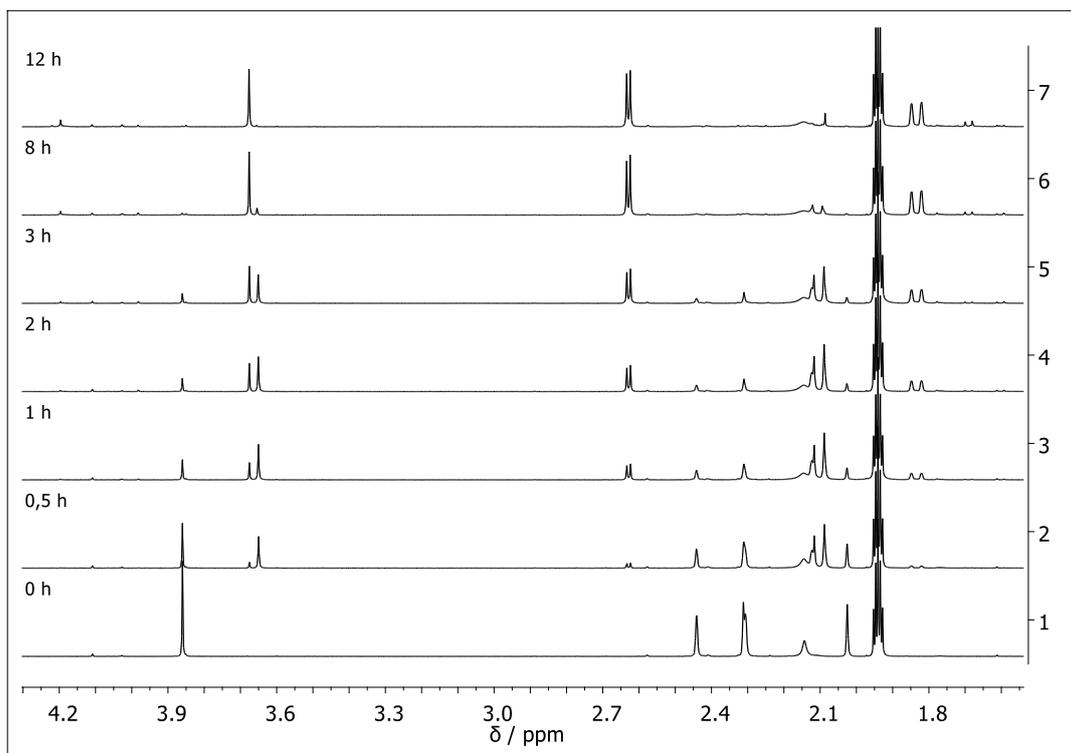


Abbildung 162 ¹H-NMR-Spektren des Liganden L1 während einer Bestrahlung mit $\lambda_{Max} = 320$ nm (1.5 bis 4.3 ppm).

Um die Reversibilität der electrocyclischen Umwandlung des Liganden L1 von der offenen zur ersten geschlossenen Form zu untersuchen, wurden die in Abbildung 163 und Abbildung 164 dargestellten Experimente durchgeführt. Dazu wurde zunächst eine Lösung von o-L1 in Acetonitril so lange bestrahlt, bis die maximale Umsetzung zu g-L1 erreicht war, bevor die irreversible Reaktion zur dritten Spezies g-L1' beginnen kann. Die Bestrahlung wurde daher nach ungefähr 20 min abgebrochen. Anhand der abnehmenden Signalintensitäten der Wasserstoffatome $H_{9'}$ und $H_{10'}$ zeigt sich die Rückbildung des Liganden in die offene Form o-L1. Nach drei Stunden können keine Signale der Verbindung g-L1 mehr festgestellt werden und der Ausgangszustand ist demnach wiederhergestellt (vgl. Abbildung 163). In einem zweiten Experiment mit identischen Startbedingungen wurde die Probe nach der Bestrahlungsdauer von 20 min mit UV-Licht unter Lichtausschluss gelagert. Eine quantitative Rückreaktion des in seiner geschlossenen Form vorliegenden Liganden g-L1 zu o-L1 war in diesem Fall erst nach zwei Tagen zu beobachten. Diese Untersuchungen zeigen demnach, dass es sich bei dem ersten photochemischen Reaktionsschritt um einen reversiblen Prozess handelt, dessen Umkehrung durch Licht im sichtbaren Bereich beschleunigt werden kann.

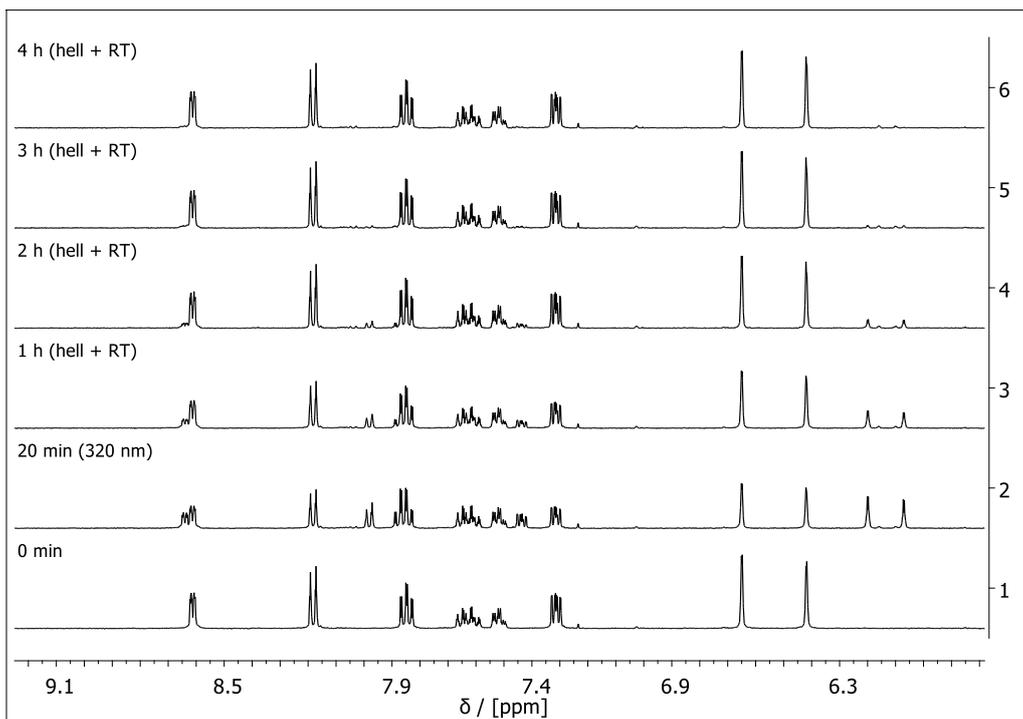


Abbildung 163 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden L3 während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 360 \text{ nm}$.

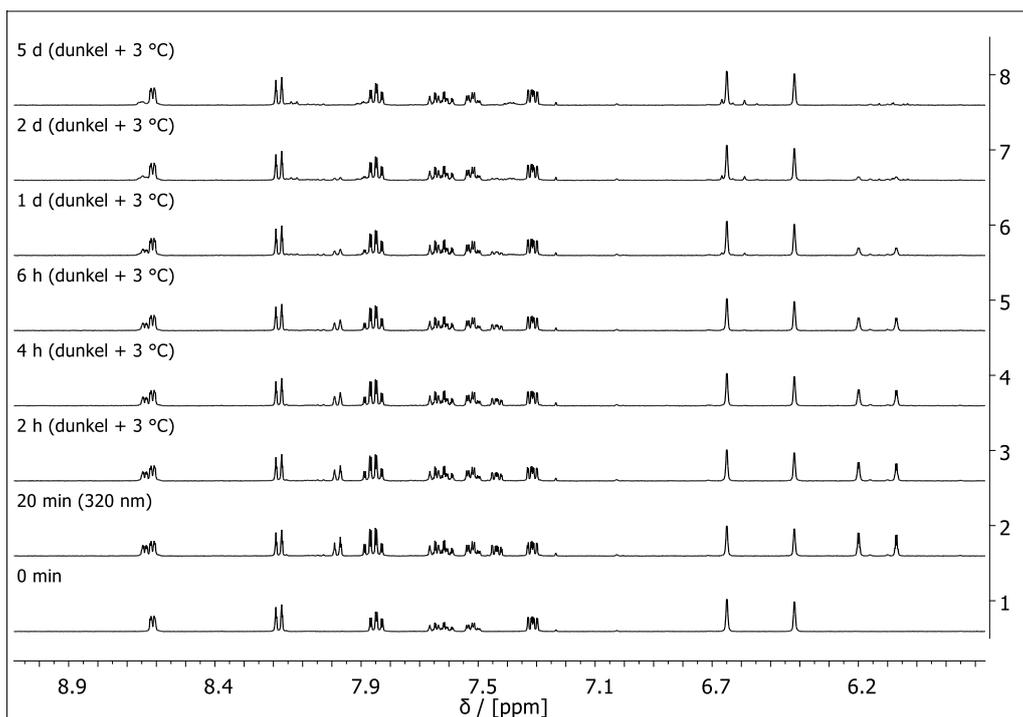


Abbildung 164 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Liganden L1 während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 320 \text{ nm}$ (Untersuchung der Rückreaktion von g-L1 zu o-L1).

Auch der Ligand dtchim-m (**L3**) wurde während der Bestrahlung mit UV-Licht anhand von ^1H -NMR-Spektroskopie in CD_3CN untersucht (vgl. Abbildung 165). Für die photochemische Umsetzung wurde eine Wellenlänge von $\lambda_{\text{Max}}=360\text{ nm}$ gewählt. Insgesamt wurden Experimente in einem Zeitraum von 16 h durchgeführt. In den ersten Messungen zwischen 0 h und 2 h kann ein vergleichbarer Verlauf der Zu- und Abnahme der jeweiligen Peaks der verschiedenen Komponenten beobachtet werden.

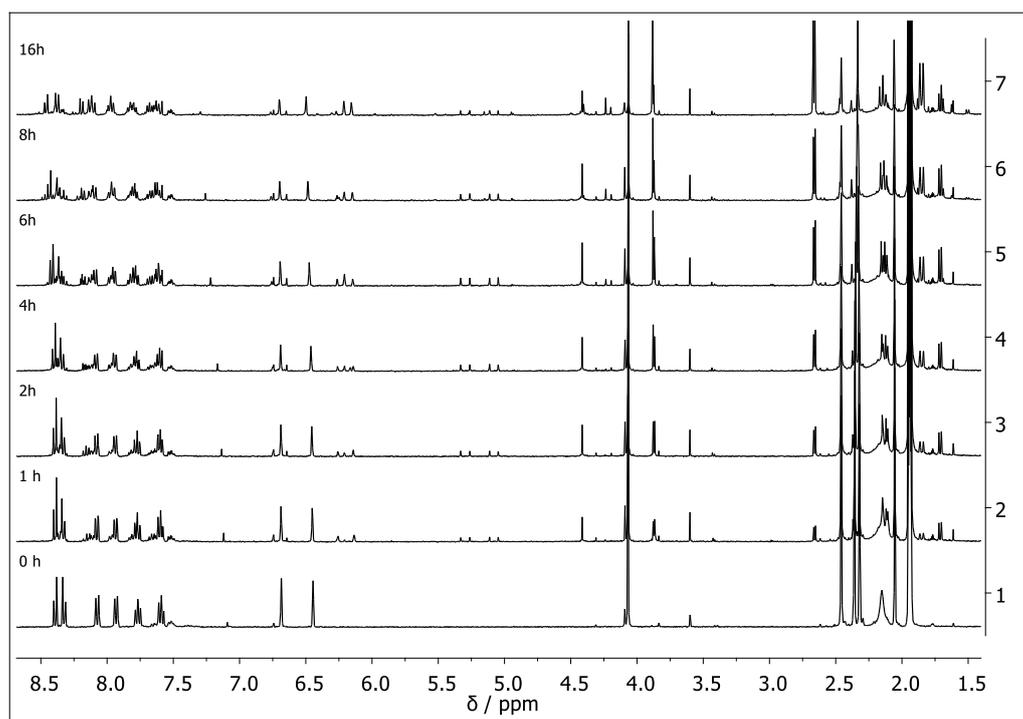


Abbildung 165 ^1H -NMR-Spektren des Liganden **L3** während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}}=360\text{ nm}$.

Dies zeigt sich besonders anhand der in Abbildung 166 dargestellten Ausschnitte der Spektren aus dem aromatischen Bereich zwischen 5.9 ppm und 8.8 ppm. Wie bei **L1** liegt bei **L3** zunächst die photochemisch initiierte Umwandlung von der offenen zur geschlossenen Form (**o-L3** zu **g-L3**) vor. Bei weiter andauernder Bestrahlung ist zudem das Auftreten einer irreversiblen, dritten Spezies **g-L3'** feststellbar. Bei einem Vergleich mit den Messungen des Liganden **L1** handelt es sich hierbei um das gleiche Phänomen (vgl. Abbildung 167). Zu Beginn können bei 8.45 ppm (d, 1H, H_2), 8.19 ppm (d, H_6), 8.08 ppm (d, H_3), 7.82 ppm (d, H_1), 7.70 ppm (t, H_5) und 7.52 ppm (t, H_4) die Peaks im aromatischen Bereich dem Chinolin-Fragment von **o-L3** zugeordnet werden. Die beiden Singulettssignale bei 6.62 ppm (H_8) und 6.55 ppm (H_9) gehören jeweils zu einem Wasserstoffatom eines Thiophenrings.

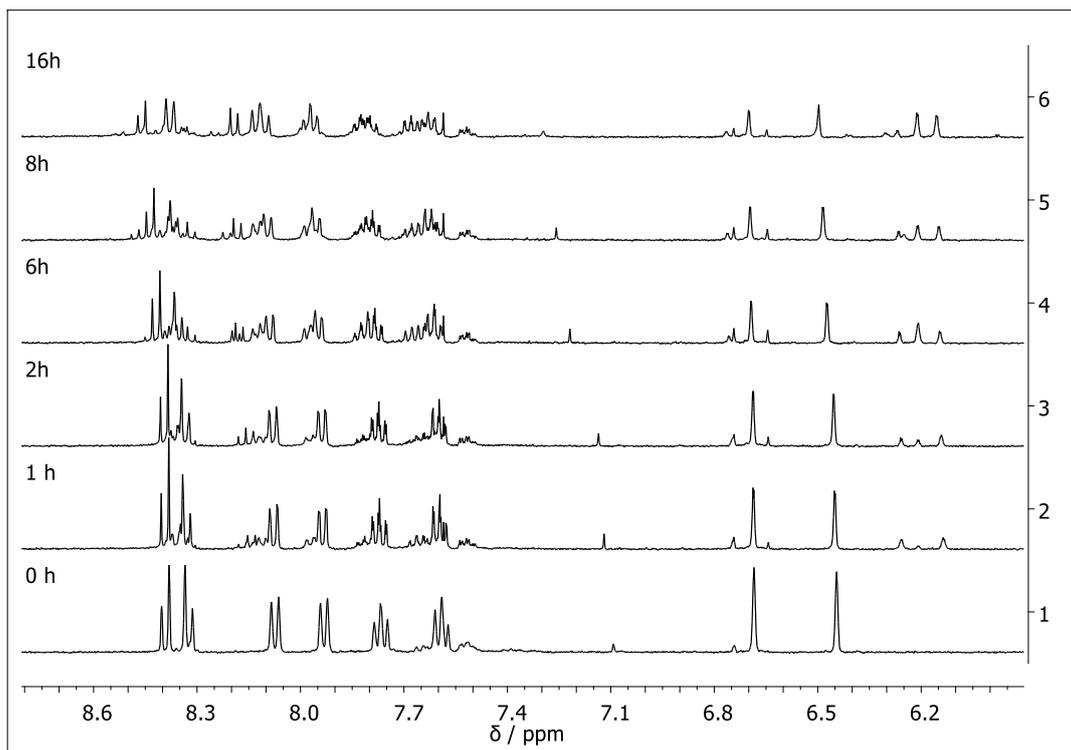


Abbildung 166 ^1H -NMR-Spektren des Liganden **L3** während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 360 \text{ nm}$ (6.0 bis 9.0 ppm).

Nach einer Stunde Bestrahlung sind bei 6.26 ppm und 6.14 ppm zwei neue Signale zu beobachten, die den Wasserstoffatomen der Thiophenringe des Liganden in der geschlossenen Form **g-L3** zugeordnet werden können. Im Bereich der aromatischen Signale ist bei den Wasserstoffatomen H₃, H₁, H₅ und H₄ eine Tieffeldverschiebung der neuen Signale feststellbar. Weitere neue Peaks liegen bei 8.14 ppm (d, H₃), 7.97 ppm (d, H₁), 7.81 ppm (t, H₅) und 7.66 ppm (t, H₄). Die Dublettsignale von H₂ und H₆ weisen keine Verschiebungen auf, jedoch können anhand der Messung nach einer Stunde Überlagerungen von mehreren Signalen beobachtet werden. Bei weiterer Einstrahlung von UV-Licht ist das in diesem Zeitraum kontinuierlich anwachsende Signal bei 6.21 ppm durch die Umsetzung von **g-L3** zu **g-L3'** zu erklären. Im Gegensatz zur photochemischen Reaktion von **g-L1** zu **g-L1'**, liegen nicht zwei separierte Signale vor. Es zeigt sich eine Abnahme des Peaks bei 6.26 ppm und eine gleichzeitige Zunahme bei 6.14 ppm. Daraus kann geschlossen werden, dass das Signal des Wasserstoffatoms des zweiten Thiophenrings von **g-L3'** mit dem der Spezies **g-L3** überlagert.

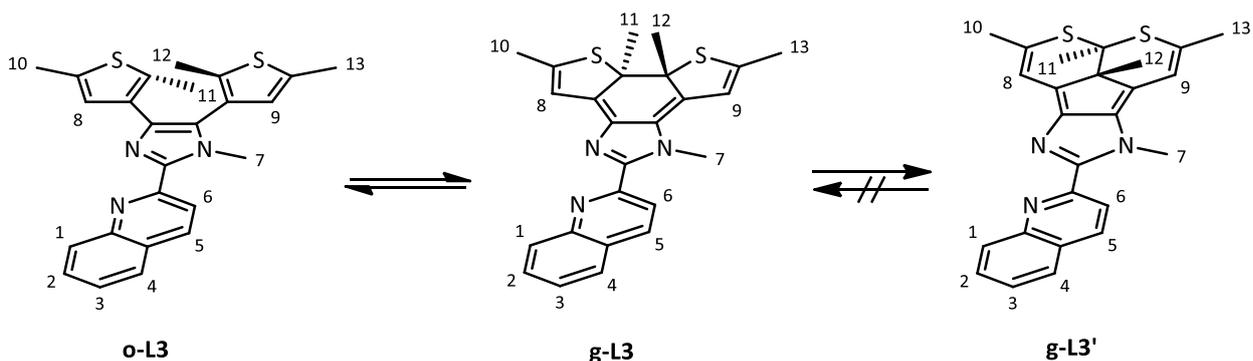


Abbildung 167 Photochemische Umwandlung von dtchim-m (o-L3) zu g-L3 und g-L3'.

Auch anhand der Methylgruppe kann die Umsetzung von **o-L3** zu **g-L3'** über das Zwischenprodukt **g-L3** verfolgt werden. Das Signal erfährt hierbei eine Hochfeldverschiebung von 4.07 ppm (**o-L3**) zu 3.87 ppm (**g-L3**). Mit zunehmender Bestrahlungsdauer ist eine Abnahme des Signals bei 3.87 ppm zu beobachten. Dies geschieht bei gleichzeitiger Zunahme eines neuen Peaks bei 3.88 ppm, der das Auftreten der Spezies **g-L3'** erklärt. Die Methylgruppen der Thiophenringe der Spezies **g-L1** können den Signalen zwischen 2.10 ppm und 2.15 ppm zugeordnet werden. Aufgrund von Überlagerungen ist hier keine genauere Zuordnung möglich. Die Singulettensignale der Methylgruppen in Verbindung **g-L3'** treten bei 2.67 ppm (H_8), 2.65 ppm (H_{11}), 1.86 ppm (H_9), und 1.84 ppm (H_{10}) auf und liegen somit in einem ähnlichen Bereich wie bei **L1** (vgl. Abbildung 168).

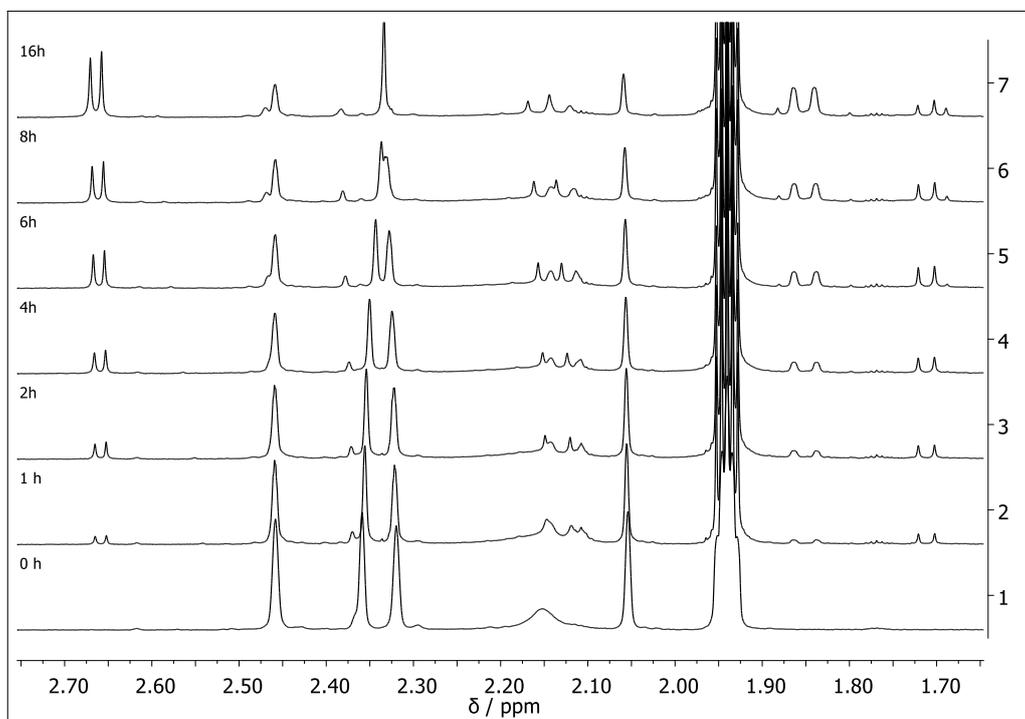


Abbildung 168 ^1H -NMR-Spektren des Liganden L3 während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 360 \text{ nm}$ (1.65 ppm bis 2.75 ppm).

Im Gegensatz zu den Bestrahlungsexperimenten von **L1** kann bei **L3** keine quantitativ ablaufende Umsetzung von **o-L3** zu **g-L1'** beobachtet werden. Wie in Abbildung 169 dargestellt, wird eine zu dem Liganden **L1** abweichende Veränderung der prozentualen Anteile gefunden. Wohingegen bei **L1** die geschlossene Form **g-L1** bis zu 50 % entsteht, wird bei **L3** bereits bei 20 % das Maximum des prozentualen Anteils von **g-L3** beobachtet. Dies führt dazu, dass die Geschwindigkeit der Umwandlung bei **L3** deutlich langsamer ist. Nach einer Bestrahlungszeit von 8 h sind ungefähr 50 % von **o-L3** umgesetzt. Zu diesem Zeitpunkt ist in den NMR-Experimenten von **L1** bereits kein Ligand in offener Form mehr zu beobachten und auch die intramolekulare, irreversible Umwandlung zu **g-L1'** fast abgeschlossen. Demnach eignet sich der Ligand **L1** deutlich besser für das Ziel einen *Spin Crossover* durch einen photochemisch initiierten Ringschluss zu erhalten. Da sich die beiden Liganden lediglich durch einen Substituenten am Imidazolring unterscheiden, kann dies als Ursache für die unterschiedlichen photochemischen Eigenschaften genannt werden. Das Chinolinfragment in **L3** könnte beispielsweise Absorptionsbanden im Bereich von 360 nm aufweisen und demnach einen gewissen Anteil des eingestrahlten Lichts absorbieren. Eine geringere Quantenausbeute hätte dann eine langsamere Reaktion zur Folge. Dass der Austausch von funktionellen Gruppen einen solchen Einfluss haben kann, wurde bereits in der Literatur gezeigt. Eine Vielzahl von Verbindungen der allgemeinen Form dtpyim-H mit diversen Substituenten am Pyridinring konnte von *M. M. Krayushkin* beschrieben werden.⁵⁶ Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Einführung einer Nitrogruppe die Umsetzung zur geschlossenen Form generell unterbindet. Es wurde postuliert, dass im Bereich des eingestrahlten Lichts zwischen 362 nm und 395 nm analoge Absorptionsbanden auftreten. Sowohl bei **L1** als auch bei **L3** ist jedoch, nach diesen NMR-Experimenten, ein quantitatives Schalten des Spinzustands eines Eisen(II)- oder Cobalt(II)-Komplexes nicht möglich, da ab einem gewissen Zeitpunkt die irreversible Umwandlung zu **g-L1'** oder **g-L3'** stattfindet. Auch im von *Kusniyarov et. al* publizierten Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ liegt keine vollständige Umwandlung vor. Es wurde mit einem Wert von ungefähr 60 % eine vergleichbare Umsetzung beobachtet wie bei der Verbindung **L1**.¹⁰²

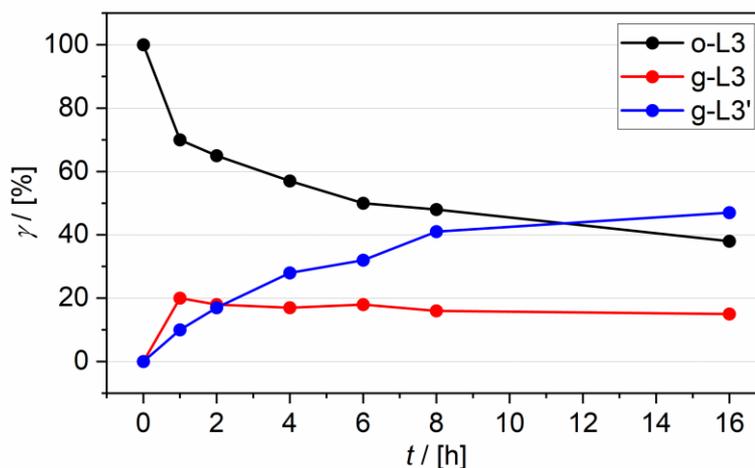


Abbildung 169 Darstellung des zeitlichen Verlaufs der photochemischen Umwandlung von **L3** (γ = prozentualer Anteil von **o-L3**, **g-L3** bzw. **g-L3'**).

Bei der Verbindung **L3** wurde nach einer Bestrahlungsdauer von 16 h das Experiment abgebrochen, da eine Abnahme aller Signale der drei Komponenten vorliegt. Zusätzlich treten im gesamten Spektrum eine Vielzahl von neuen Signalen auch nach Bestrahlungsende auf. Diese nehmen sowohl nach 7 als auch nach 14 Tagen an Intensität zu. Die Entstehung dieser Folgeprodukte ist deutlich schneller als die photochemisch initiierte Umwandlung zu **g-L3'**. Daher kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass auch der Ligand **L3** quantitativ in **g-L3'** überführt werden kann. Um welche Zerfalls- bzw. Nebenprodukte es sich handelt konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Eine Ursache für dieses Phänomen könnten geringe Mengen Luftsauerstoff im Probenbehälter sein, der radikalische Zerfallsreaktionen initiiert. Anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen von Proben der Verbindung **g-L1'** nach mehreren Tagen zeigen sich unter Abnahme der Intensitäten der Signale von **g-L1'** und zunehmender Signalintensitäten unbekannter Nebenprodukte vergleichbare Resultate. Die Liganden **L1** und **L3** wurden zusätzlich mit verschiedenen Wellenlängen bestrahlt. Hierbei konnte auch bei **L3** keine vollständige Umsetzung beobachtet werden. In den in diesem Kapitel beschriebenen Experimenten handelt es sich um die Untersuchungen, bei denen von allen eingesetzten Wellenlängen die schnellsten photochemisch initiierten Reaktionen beobachtet werden konnten.

3.5.2 Photochemie Komplexe

3.5.2.1 UV/VIS- und NMR-Spektroskopie

Die Eisen(II)-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) wurden, analog zu den Liganden **L1**, **L2** und **L3**, während einer Bestrahlung mit Wellenlängen im UV-Bereich, mit Hilfe von UV/VIS-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 170 sind die innerhalb von 5 min Bestrahlungsdauer gemessenen Spektren der Komplexe **18** und **19** dargestellt. Vor Bestrahlungsbeginn können im Spektrum von **18** zwei Banden bei 324 nm und 240 nm beobachtet werden. Nach 5 min liegt ein Anwachsen der Bande bei 324 nm vor. Zusätzlich ist eine Verschiebung zu 297 nm feststellbar. Der Extinktionskoeffizient steigt hierbei um $3890 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Bei 606 nm ist ein neuer Übergang zu erkennen, der einer photochemischen Isomerisierung des Co-Liganden **L1** zugeordnet werden kann. Im Vergleich zum freien Liganden ($\lambda = 581 \text{ nm}$) ist somit eine Verschiebung des Übergangs zu kleineren Wellenzahlen zu beobachten.

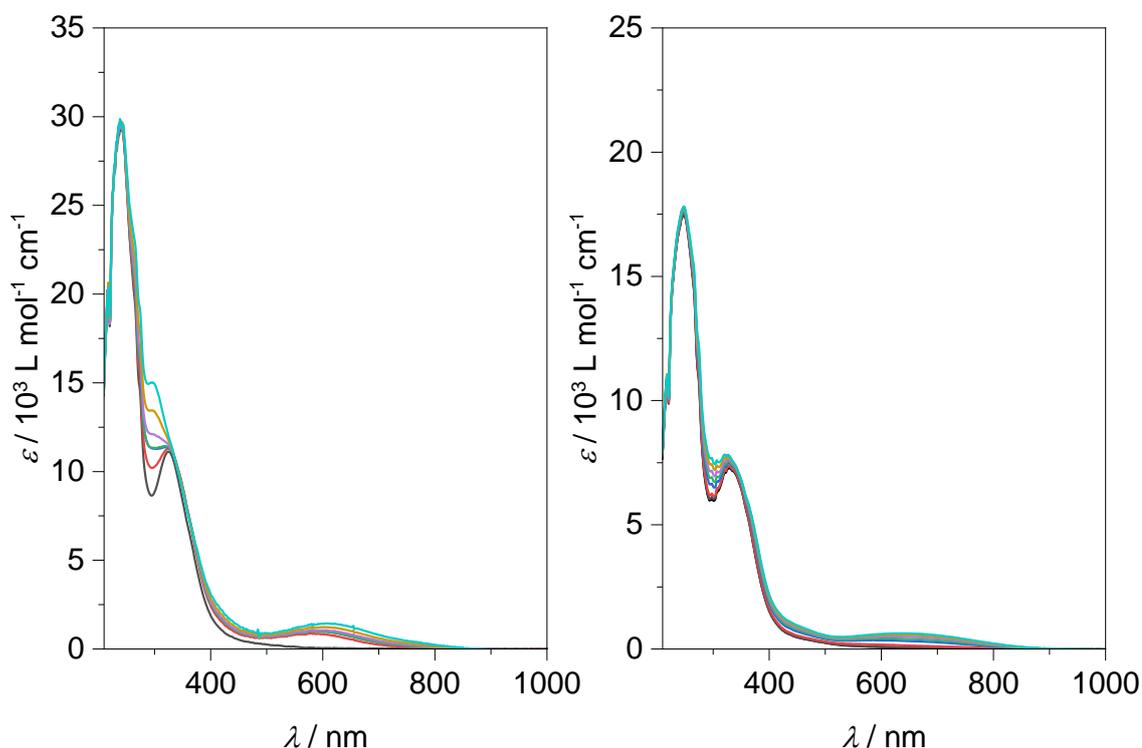


Abbildung 170 UV/VIS-Spektren der Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**, links) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**, rechts) während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 365 \text{ nm}$ (5 min) in MeCN.

Komplex **19** zeigt in seiner offenen Form Übergänge bei 330 nm und 247 nm. Nach Bestrahlungsende sind mit **18** vergleichbare Spektrenveränderungen zu beobachten. Auch hier liegt sowohl ein Anwachsen bzw. eine Verschiebung der Bande bei 330 nm als auch das Auftreten eines neuen Übergangs vor, der auf den gewünschten intramolekularen Ringschluss hindeutet. Dieser Übergang kann bei einer Wellenlänge von 634 nm beobachtet werden und erfolgt somit im Vergleich zu Komplex **18** bei kleineren Energien. Bei einer Gegenüberstellung mit den Spektren des freien Liganden **L2**, wo bei 568 nm eine neue Bande vorliegt, kann eine bathochrome Verschiebung um 1830 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Veränderung ist im Vergleich zu Komplex **18** und dem Liganden **L1** ($\Delta\tilde{\nu} = 710\text{ cm}^{-1}$) mehr als doppelt so groß. Sowohl Komplex **18** als auch **19** liegen in Lösung, gemäß UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen und der magnetischen Suszeptibilität, die mit Hilfe der Evans-NMR-Methode ermittelt werden konnten, vollständig im *high-spin*-Zustand vor. Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie kann der Spinzustand eines Eisen(II)-Komplexes mit dem Diazapyridinophanliganden anhand von für *low-spin*-Komplexe charakteristischen MLCT-Banden zwischen 400 nm und 600 nm festgestellt werden. In den Spektren der Komplexe **18** und **19** können nach Bestrahlungsende keine solcher für den *low-spin*-Zustand typischen MLCT-Banden festgestellt werden. Somit wird keine durch den intramolekularen, photochemisch initiierten Ringschluss resultierende Spinzustandsänderung beobachtet. Eine Ursache könnte sein, dass das vorliegende Ligandenfeld nicht die richtigen Voraussetzungen dafür bietet. Diese Resultate wurden auch von *H. Das* anhand von Eisen(II)-Komplexen mit dem Liganden dtpyim-H (bzw. dtpyim⁻) beobachtet. Eine Substitution am Imidazolring hatte daher nicht den erhofften Effekt auf die Ligandenfeldstärke. Daher wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit die Molekülstruktur des Co-Liganden weiter modifiziert, um das Ligandenfeld nicht nur durch Variationen der σ -Donor und π -Akzeptor-Eigenschaften zu beeinflussen, sondern auch durch sterische Einflüsse. Weiter im Vordergrund stand einen Komplex zu erhalten, der bereits in Lösung thermisches *Spin Crossover*-Verhalten zeigt, da so durch den Ringschluss eventuell verursachte Veränderungen der magnetischen Eigenschaften einfacher untersucht werden könnten. Anhand temperaturabhängiger UV/VIS-Spektren und Evans-NMR-Untersuchungen zeigt sich, dass der Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) für diese Fragestellung geeignet ist, da SCO-Verhalten in DCM beobachtet werden konnte. Dementsprechend wurde auch Komplex **20** photochemisch untersucht (vgl. Abbildung 171).

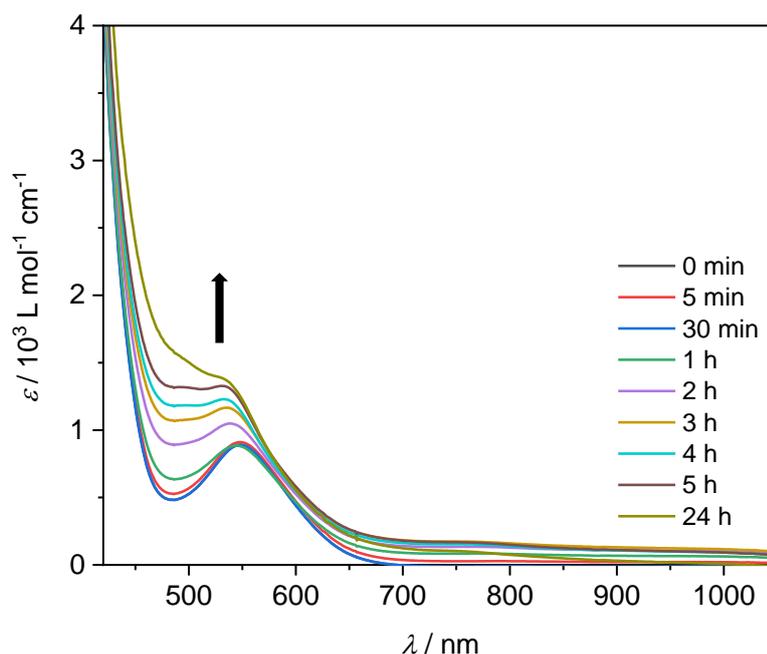


Abbildung 171 UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (20) während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 360 \text{ nm}$ in DCM innerhalb von 24 h.

Vor Bestrahlungsbeginn zeigt sich bei einer Wellenlänge von 557 nm eine Bande, die einem MLCT-Übergang zugeordnet werden kann (vgl. 3.3.3.2). Nach 30 min Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 360 \text{ nm}$ sind keine Veränderungen im Extinktionskoeffizienten dieses Übergangs zu erkennen. Erst bei einer längeren Bestrahlungsdauer zeigen sich Unterschiede in den Spektren. Nach 24 h können zwei Banden als Schultern bei ungefähr 502 nm und 535 nm beobachtet werden. Des Weiteren zeigt sich, im Gegensatz zu den neu entstandenen Banden der freien Liganden **L1** bis **L3** und den Komplexen **18** und **19**, dass nach Abschalten der Strahlungsquelle keine Rückbildung zum Anfangszustand stattfindet. Es handelt sich bei diesen Ergebnissen vermutlich um den irreversiblen Prozess, der auch in den spektroskopischen Untersuchungen der freien Liganden beobachtet wurde. Dies steht auch im Einklang mit der langen Bestrahlungszeit. Wie bei den Untersuchungen der Liganden festgestellt wurde, handelt es sich bei der Umwandlung der offenen in die geschlossene Form um einen Prozess, der innerhalb von Minuten abgeschlossen ist. Auch die Ergebnisse der photochemischen Umwandlung des Komplexes $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ von *Khusniyarov et al.* und *Oshio et al.* verdeutlichen dies.^{7,80} Bei dem Co-Liganden phen* handelt es sich um einen mit 2,5-Dimethylthiophenringen funktionalisierten Phenanthrolinliganden. Hierbei erreichten die für die geschlossene Form des Liganden typischen Banden nach vier bzw. zehn Minuten

ihre Maxima. Die Unterschiede in den Bestrahlungszeiten der beiden Arbeitsgruppen resultieren vermutlich aus unterschiedlichen Messbedingungen (Lösungsmittel, Strahlungsquelle, Konzentration). Zu Beginn dieser Arbeit war noch nicht bekannt, dass neben dem reversiblen, intramolekularen Ringschluss eine weitere photochemisch initiierte Folgereaktion möglich ist. Sowohl bei den in der Arbeitsgruppe Krüger von *H. Das* untersuchten Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-H})]^{2+}$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim})]^+$ als auch bei dem Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ wurde dieses Phänomen zunächst nicht beobachtet. Im Zeitraum der vorliegenden Dissertation wurde ebenfalls von *Khusniyarov et al.* bei der Verbindung $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}]$ die irreversible Nebenreaktion bei längerer Bestrahlungsdauer mit UV-Licht festgestellt und publiziert.¹⁰² Hierbei konnte die dritte Spezies auch isoliert und im Feststoff mittels Röntgenstrukturanalyse und SQUID-Magnetometrie charakterisiert werden. Die magnetischen Eigenschaften der Ausgangsverbindung und des irreversiblen Produkts unterschieden sich demnach nur geringfügig. Es konnte zwar bewiesen werden, dass nach einer photochemischen Umwandlung eines Liganden zwar nur geringfügig aber dennoch Einfluss auf den Spinzustand des Metallzentrums genommen werden kann. Wegen der irreversible Nebenreaktion muss jedoch die ursprüngliche Absicht einen molekularen Schalter auf Basis eines photochemisch schaltbaren Ligandenrückgrats zu erhalten in Frage gestellt werden, da eine Umkehrung des Prozesses essenziell für die angestrebte Anwendung ist.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte auch das Pyridin- bzw. Imidazoligandensystem mit dem Phenanthrolinliganden verglichen werden. Von Interesse war die Tatsache, dass sich in erstgenannten Liganden das photochemisch aktive Zentrum näher am Zentralatom befindet. Dadurch wurde ein stärkerer Einfluss auf die σ -Donor und π -Akzeptoreigenschaften erwartet. Die veränderte Ligandenfeldstärke sollte sich demnach auch auf die magnetischen Eigenschaften auswirken. Dies konnte anhand der Komplexe **18** bis **20** jedoch nicht festgestellt werden.

Auch Komplex **18** wurde anschließend in weiteren Experimenten erneut mit längeren Belichtungszeiten untersucht. Wie in Abbildung 172 ersichtlich zeigt sich nach ungefähr 2 h Bestrahlung mit Licht im UV-Bereich ($\lambda_{\text{Max}} = 320 \text{ nm}$) in MeCN eine Verschiebung des Bandenmaximums der geschlossenen Form zu 630 nm, wobei der Extinktionskoeffizient konstant bleibt. Da auch nach 5 h das System nicht mehr in seinen Ausgangszustand

zurückkehrt, liegt hier sehr wahrscheinlich der Ligand **L1** in der Form **g-L1'** im Komplex vor. Wird hingegen nach wenigen Minuten die Strahlungsquelle ausgeschaltet, nimmt die Intensität der Bande bei ungefähr 580 nm wieder ab. Das System kann daher noch in seinen Ursprungszustand zurückkehren.

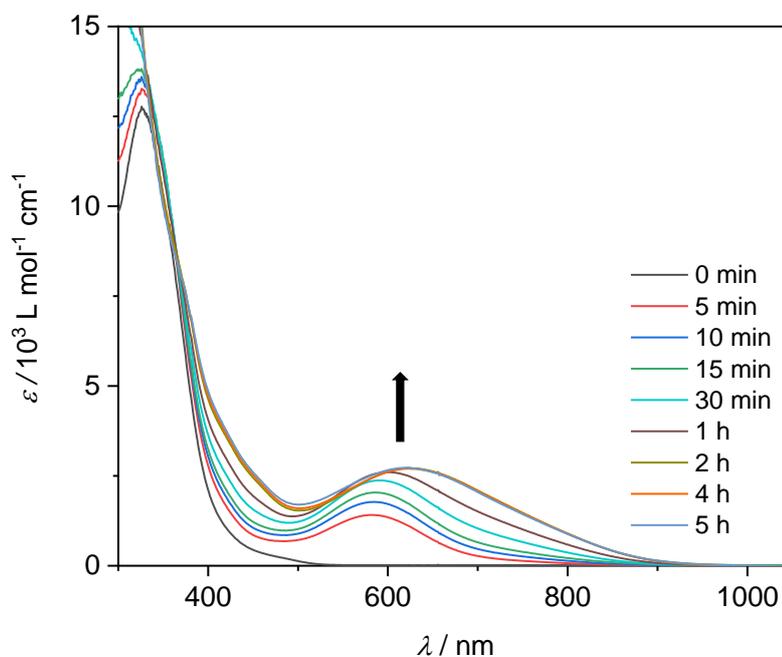


Abbildung 172 UV/VIS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (18**) während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 320 \text{ nm}$ in MeCN innerhalb 15 h.**

Auch von dem Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**17**) wurden die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurden auch nach längerer Bestrahlungszeit keine neuen Übergänge oder Verschiebungen der bestehenden Banden in den UV/VIS-Spektren festgestellt. Identische Ergebnisse zeigen die $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen. In Lösung handelt es sich bei **17** ausschließlich um einen *low-spin*-Komplex, wofür die scharfen Signale im diamagnetischen Bereich des Spektrums sprechen. In CD_3CN gelöste Proben wurden im weiteren Verlauf mit unterschiedlichen Wellenlängen bestrahlt (vgl. Abbildung 173). Hierbei konnten jedoch nicht die in den Spektren der freien Liganden während der Bestrahlung neu auftretenden Signale gefunden werden. Eine Ursache könnten die für LS-Eisen(II)-Komplexe charakteristischen MLCT-Übergänge sein. Diese könnten aufgrund ihrer hohen Extinktionskoeffizienten bevorzugt das eingestrahelte Licht absorbieren und dadurch den intramolekularen Ringschluss verhindern. Es könnte daher sein, dass die makrozyklischen Liganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ für die vorliegende Fragestellung nicht geeignet sind. Dies

zeigt sich auch bei einem Vergleich mit dem Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$. In den UV/VIS-Spektren dieser Verbindung können im Bereich der Banden der geschlossenen Form keine Banden beobachtet werden, die mit der photochemischen Umwandlung konkurrieren.

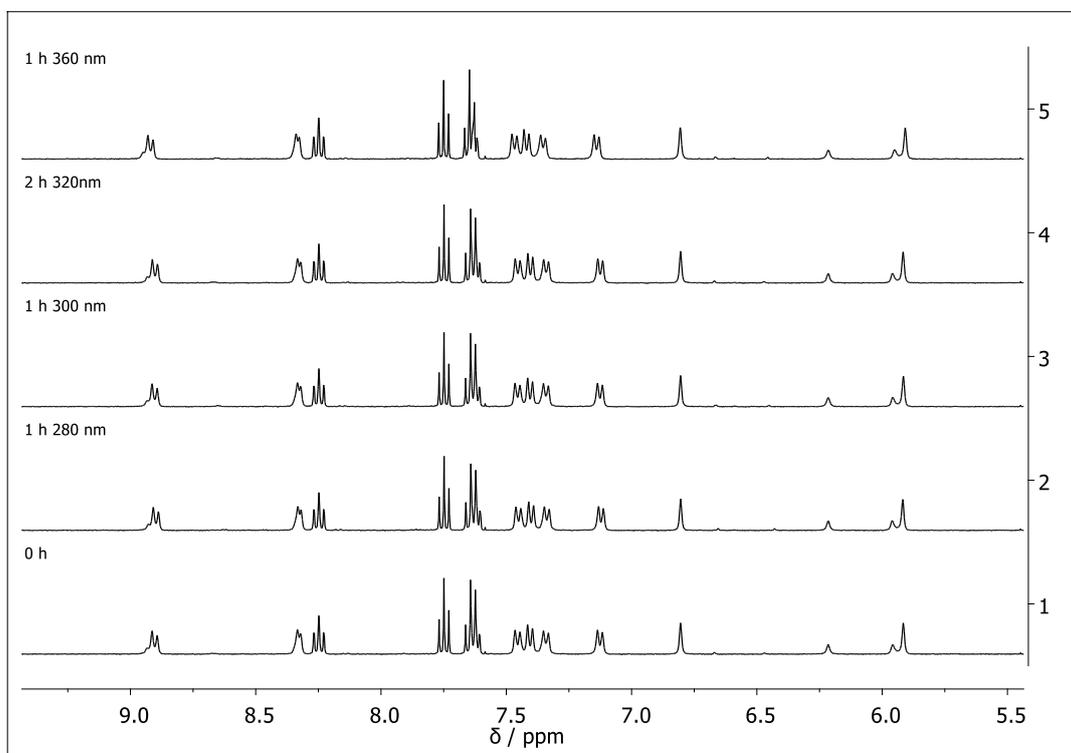


Abbildung 173 ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**17**) in CD_3CN während einer Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen (5.5 bis 10.0 ppm).

Auch die Cobalt(II)-Komplexe mit photochemisch schaltbaren Liganden $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**23**) zeigen bei analogen photochemischen Untersuchungen nicht die für den intramolekularen Ringschluss typischen Banden im Bereich zwischen 550 nm und 650 nm. In den UV/VIS-Spektren der Verbindungen **21** und **22** können in diesem Bereich Übergänge des reinen Komplexes beobachtet werden. Daher könnten auch bei den Cobalt(II)-Komplexen dem Ringschluss konkurrierende Übergänge erklären, weshalb keine photochemisch initiierten Umwandlungen der Liganden in komplexierter Form vorliegen. Da Cobalt(II)-Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden keine für den Spinzustand charakteristischen Banden aufweisen, wurden dennoch gelöste Proben mit Hilfe der Evans-NMR-Methode während Lichteinstrahlung untersucht. Wie in Abbildung 174 zu sehen, sind keine Veränderungen in den Werten der magnetischen Suszeptibilität nach 25 h Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 365 nm feststellbar. Für diese Untersuchung wurde der Komplex $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) verwendet, da dieser in Lösung als LS/HS-Gemisch vorliegt und somit ideale

Voraussetzungen für die Verfolgung des Einfluss eines Ringschlusses auf die magnetischen Eigenschaften gegeben wären.

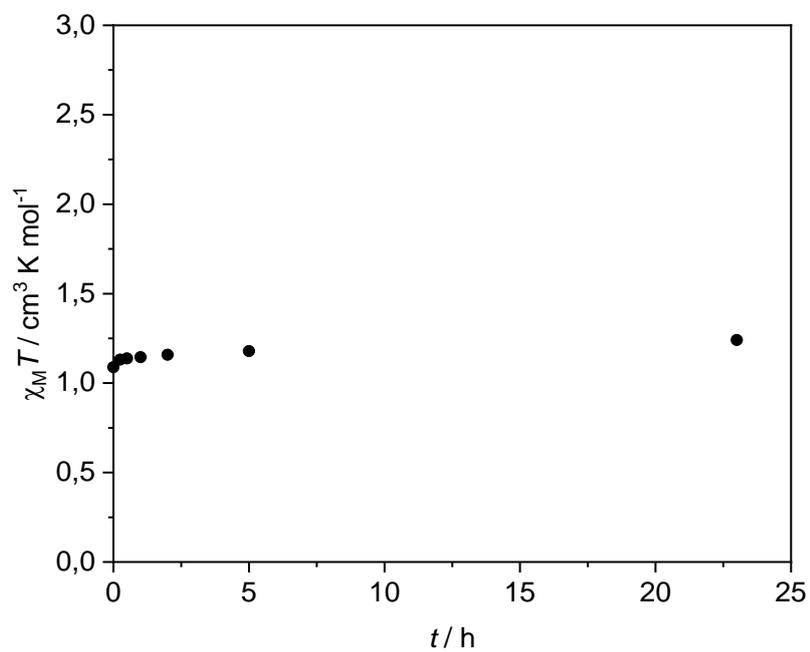


Abbildung 174 Magnetische Suszeptibilität des Komplexes $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ während einer Bestrahlung mit $\lambda_{\text{Max}} = 365 \text{ nm}$ in CD_3CN .

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurden mit den Diazapyridinophanliganden L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ zahlreiche Eisen(II)- und Cobalt(II)-Verbindungen synthetisiert und charakterisiert. Neben den vierzähligen Makrozyklen wurden als Co-Liganden Derivate von 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin bzw. -chinolin verwendet. Im Vordergrund stand die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften mit dem primären Ziel SCO-Verhalten zu beobachten. Im weiteren Verlauf wurden auch Liganden mit photochemisch isomerisierbaren Substituenten funktionalisiert. Danach wurde der Einfluss eines solchen intramolekularen Ringschlusses auf den Spinzustand eines Eisen(II)- bzw. Cobalt(II)-Komplexes untersucht und mit strukturell vergleichbaren literaturbekannten Verbindungen verglichen.

Mit Derivaten von 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin wurden zehn Eisen(II)-Komplexe hergestellt und mit Hilfe von SQUID-Magnetometrie, Röntgenstrukturanalyse und Mößbauerspektroskopie auf ihre magnetische Eigenschaften im Feststoff untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Verbindungen [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-*m*)](PF₆)₂ (**1**) und [Fe(L-N₄Me₂)(pyim-*ph*)](ClO₄)₂ · DMF (**2**) im *low-spin*-Zustand vorliegen. Aus dem Austausch von L-N₄Me₂ zu L-N₄^tBu₂ resultierte eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands bei RT, was mit Hilfe der Verbindungen [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*H*)](OTf)₂ (**3**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*m*)](ClO₄)₂ (**4**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*ph*)](BPh₄)₂ · DMF (**5a**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*ph*)](PF₆)₂ (**5b**) gezeigt werden kann. Alle Verbindungen zeigen des Weiteren bei tieferen Temperaturen einen *Spin Crossover*. Wohingegen bei Verbindung **3** unterhalb von 200 K unvollständiges SCO-Verhalten beobachtet wird, ist bei **4**, **5a** und **5b** ein vollständiger Spinzustandswechsel feststellbar. Zusätzlich können anhand der Verbindungen **5a** (T_{1/2} = 210 K) und **5b** (T_{1/2} = 126 K), die sich ausschließlich im Gegenion unterscheiden, verschiedene Übergangstemperaturen beobachtet werden, welche auf Packungseffekte zurückgeführt werden können. Eine Einführung von Methoxy- bzw. Nitrosubstituenten am Co-Liganden pyim-*ph* in *para*-Position am Phenylring führte zu den *high-spin*-Verbindungen (bei RT) [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*ph*-NO₂)](PF₆)₂ (**6a**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*ph*-NO₂)](ClO₄)₂ (**6b**), [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*ph*-OMe)](PF₆)₂ (**7a**) und [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-*ph*-OMe)](ClO₄)₂ (**7b**). **6a** weist hierbei SCO-Eigenschaften auf. Erwähnenswert ist die Tatsache, dass zwei Modifikationen kristallisierten, von denen eine bei tiefen Temperaturen im *low-spin*-Zustand, die andere hingegen im *high-spin*-Zustand verweilt. Weiterhin wurden nach

Substitution des Pyridinrings durch ein Chinolinsystem im Co-Liganden die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**8**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**9**) synthetisiert und kristallin erhalten. Dies hatte zur Folge, dass durch sterische Wechselwirkungen des Chinolinfragments mit den Diazapyridinophanliganden eine Favorisierung des *high-spin*-Zustands erfolgte. Eine Begründung für dieses Phänomen ist die Tatsache, dass durch die sterisch anspruchsvollere Koordinationsumgebung längere Bindungen bevorzugt werden, welche im *high-spin*-Zustand, aufgrund der Besetzung antibindender e_g^* -Orbitale, vorliegen. Dies zeigt sich auch in Verbindung **8** anhand des oberhalb von RT beginnenden Spinzustandswechsels. Bei den Verbindungen ohne Chinolinsystem **1** und **2** bleibt der LS-Zustand erhalten. Im Gegensatz zu den SCO-Komplexen **3**, **4**, **5a** und **5b** befindet sich Verbindung **9** zwischen 2 und 300 K ausschließlich im HS-Zustand.

Mit Cobalt(II) als Metallzentrum wurden Verbindungen mit pyim-H und chim-H, sowohl in neutraler als auch in deprotonierter Form, erhalten. Bei den L-N₄Me₂ enthaltenden Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**10a**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-H})](\text{ClO}_4)_2$ (**10b**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6)$ (**11a**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim})](\text{ClO}_4)$ (**11b**) zeigte sich innerhalb des gemessenen Temperaturbereichs unvollständiges, graduelles SCO-Verhalten. Die Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{BPh}_4) \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**12**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim})](\text{PF}_6) \cdot \text{MeCN}$ (**13**) mit L-N₄^tBu₂ als makrozyklischen Liganden befinden sich hingegen vollständig im *low-spin*-Zustand. Dies widerspricht den in den analogen Eisen(II)-Verbindungen gefundenen Ergebnissen, wonach Komplexe mit dem Liganden L-N₄Me₂ den LS-Zustand bevorzugen. Aus den strukturellen Daten ist ersichtlich, dass bei einem SCO keine Bindungslängenänderungen in axialer Position zwischen dem Cobalt(II)-Zentrum und den koordinierenden Aminstickstoffatomen vorliegen. Nichtsdestotrotz unterscheiden sich die Bindungslängen in axialer Position aufgrund sterischer Wechselwirkungen der *tert*-Butylgruppen des Makrozyklus. Verzerrungen der idealen Oktaedersymmetrie führen zu veränderten elektronischen Zuständen, die zwischen einer O_h- und einer D_{4h}-Symmetrie liegen könnten. Diese wirken sich daher auch auf das Ligandenfeld aus und können als mögliche Ursache für die Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften der L-N₄Me₂ und L-N₄^tBu₂ enthaltenden Komplexe mit Cobalt(II) als Metallzentrum genannt werden. Dieses Phänomen zeigt sich auch bei den Verbindungen mit chim-H bzw. chim⁻ als Co-Ligand, welche alle einen *Spin Crossover* zeigen. Wohingegen Verbindung $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2$ (**14**) bei RT noch vollständig im *high-spin*-Zustand vorliegt, ist bei den magnetischen

Feststoffuntersuchungen der Verbindungen $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim-H})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{MeCN} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**15**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{chim})](\text{PF}_6)$ (**16**) ein HS/LS-Gemisch zu beobachten. Bei einem Vergleich von **14** bis **16** mit **10** bis **13** als Co-Ligand ist auch die bereits bei den Eisen(II)-Verbindungen beobachtete Favorisierung des *high-spin*-Zustands bei Verwendung von Co-Liganden, die auf einem Chinolin-Imidazol-Grundgerüst basieren, festzustellen.

Die Substitution von 2,5-Dimethylthiophenringen in 4- und 5-Position am Imidazolring der Ligandengrundgerüste *pyim-m*, *pyim-ph* und *chim-m*, führte zu den photochemisch schaltbaren Verbindungen *dtpyim-m* (**L1**), *dtpyim-ph* (**L2**) und *dtchim-m* (**L3**). Mit diesen Liganden wurden diverse Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexe hergestellt und charakterisiert. Mit Eisen(II) als Zentraltom und **L1** die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2$ (**17**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{BPh}_4)_2 \cdot 2 \text{ MeCN}$ (**18a**), $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5 \text{ MeCN}$ (**18b**), mit **L2** $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (**19**) und mit **L3** die Komplexverbindungen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2$ (**20a**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})](\text{ClO}_4)_2 \cdot 1.5 \text{ DCM}$ (**20b**). Der $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ enthaltende Komplex **17** liegt wie **1** und **2** ausschließlich im *low-spin*-Zustand vor, auch die $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ -Komplexe **18a**, **18b** und **19** befinden sich im gesamten gemessenen Temperaturbereich von 2 K bis 350 K im gleichen Spinzustand (*high-spin*). Somit zeigt sich auch bei **17** bis **19** die Favorisierung des *high-spin*-Zustands bei Verbindungen mit *tert*-Butyl-Substituenten. Im Gegensatz zu den Komplexen **3** bis **5** ist jedoch kein SCO-Verhalten zu beobachten, woraus folgt, dass auch die Thiophenringe einen Einfluss auf die π -Akzeptoreigenschaften haben. Dies ist auch bei einem Vergleich von Verbindung **8**, die erst oberhalb von 300 K SCO-Verhalten zeigt, mit den Verbindungen mit dem funktionalisierten Chinolin-Imidazolliganden **L3** als Co-Ligand zu sehen. **20a** geht bereits unterhalb von 250 K in den *high-spin*-Zustand über. Magnetische Messungen von **20b**, mit 1.5 Äquivalenten DCM pro Komplexkation im Kristallverbund, weisen zwischen 100 K und 300 K sogar auf einen quantitativ ablaufenden *Spin Crossover* hin. Die Komplexe **17** bis **20** können auch mit den bereits von H. Das beschriebenen Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-H})](\text{X})_2$, $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim})](\text{X})$ und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-H})](\text{X})_2$ verglichen werden. Bei den Komplexen mit dem protonierten Liganden *dtpyim-H* wurden keine Unterschiede im Spinzustand der damit erhaltenen Eisen(II)-Komplexe festgestellt. Der Einfluss des Chinolinfragments auf die Ligandenfeldstärke des Co-Liganden ist demzufolge größer als der Einfluss eines Substituenten am nicht koordinierenden Stickstoffatom des Imidazolrings.

Auch bei den Cobalt(II)-Verbindungen mit photochemisch schaltbaren Liganden [Co(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](ClO₄)₂ (**21**), [Co(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (**22**), [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (**23a**) und [Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (**23b**) kann eine Favorisierung des HS-Zustands festgestellt werden. In fast allen Verbindungen sind Änderungen des Spinzustands bei Variationen der Temperatur zu beobachten. Die L-N₄Me₂-Verbindung **21** zeigt bereits unterhalb von 200 K ein Übergang in den *high-spin*-Zustand. Bei der L-N₄^tBu₂ enthaltenden Verbindung **22** mit **L1** als Co-Ligand ist dies erst oberhalb von 300 K zu beobachten. Dies steht im Einklang mit den Erkenntnissen aus den Verbindungen **10** bis **16**, dass Co(L-N₄Me₂)-Komplexe den HS-Zustand favorisieren. Wohingegen Verbindung **23a** bei tiefen Temperaturen einen geringen *low-spin*-Anteil aufweist, zeigt **23b** zwischen 2 K und 350 K vermutlich nur den HS-Zustand. Somit kann ein weiteres Beispiel gezeigt werden, dass unterschiedliche magnetischen Eigenschaften durch im Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittelmoleküle auftreten können. Wie bei den Eisen(II)- tritt bei den Cobalt(II)-Verbindungen eine Tendenz zum *high-spin*-Zustand bei den Komplexen mit den sterisch anspruchsvolleren Chinolinimidazoliganden auf. Dies zeigt sich bei einem Vergleich von **21** mit **23a** bzw. **23b**.

Neben Messungen der magnetischen Eigenschaften im Feststoff wurden auch Untersuchungen des Spinzustands in Lösung mit Hilfe von UV/VIS- und NMR-Spektroskopie durchgeführt. Bei einem Vergleich dieser Ergebnisse ist festzustellen, dass bei allen Eisen(II)-Verbindungen in Lösung der *high-spin*-Zustand stabilisiert wird. Dies kann beispielsweise anhand der SCO-Verbindungen **3**, **4**, **5a** und **5b** gezeigt werden. In Lösung liegen diese Komplexe im gemessenen Temperaturbereich ausschließlich im HS-Zustand vor. Am auffälligsten tritt dies bei Komplex **8** auf. Wohingegen im Feststoff bei Raumtemperatur noch ausschließlich der *low-spin*-Zustand vorliegt, ist **8** in Lösung fast vollständig in den *high-spin*-Zustand übergegangen. Ein Grund für dieses Phänomen kann auf die vom Spinzustand abhängigen Fe-N-Bindungsabstände zurückgeführt werden. In Lösung sind aufgrund des geringeren Kristalldrucks längere Bindungslängen leichter zu realisieren, weshalb der HS-Zustand oft favorisiert ist, wenn eine Substanz vom festen in den gelösten Zustand überführt wird. Wie in den Strukturdaten der Cobalt(II)-Komplexe ersichtlich sind die Co-N-Bindungslängenänderungen geringer. Dementsprechend können die in den Eisen(II)-Komplexen vorliegenden signifikanten Unterschiede der magnetischen Eigenschaften im

Feststoff und in Lösung bei den Cobalt(II)-SCO-Verbindungen **10**, **11**, **14** bis **16** und **21**, **22** und **23a** nicht beobachtet werden.

Die Kombinationen aus den Diazapyridinophanliganden und Pyridin- bzw. Chinolinimidiazolen als Co-Liganden eignen sich somit sehr gut, um gezielt mittels elektronischen aber auch sterischen Effekten Einfluss auf die Ligandenfeldaufspaltung und somit den Spinzustand eines Eisen(II)- bzw. Cobalt(II)-Zentrums zu nehmen. Mit den aus der Charakterisierung der Verbindungen **1** bis **23** gewonnen Erkenntnissen wurden im weiteren Verlauf photochemische Untersuchungen der Liganden und Komplexe durchgeführt. Die Liganden **L1** bis **L3** konnten mittels UV-Licht durch einen intramolekularen Ringschluss reversibel in ihre geschlossene Form umgesetzt werden, wie mittels UV/VIS-Spektroskopie anhand charakteristischer neuer Banden gezeigt wurde. Auf die gleiche Art und Weise durchgeführte Bestrahlungsexperimente der HS-Komplexe $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**18**) und $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-ph})]^{2+}$ (**19**) weisen in einem vergleichbaren Wellenlängenbereich auch diesen für den Ringschluss typischen Übergang auf. Daraus kann geschlossen werden, dass die Liganden auch komplexiert photochemisch umgesetzt werden konnten. Die angestrebte Spinzustandsänderung wurde jedoch bei **18** und **19** nicht beobachtet, da die für Eisen(II)-Komplexe mit dem Diazapyridinophanliganden charakteristischen MLCT-Banden nicht gefunden wurden. Auch im SCO-Komplex $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**20**) wurden keine Veränderungen festgestellt. Eine längere Bestrahlungsdauer führte des Weiteren zur Erkenntnis, dass die Verbindungen in ihrer geschlossenen Form in eine dritte irreversible Spezies überführt werden können. Dies wurde auch anhand von NMR-Untersuchungen der Liganden **L1** und **L3** bestätigt. Demzufolge ist eine vollständige Umwandlung in die geschlossene Form nicht realisierbar, da die irreversible dritte Form bereits während der Cyclisierung gebildet wird. Weiterhin zeigte sich, dass in den Komplexen $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**17**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**21**), $[\text{Co}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{dtpyim-m})]^{2+}$ (**22**) und $[\text{Co}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{dtchim-m})]^{2+}$ (**23**) keine photochemischen Umwandlungen vorliegen. Eine mögliche Ursache dafür könnten die sehr intensiven MLCT-Übergänge im Bereich zwischen 400 nm und 600 nm sein. Dies und die Tatsache, dass eine vollständige Umsetzung der Liganden in die geschlossene Form nicht möglich war, zeigen, dass die Liganden **L1** und **L3** nicht geeignet sind für das Ziel photochemisch schaltbare SCO-Verbindungen zu erhalten. Auch die Verwendung der Diazapyridinophanliganden $\text{L-N}_4\text{Me}_2$ und $\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2$ muss aufgrund der MLCT-Übergänge in Frage gestellt werden. Jedoch ist nicht auszuschließen, dass mit anderen Co-Liganden ein Spinzustandswechsel erfolgen kann, da

belegt werden konnte, dass eine photochemische Reaktion am komplexierten Liganden durchführbar ist. Des Weiteren zeigen die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **L1** und **L3**, dass durch unterschiedliche Substituenten die Ausbeute der geschlossenen Form beeinflusst werden kann. Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden mit dem literaturbekannten Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ verglichen. Hierbei wurde der bei den Liganden auf Pyridin- bzw. Chinolinimidazol postulierte größere Einfluss auf die Veränderung der Ligandenfeldstärke nicht erkannt. Im Laufe der präparativen Arbeit wurde jedoch auch bei $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{B}(\text{pz})_2)_2\text{phen}^*]$ die irreversible Nebenreaktion festgestellt. Die photochemischen Eigenschaften des dort eingesetzten Liganden phen* sind mit denen von dtpyim-m (**L1**) vergleichbar. Das Ziel einen quantitativ ablaufenden reversiblen und auch reproduzierbaren *Spin Crossover* zu erhalten, kann demnach weder mit dem Phenanthrolin- noch mit dem Pyridin- bzw. Chinolinimidazol-Ligandensystem erreicht werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analysenmethoden und -geräte

Die IR-Spektren wurden an einem *ATR-IR*-Spektrometer des Typs *FT/IR-6100* der Firma Jacson aufgenommen. Die Proben sind mit Hilfe einer ATR-Einheit vermessen worden.

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem *Cary 5000 UV/VIS/NIR*-Spektrometer der Firma Varian vermessen. Dabei wurden Spektren von verschiedenen Konzentrationen der Proben in Acetonitril in einer 10 mm bzw. 0.2 mm Küvette aufgenommen. Als Hintergrund ist ein Spektrum des reinen Lösungsmittels verwendet worden. Die temperaturabhängigen UV/Vis-Messungen in MeCN wurden am gleichen Gerät in Kombination mit einem *CoolSpek UV USP-203-A-Kryostaten* der Firma *Unisoku Scientific Instruments* durchgeführt. Als Hintergrund wurde das reine Lösungsmittel genommen. Analog zu den Evans-Messungen wurde auch hier eine Dichtekorrektur durchgeführt. Weiterhin wurden bei unterschiedlichen Temperaturen Festkörper UV/Vis-Spektren vermessen.

Die NMR-Messungen wurden von Frau Christiane Müller, Mitarbeiterin des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern, am *FT-NMR Avance600* durchgeführt. Hier wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren in d_1 -Chloroform als Lösungsmittel aufgenommen. Für die Durchführung der magnetischen Messungen nach der Evans-Methode wurde ein *FT-NMR-Spektrometer Avance I* (600 MHz) der Firma Bruker verwendet. Als Probengefäß diente ein NMR-Röhrchen, in das ein nach unten verjüngtes, konzentrisch angepasstes Innenröhrchen positioniert wurde. Diese beinhaltet als Referenz das reine deuterierte Lösungsmittel, in das die Probe im äußeren Röhrchen gelöst worden ist.

Die CHN-Elementaranalysen wurden von der analytischen Abteilung der Fachrichtung Organische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem MICRO cube der Firma Elementar Analysesysteme GmbH durchgeführt.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Herrn Dr. Harald Kelm von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern an dem Gerät Oxford

Diffraction Gemini 5 Ultra durchgeführt. Zur Lösung der Datensätze wurden die Programme SIR97 und SHELXS-2014 benutzt. Für die Strukturverfeinerung wurden die Programme SHELXL-97 und SHELXL-2014 verwendet.

Die elektronischen Messungen wurden an dem Gerät Potentiostat/Galvanostat Modell 273 A der Firma Princeton Applied Research durchgeführt. Hierbei wurden die Messungen in einer 0.2 M Tetrabutylammoniumchlorat-Lösung in MeCN durchgeführt. Die Arbeitselektrode und die Gegenelektrode bestanden jeweils aus einem Platinblech. Als Referenzelektrode wurde eine Kalomelektrode (SCE) benutzt. Die Messung erfolgte in einer Glove-Box unter einer Stickstoffatmosphäre.

Die SQUID-Messungen wurden von Herrn Dr. Markus Schmitz von der Fachrichtung Anorganische Chemie durchgeführt. Dafür wurde das SQUID-Magnetometer *QD-MPMS3* der Firma Quantum Design mit einer maximalen Feldstärke von 7 T verwendet. Die Daten sind um das magnetische Moment des Probenhalters korrigiert worden.

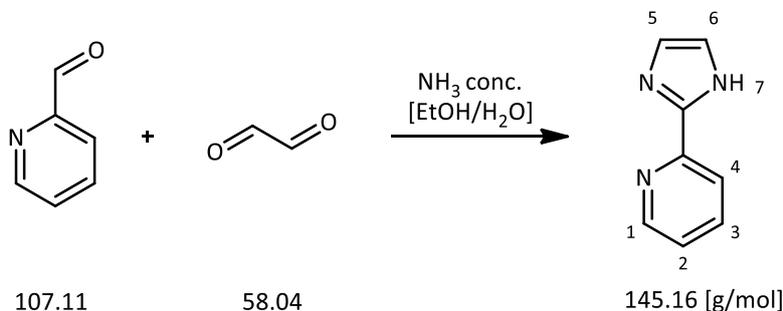
Die Mößbauer-Spektren wurden von Herrn Dr. Harald Kelm von der Fachrichtung Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit einem Mößbauer-Gerät der Firma WissEl GmbH durchgeführt, wobei die Messtemperatur mit einem *Closed-Cycle-Kryostat ARS-4HW* der Firma Advanced Research Systems eingestellt wurde. Zur Auswertung diente das Programm WinNormos-for-Igor Version 6 von R.A. Brand (WissEl GmbH). Die Isomerieverschiebungen werden relativ zu α -Fe angegeben ($\delta_{\text{IS}} (\alpha\text{-Fe gegenüber Quelle}) = -0.110 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$).

Die Elektronenspinresonanzspektren wurden mit einem *Elexsys E580*-Spektrometers und *ER 4102ST*-Resonators, beide von Bruker, aufgenommen. Die Messungen erfolgten anhand von in Acetonitril gelösten Proben bei Raumtemperatur, die in Flachzellen aus Quarzglas gegeben wurden. Die Messungen bei tiefen Temperaturen erforderten ein *ER 4122 SHQE*-Zubehör von Bruker und ein *ESR 900 continuous flow*-Kryostat von Oxford Diffraction. Als Kühlmittel diente Helium. Zur Einstellung der Temperatur zwischen 10 K und 50 K wurde ein *ITC503-temperature controller* von *Oxford Diffraction* appliziert. Für Tieftemperatur-Messungen bei 70 K wurde ein Finger-Dewar der Firma *Bruker*, gefüllt mit flüssigem Stickstoff,

verwendet. Die Probenvorbereitung erfolgte allgemein unter einer Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox mit entgasten und getrockneten Lösungsmitteln. Für sämtliche Tieftemperatur-Messungen wurden die Proben in einer 0.2 M TBAP/DMF Lösung gelöst, in Quarzglasröhrchen gefüllt und mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die aufgenommenen ESR-Spektren wurden anschließend mit der Software *EasySpin* (Version 5.2.33) angepasst.

5.2 Organische Synthesen

5.2.1 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H)



Zu einem Gemisch aus Pyridin-2-aldehyd (10.70 g, 0.10 mol) und 20 ml Glyoxal-Lösung (40 % in Wasser) mit 10 ml Ethanol, wurden bei 0 °C 30 ml einer NaOH-Lösung (20 % in Wasser) gegeben. Bei dieser Temperatur wurde 30 Minuten gerührt und die Reaktionslösung über Nacht stehen gelassen. Nach Entfernen des Ethanols im Vakuum wurde das Reaktionsgemisch fünf Mal mit 100 ml Diethylether versetzt und die etherische Phase dekantiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden vom Lösungsmittel befreit. Der erhaltene braune, ölige Rückstand wurde mit 30 ml Ethylacetat versetzt und in der Hitze gelöst. Der in der Kälte gebildete weiße Feststoff wurde filtriert, mehrmals mit wenigen ml kaltem Ethylacetat gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute

MW (C₈H₇N₃): 145.16 g · mol⁻¹

4.46 g (0.31 mol, 31 % bezogen auf Pyridin-2-aldehyd)

Charakterisierung

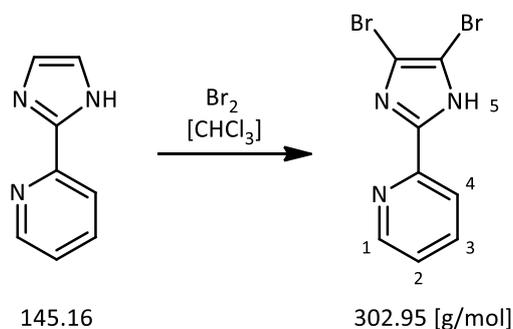
¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 8.51 (d, 1H, H₁), 8.25 (d, 1H, H₄), 7.79 (t, 1H, H₂), 7.26 (t, 1H, H₃), 7.20 (s, 2H, H_{5,6}).

¹³C-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 120.41, 123.08, 137.41, 146.27, 148.33, 148.83.

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3114, 3044, 2988, 2889, 2844, 2785, 2737, 1595, 1569, 1479, 1458, 1416, 1381, 1308, 1279, 1141, 1106, 1095, 992, 955, 910, 787, 759, 737, 705, 621, 502, 461 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: $\lambda_{Max} (\epsilon_M) / [\text{nm}] ([\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$: 295 (14500), 274 (sh, 11200).

5.2.2 2-(4,5-Dibromo-1H-imidazol-2-yl)pyridin



2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin (4.46 g, 0.031 mol) wurde in 460 ml Chloroform gelöst. Unter Rühren wurde bei RT Brom (12.00 g, 0.075 mol, gelöst in 20 ml Chloroform) langsam hinzugegeben und anschließend die Reaktionslösung 2.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der entstandene orange/rote Feststoff filtriert und mit 1.5 g Natriumhydrogensulfit (gelöst in 30 ml dest. Wasser) gewaschen. Nach Umkristallisation aus Acetonitril konnte das Produkt als hellgelbes Pulver erhalten werden.

Ausbeute

MW ($\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_3\text{Br}_2$): $302.95 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

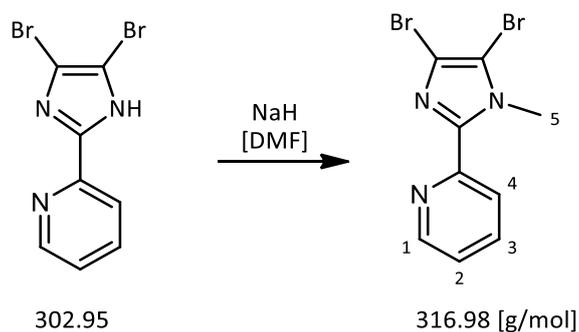
6.72 g (0.022 mol, 71 % bezogen auf 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.63 (d, 1H, H_1), 7.96 (m, 2H, H_2, H_4), 7.45 (t, 1H, H_3).

IR : (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3390, 3059, 3022, 2932, 2835, 2730, 1624, 1613, 1510, 1473, 1437, 1405, 1371, 1299, 1254, 1206, 1169, 1139, 1056, 1009, 1000, 972, 954, 797, 742, 683, 621 (ausgewählte Banden).

5.2.3 2-(4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl)pyridin



2-(4,5-Dibromo-1H-imidazol-2-yl)pyridin (6.72 g, 22.0 mmol) wurde in 85 ml Dimethylformamid gelöst. Bei 0 °C wurde Natriumhydrid (0.58 g, 24.2 mmol) hinzugegeben und eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von Iodmethan (1.51 ml, 24.2 mmol) wurde weitere vier Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und die wässrige Phase fünf Mal mit 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden ein weiteres Mal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte ein gelbbrauner Feststoff erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₉H₇N₃Br₂): 316.98 g · mol⁻¹

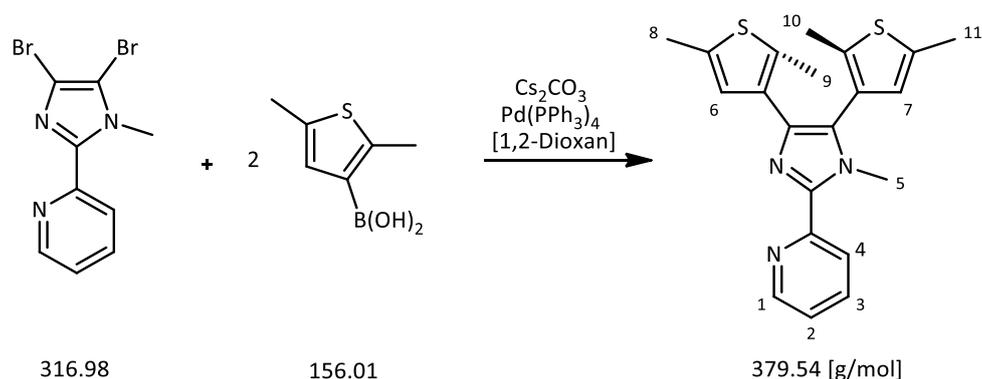
4.72 g (14.89 mmol, 67 % bezogen auf 2-(4,5-Dibromo-1H-imidazol-2-yl)pyridin)

Charakterisierung

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz) δ [ppm]: 8.65 (d, 1H, H₁), 8.01 (d, 1H, H₄), 7.93 (t, 1H, H₂), 7.44 (t, 1H, H₃), 4.07 (s, 3H, H₅).

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3087, 3047, 2951, 1585, 1569, 1476, 1455, 1420, 1373, 1281, 1252, 1227, 1146, 1089, 1069, 1041, 990, 966, 901, 787, 742, 698, 687, 627, 576, 500 (ausgewählte Banden).

5.2.5 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-m, L1)



1-Methyl-4,5-dibromo-2-(2'-pyridyl)-imidazol (0.634 g, 2.00 mmol), 2,5-Dimethyl-3-thienylboronsäure (0.686 g, 4.40 mmol) und Tetrakis-triphenyl-palladium(0)-Katalysator (0.231 g, 0.20 mmol) wurden unter einer N₂-Atmosphäre in 40 ml 1,4-Dioxan gelöst. Unter Rühren wurden bei RT 10 ml einer 2 M Caesiumcarbonat-Lösung (6.5 g, 20.00 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde drei Mal mit 100 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein braunes Öl erhalten, das säulenchromatographisch (Chloroform/Ethylacetat, 9:1) gereinigt wurde. Das Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₂₁H₂₁N₃S₂): 379.54 g · mol⁻¹

0.34 g (1.42 mmol, 45 % bezogen auf 1-Methyl-4,5-Dibromo-2-(2'-pyridyl)-imidazol)

Charakterisierung

¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 8.59 (d, 1H, H₁), 8.28 (d, 1H, H₄), 7.75 (t, 1H, H₂), 7.20 (t, 1H, H₃), 6.57 (s, 1H, H₆), 6.52 ppm (s, 1H, H₇), 3.92 ppm (s, 3H, H₅), 2.45 (s, 3H, H₁₀), 2.33 (s, 3H, H₁₁), 2.25 (s, 3H, H₈), 2.04 ppm (s, 3H, H₉).

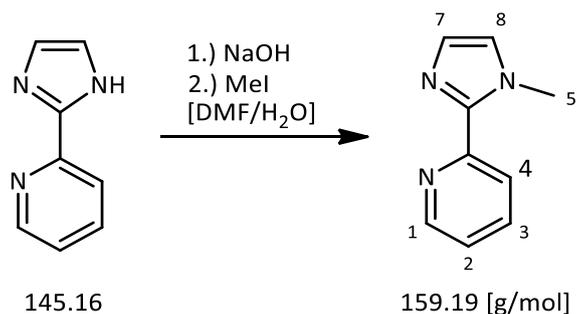
¹³C-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 151.10, 148.17, 144.49, 137.40, 136.50, 136.35, 136.16, 134.71, 133.08, 131.17, 127.62, 126.94, 126.76, 126.65, 123.31, 122.24, 34.13, 15.39, 15.26, 14.24, 13.88.

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3047, 2978, 2937, 2915, 2854, 1587, 1564, 1512, 1460, 1436, 1421, 1382, 1346, 1280, 1189, 1142, 1119, 1093,

1068, 1044, 992, 949, 887, 838, 801, 785, 736, 720, 694, 623, 539, 494 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: $\lambda_{Max} (\epsilon_M) / [nm] ([L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]): 318 (15800), 237 (sh, 18700).$

5.2.6 2-(1-Methyl-imidazol-2-yl)pyridin (pyim-m)



2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (1.45 g, 10.0 mmol) wurde mit 10 ml DMF versetzt und anschließend 1.5 ml NaOH-Lösung (35 %) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde eine Stunde bei RT gerührt. Zu der erhaltenen klaren Lösung wurde langsam Methyljodid (1.85 mg, 13 mmol) hinzuge tropft und weitere 16 Stunden gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 10 ml dest. Wasser versetzt und drei Mal mit 10 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zwei Mal mit 10 ml dest. Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat konnte nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum das Produkt als hellbraunes Öl erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₉H₉N₃): 159.19 g · mol⁻¹

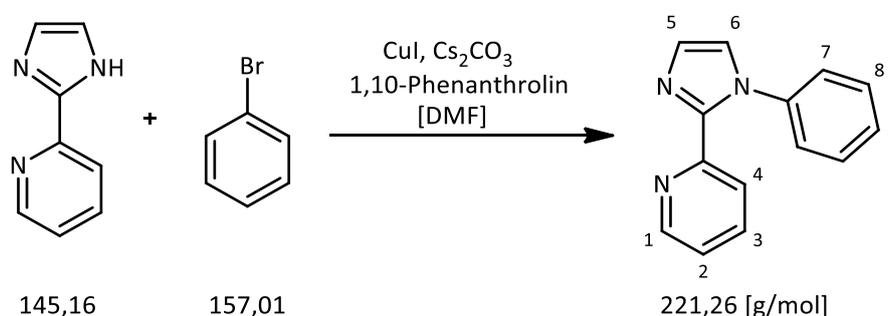
1.29 g (8.1 mmol, 81 % bezogen auf 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.50 (d, 1H, H_1), 8.10 (d, 1H, H_4), 7.67 (t, 1H, H_2), 7.11 (t, 1H, H_3), 7.05 (s, 3H, H_7), 6.89 (s, 3H, H_6), 4.04 (s, 3H, H_5).

IR : (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3107, 3041, 2999, 2952, 2927, 1670, 1588, 1566, 1490, 1464, 1421, 1402, 1386, 1346, 1287, 1278, 1254, 1148, 1092, 1034, 991, 917, 792, 743, 726, 708, 677, 659, 623 (ausgewählte Banden).

5.2.7 2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (pyim-ph)



2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (2.21 g, 15.2 mmol), Brombenzol (3.77 g, 24.0 mmol), 1,10-Phenanthrolin (1.92 g, 9.6 mmol), Kupfer(I)iodid (0.96 g, 5.0 mmol) und Caesiumcarbonat (7.44 g, 22.0 mmol) wurden unter einer N_2 -Atmosphäre in 80 ml DMF gelöst. Die tiefrote Reaktionslösung wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand drei Mal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen vom Lösungsmittel befreit. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether (40-60 °C)/Ethylacetat, 4:1) des zurückgebliebenen braunen Öls, konnte das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute

MW ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3$): 221.26 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

2.40 g (10.85 mmol, 71,4 % bezogen auf 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin)

Charakterisierung

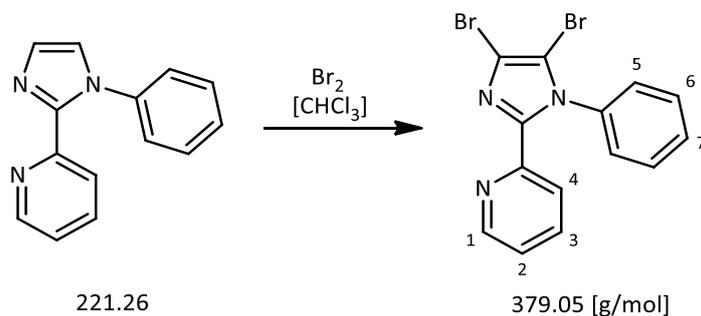
$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.25 (d, 1H, H₁), 7.93 (d, 1H, H₄), 7.85 (t, 1H, H₂), 7.50 (s, 1H, H₆), 7.36 - 7.40 (m, 3H, nicht zuzuordnen), 7.20 - 7.30 (m, 4H, nicht zuzuordnen).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 149.59, 148.72, 145.42, 139.22, 136.31, 129.13, 128.91, 127.76, 125.81, 124.08, 123.21, 122.71.

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3101, 3058, 2982, 1598, 1585, 1562, 1496, 1482, 1449, 1406, 1325, 1312, 1283, 1220, 1147, 1141, 1092, 1070, 1047, 992, 973, 919, 790, 762, 741, 692, 686, 622, 563 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: $\lambda_{\text{Max}} (\epsilon_M) / [\text{nm}] ([\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$: 288 (10600), 272 (sh, 9880), 227 (sh, 8860) (in MeCN).

5.2.8 2-(4,5-Dibromo-1-phenyl-imidazol-2-yl)pyridin



2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (2.40 g, 10.85 mmol) wurden in 180 ml Chloroform gelöst. Unter Rühren wurden Brom (1.4 ml, 27.13 mmol), gelöst in 10 ml Chloroform, langsam hinzugegeben und das Reaktionsgemisch 2,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der ausgefallene, gelbe Feststoff filtriert und mit einer Natriumhydrogensulfit-Lösung (10 %, 1.5 g gelöst in 30 ml dest. Wasser) gewaschen bis ein weißer Feststoff zurückblieb. Dieser wurde zwei Mal aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute

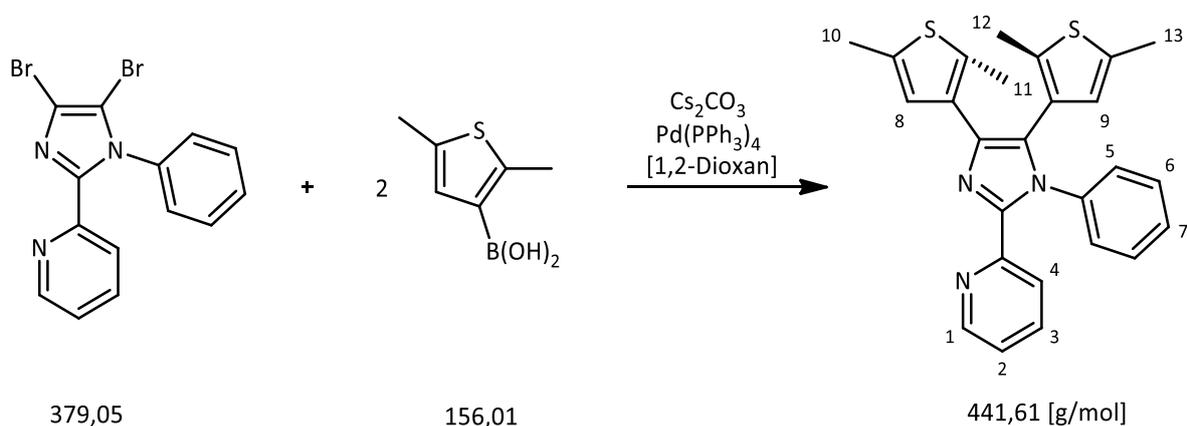
MW (C₁₄H₉Br₂N₃): 379.05 g · mol⁻¹

2.04 g (5.40 mmol, 51.0 % bezogen auf 2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.29 (d, 1H, H₁), 7.93 (t, 1H, H₃), 7.76 (d, 1H, H₄), 7.52 (m, 3H, H₂, (H₅)₂), 7.38 (m, 3H, H₇, (H₆)₂).

5.2.9 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-phenyl-imidazol-2-yl]pyridin (dtpyim-ph, L2)



2-[4,5-dibromo-1-phenyl-1*H*-imidazol-2-yl]pyridin (0.76 g, 2.00 mmol), 3-Bromo-2,5-dimethyl-thiophen (0.69 g, 4.40 mmol) und Tetrakis(triphenylphosphine)-palladium(0)-Katalysator (0.23 g, 0.2 mmol) wurden in 40 ml 1,4-Dioxan in einer N₂-Atmosphäre gelöst. Dazu wurde eine Caesiumcarbonat-Lösung (2 M in dest. Wasser) hinzugegeben und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde drei Mal mit 100 ml Chloroform extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte ein dunkelbraunes Öl erhalten werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Chloroform:Ethylacetat; 9:1) konnte das Produkt als ein hellgelbes Pulver erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₂₆H₂₃N₃S₂): 441.61 g · mol⁻¹

0.35 g (0.79 mmol, 40 % bezogen auf 2-[4,5-dibromo-1-phenyl-1*H*-imidazol-2-yl]pyridin)

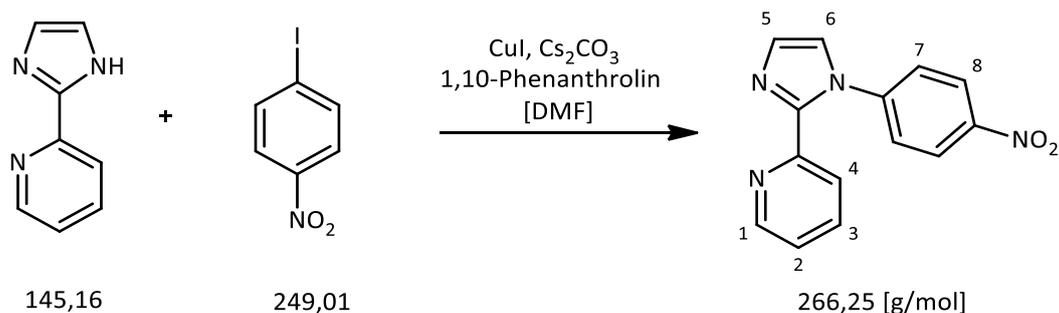
Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 8.29 (d, 1H, H₁), 7.93 (d, 1H, H₄), 7.66 (t, 1H, H₃), 7.25 (m, 3H, (H₅)₂, H₇), 7.10 (t, 1H, H₂), 7.05 (d, 2H, (H₆)₂), 6.62 (s, 1H, H₈), 6.08 (s, 1H, H₉), 2.35 (s, 3H, H₁₂), 2.23 (s, 3H, H₁₁), 2.20 (s, 3H, H₁₀), 1.89 (s, 1H, H₁₃).

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3042, 2915, 2851, 1585, 1496, 1436, 1388, 1284, 1242, 1139, 1073, 1032, 994, 913, 836, 791, 741, 731, 709, 691, 598 (ausgewählte Banden).

5.2.10 2-[1-(4-Nitrophenyl)-imidazol-2-yl]pyridin (pyim-ph-NO₂)



Unter einer N₂-Atmosphäre wurden in 80 ml DMF 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (2.21 g, 15.2 mmol), 1-Iodo-4-nitrobenzol (5.98 g, 24.0 mmol), 1,10-Phenanthrolin (1.92 g, 9.6 mmol), Kupfer(I)iodid (0.96 g, 5.0 mmol) und Caesiumcarbonat (7.44 g, 22.0 mmol) gelöst. Anschließend wurde die tiefrote Reaktionslösung 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand drei Mal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden vereinigt und vom Lösungsmittel befreit. Das zurückgebliebene dunkelbraune Öl wurde säulenchromatographisch (Petrolether(40-60 °C):Ethylacetat, 4:1) gereinigt, wobei das Produkt als gelber Feststoff gewonnen werden konnte.

Ausbeute

MW (C₁₄H₁₁N₄O): 266.25 g · mol⁻¹

3.06 g (11.50 mmol, 76 % bezogen auf 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin)

Charakterisierung

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz) δ [ppm]: 8.29 (d, 2H, (H₈)₂), 8.25 (d, 1H, H₁), 8.12 (d, 1H, H₄), 7.79 (t, 1H, H₃), 7.44 (d, 2H, (H₇)₂), 7.33 (s, 1H, H₆), 7.21 (s, 1H, H₅), 7.19 (t, 1H, H₂).

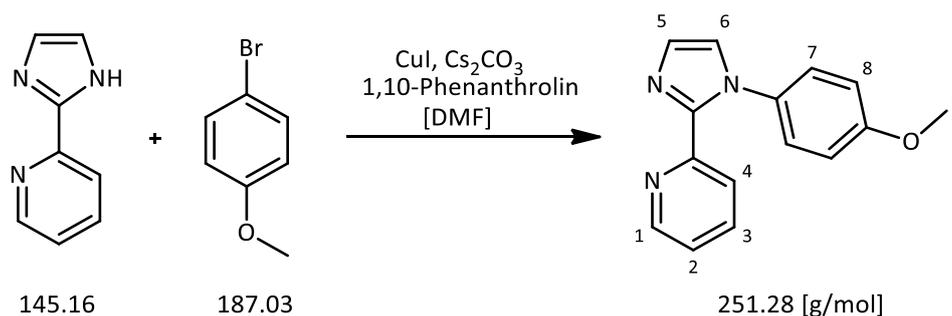
¹³C-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 148.94, 148.38, 146.77, 145.37, 144.80, 136.83, 129.91, 126.72, 124.35, 123.72, 123.28, 123.12.

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3098, 3050, 1596, 1585, 1512, 1498, 1443, 1402, 1346, 1308, 1284, 1216, 1889, 1146, 1107, 1089, 1045, 995, 972, 960, 915, 853, 784, 751, 732, 701, 690, 623, 566 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: $\lambda_{\text{Max}} (\epsilon_M) / [\text{nm}] ([\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$: 281 (15200).

5.2.11 2-[1-(4-Methoxyphenyl)-imidazol-2-yl]pyridin (pyim-ph-OMe)



In 45 ml DMF wurden 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin (1.45 g, 10.0 mmol), Kupfer(I)iodid (0.63 g, 3.3 mmol), 1,10-Phenanthrolin (0.81 g, 4.5 mmol), 4-Bromanisol (2.99 g, 16.0 mmol) und Caesiumcarbonat (4.72 g, 14.5 mmol) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst, wobei eine dunkelrote Lösung entstand. Diese Reaktionslösung wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand drei Mal mit 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden vom Lösungsmittel befreit und nach säulenchromatographischer Reinigung (Petrolether(40-60 °C):Ethylacetat, 4:1) eines braunen Öls, konnte das Produkt als ein weißer Feststoff isoliert werden.

Ausbeute

MW (C₁₄H₁₁N₃): 251.28 g · mol⁻¹

2.16 g (8.60 mmol, 86 % bezogen auf 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin)

Charakterisierung

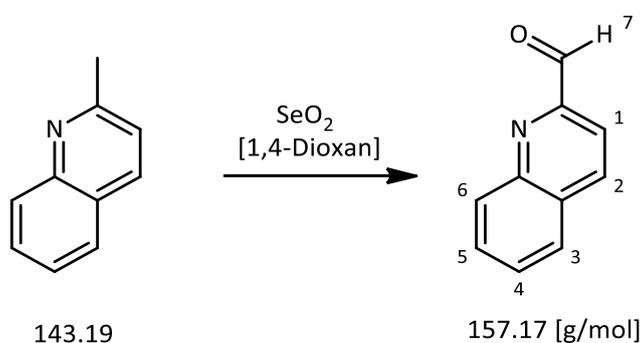
¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 8.28 (d, 1H, H₁), 7.75 (d, 1H, H₄), 7.58 (t, 1H, H₃), 7.16 (d, 1H, H₆), 7.07 (m, 4H, H₂, H₃, (H₇)₂), 6.80 (d, 2H, (H₈)₂), 3.74 (s, 3H, H₉).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 159.01, 149.71, 148,85, 145.58, 136.30, 132.26, 128.98, 127.04, 124.37, 123.27, 122.68, 114.06, 55.57.

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3127, 3096, 3056, 3000, 2974, 2940, 2915, 2840, 1612, 1585, 1562, 1509, 1481, 1452, 1404, 1328, 1295, 1245, 1183, 1173, 1144, 1109, 1091, 1033, 991, 964, 919, 839, 822, 786, 739, 706, 622, 565, 523 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 281 (12000), 228 (12600).

5.2.12 Chinolin-2-aldehyd



2-Methylchinolin (1.5 g, 10.5 mmol) wurde in 20 ml 1,4-Dioxan gelöst und zu einer Suspension von Selendioxid (1.51 g, 13.6 mmol) in 30 ml 1,4-Dioxan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde sechs Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen wurden 150 ml Ethylacetat hinzugegeben und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene orange Feststoff säulenchromatographisch (Petrolether:Ethylacetat, 4:1) gereinigt, wobei aus dem danach erhaltenen gelben Öl innerhalb weniger Stunden das Produkt als gelbe Nadeln in kristalliner Form erhalten werden konnte.

Ausbeute

MW (C₁₀H₇NO): 157.17 g · mol⁻¹

1.34 g (8.30 mmol, 79 % bezogen auf 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin)

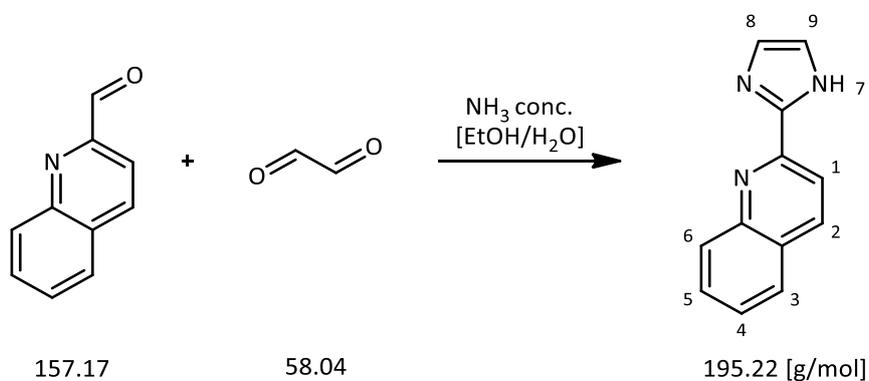
Charakterisierung

¹H-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz) δ [ppm]: 10.11 10.11 (s, 1H, H₇), 8.54 (d, 1H, H₂), 8.19 (d, 1H, H₆), 8.08 (d, 1H, H₃), 7.95 (d, 1H, H₁), 7.88 (t, 1H, H₅), 7.75 (t, 1H, H₄).

¹³C-NMR: (DMSO-d₆, 400 MHz) δ [ppm]: 193.99, 152.43, 147.33, 138.17, 131.06, 129.97, 129.84, 129.57, 128.43, 177.29.

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3058, 3039, 3018, 2932, 2839, 2824, 2813, 2691, 2665, 1702, 1558, 1503, 1458, 1429, 1371, 1311, 1298, 1264, 1230, 1202, 1149, 1107, 1015, 989, 881, 838, 790, 747, 618, 480 (ausgewählte Banden).

5.2.13 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H)



Chinolin-2-aldehyd (3.66 g, 2.33 mmol) und 5 ml Glyoxal-Lösung (40 % in Wasser) wurden mit 10 ml Ethanol versetzt. Bei 0 °C wurden 8.5 ml einer NaOH-Lösung (20 % in Wasser) unter Rühren hinzuge tropft. Bei dieser Temperatur wurde 30 Minuten gerührt und anschließend weitere 16 Stunden bei RT. Der ausgefallene, beige Feststoff wurde filtriert, mehrmals mit kaltem Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute

MW (C₁₂H₉N₃): 195.22 g · mol⁻¹

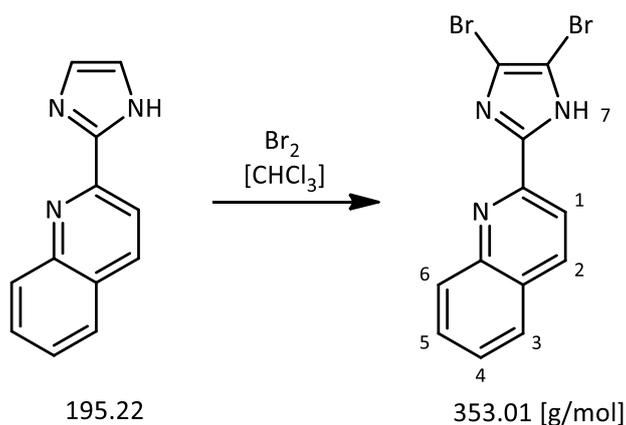
2.19 g (1.12 mol, 48 % bezogen auf Chinolin-2-aldehyd)

Charakterisierung

¹H-NMR: (CDCl₃, 400 MHz) δ [ppm]: 8.73 (d, 1H, H₂), 8.54 (d, 1H, H₆), 8.36 (d, 1H, H₃), 8.29 (d, 1H, H₁), 8.10 (t, 1H, H₅), 7.90 (t, 1H, H₄), 7.64 (s, 1H, H₉), 7.47 (s, 1H, H₈).

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3118, 3044, 2983, 2886, 1668, 1598, 1560, 1503, 1478, 1447, 1421, 1385, 1315, 1110, 1072, 969, 926, 823, 766, 744, 660, 625, 593, 475 (ausgewählte Banden). (ausgewählte Banden).

5.2.14 2-(4,5-Dibromo-1H-imidazol-2-yl)chinolin



2-(1H-Imidazol-2-yl)chinolin (2.4 g, 12.3 mmol) wurde in 150 ml Chloroform gelöst. Zu der Reaktionslösung wurde Brom (3.9 g, 25.0 mmol), gelöst in 20 ml Chloroform, langsam unter Rühren hinzuge tropft. Die dunkelrote Lösung wurde 16 Stunden bei RT gerührt. Der hierbei entstandene gelbe Feststoff wurde filtriert und anschließend mit Natriumthiosulfat-Lösung und mehrmals mit kaltem Chloroform gewaschen.

Ausbeute

MW (C₁₂H₇Br₂N₃): 353.01 g · mol⁻¹

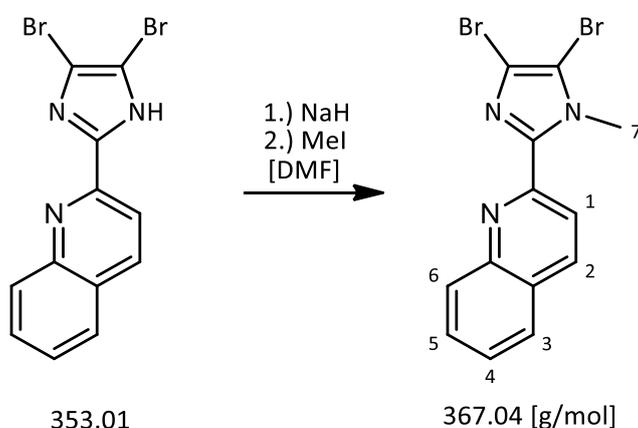
3.89 g (11.0 mol, 89 % bezogen auf 2-(1H-Imidazol-2-yl)chinolin)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.44 (d, 1H, H₂), 8.12 (d, 1H, H₆), 8.09 (d, 1H, H₃), 7.98 (d, 1H, H₁), 7.80 (t, 1H, H₅), 7.61 (t, 1H, H₄).

IR : (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3080, 3057, 3021, 2943, 2911, 2871, 2834, 2801, 2759, 2597, 1648, 1602, 1597, 1522, 1493, 1473, 1466, 1422, 1400, 1379, 1340, 1300, 1210, 1163, 1146, 1114, 1014, 978, 963, 871, 866, 838, 757, 720, 701, 654, 606, 532 (ausgewählte Banden).

5.2.15 2-(4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl)chinolin



2-(4,5-Dibromo-1H-imidazol-2-yl)chinolin (2.80 g, 7.93 mmol) wurde in 45 ml Dimethylformamid gelöst. Bei 0 °C wurde 1.5 eq Natriumhydrid (0.29 g, 11.90 mmol) hinzugegeben und eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von 1.2 eq Iodmethan (1.35 g, 9.54 mmol) wurde weitere vier Stunden bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung versetzt und die wässrige Phase fünf Mal mit 100 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden ein weiteres Mal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Produkt als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute

MW ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3$): 367.04 g · mol⁻¹

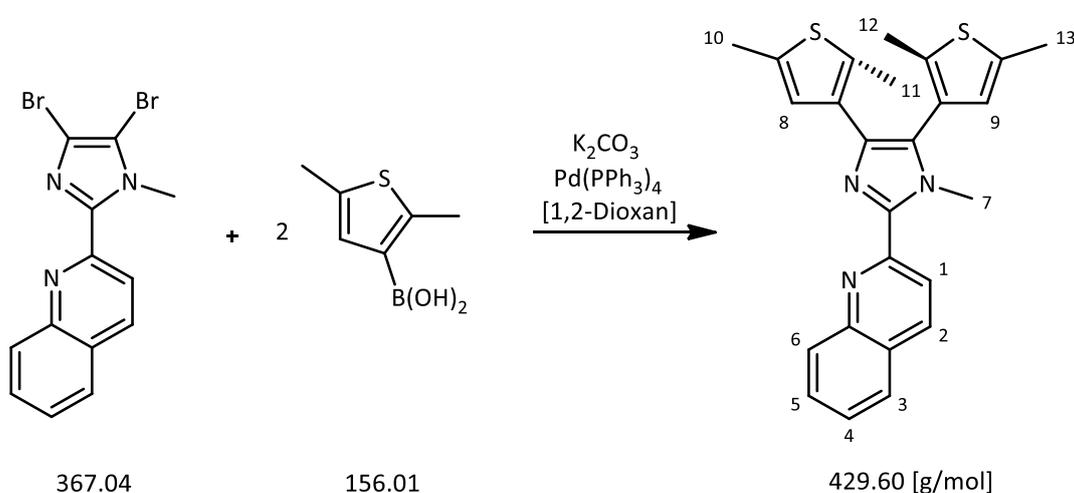
1.67 g (0.45 mmol, 44 % bezogen auf 2-(4,5-dibromo-1H-imidazol-2-yl)chinolin)

Charakterisierung

$^1\text{H-NMR}$: (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.45 (d, 1H, H₂), 8.15 (d, 1H, H₆), 8.05 (d, 1H, H₃), 8.02 (d, 1H, H₁), 7.81 (t, 1H, H₅), 7.64 (t, 1H, H₄), 4.27 (s, 3H, H₇).

IR : (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3050, 2953, 1597, 1562, 1494, 1468, 1449, 1421, 1383, 1332, 1254, 1226, 1207, 1139, 1123, 1088, 1059, 968, 944, 870, 833, 754, 713, 659, 634 (ausgewählte Banden).

5.2.16 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]chinolin (dtchim-m, L3)



2-(4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl)chinolin (1.1 g, 3.0 mmol), 2,5-Dimethyl-3-thienylboronsäure (1.03 g, 6.6 mmol) und Tetrakis-triphenyl-palladium(0)-Katalysator (0.35 g, 0.30 mmol) wurden unter einer N_2 -Atmosphäre in 60 ml 1,4-Dioxan gelöst. Unter Rühren wurden bei RT 10 ml einer 2 M Kaliumcarbonat-Lösung (2.76 g, 20.0 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 100 ml Wasser versetzt und zwei Mal mit 100 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein braunes Öl erhalten, das säulenchromatographisch (Chloroform:Ethylacetat, 9:1) gereinigt wurde. Das Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute

MW ($C_{25}H_{23}N_3S_2$): $429.60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

0.72 g (1.67 mmol, 56 % bezogen auf 2-(4,5-Dibromo-1-methyl-imidazol-2-yl)chinolin)

Charakterisierung

1H -NMR: ($CDCl_3$, 400 MHz) δ [ppm]: 8.45 (d, 1H, H₂), 8.19 (d, 1H, H₆), 8.08 (d, 1H, H₃), 7.82 (d, 1H, H₁), 7.70 (t, 1H, H₅), 7.52 (t, 1H, H₄), 6.62 (s, 1H, H₈), 6.55 ppm (s, 1H, H₉), 4.12 ppm (s, 3H, H₇), 2.48 (s, 1H, H₁₂), 2.36 (s, 1H, H₁₁), 2.30 (s, 1H, H₁₀), 2.06 ppm (s, 1H, H₁₃).

^{13}C -NMR: ($CDCl_3$, 400 MHz) δ [ppm]: 150.84, 147.27, 144.41, 137.58, 136.46, 136.11, 143.81, 133.30, 132.16, 131.06, 129.45, 129.30, 128.43, 127.67, 127.17, 126.96, 126.64, 126.57, 126.39, 121.33, 34.59, 15.38, 15.24, 14.24, 13.86.

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3051, 2945, 2914, 2852, 1599, 1560, 1508, 1436, 1421, 1390, 1330, 1217, 1139, 1119, 1059, 942, 872, 832, 799, 756, 631, 593, 495 (ausgewählte Banden).

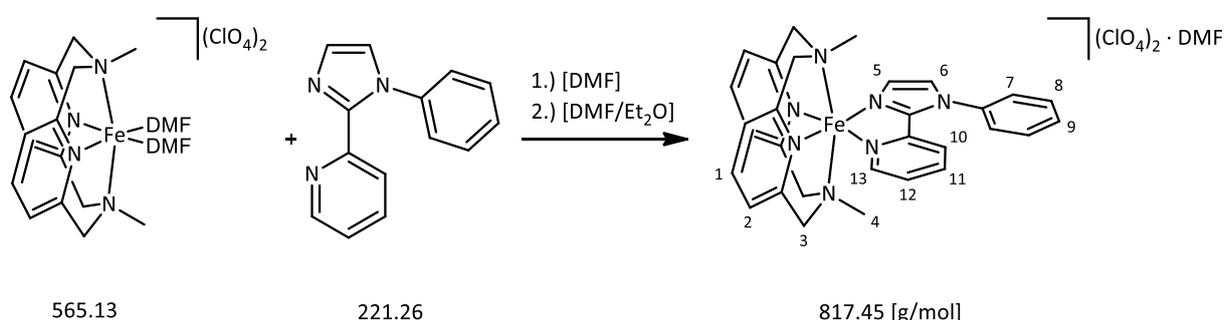
Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}]$): 356 (17900), 320 (10100), 271 (sh, 20400), 222 (43700) (in MeCN).

$^{13}\text{C-NMR}$: (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 37.52, 40.02, 71.39, 71.82, 120.80, 121.12, 123.54, 125.97, 130.17, 132.24, 137.34, 137.50, 138.55, 149.84, 153.96, 157.27, 163.73, 164.11.

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3146, 3012, 2915, 1612, 1577, 1543, 1479, 1449, 1297, 1167, 825, 779, 751, 708, 554 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 491 (9300), 459 (7570), 394 (4470), 374 (5060), 309 (19300), 254 (17500) (in MeCN).

5.3.2 $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{pyim-ph})](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (2)



$[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2$ (119.8 mg, 0.18 mmol) wurde in ca. 20 ml DMF unter einer N_2 -Atmosphäre gelöst. Zu der hellgelben Lösung wurde pyim-ph (39.8 mg, 0.18 mmol) als Feststoff hinzugegeben, wobei unmittelbar eine dunkelrote Lösung entstand. Das Reaktionsgemisch wurde drei Mal zum Sieden erhitzt. Während Eindiffundieren von Diethylether in die Lösung konnte das Produkt in Form dunkelroter, rautenförmiger Einkristalle isoliert werden.

Ausbeute

MW ($\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{O}_9$): $817,45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

114,4 mg (0.14 mmol, 70 % bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4\text{Me}_2)(\text{DMF})_2](\text{ClO}_4)_2$)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

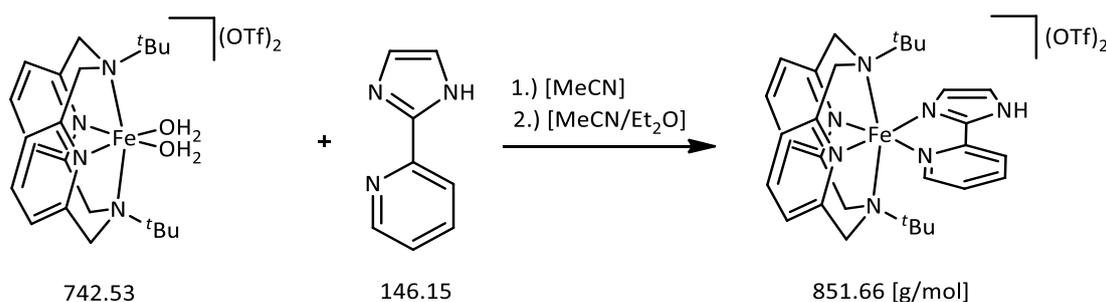
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	48.49	4.69	13.71
gefunden	48.37	4.75	13.71

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 400 MHz) δ [ppm]: 8.37 (d, $J^3 = 6.0$ Hz, 1 H, H_{11}), 7.81 (m, 10 H), 7.44 (t, $J^3 = 12.0$ Hz, 1 H), 7.40 (d, $J^3 = 12.0$ Hz, 1 H), 7.38 (d, $J^3 = 6.0$ Hz, 2 H), 7.36 (d, $J^3 = 6.0$ Hz, 2 H), 7.25* (d, 1 H), 3.95 (d, $J^3 = 16.7$ Hz, 2 H, H_3), 3.91 (d, $J^3 = 16.9$ Hz, 2 H, H_3), 3.60 (d, 4 H, H_3), 2.89* (s, 3 H), 2.77* (s, 3 H), 1.18 (s, 6 H, H_4). (DMF aus Kristallverbund)*

IR : (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3145, 3121, 3081, 3059, 2938, 1669, 1598, 1524, 1483, 1467, 1452, 1392, 1311, 1167, 1070, 861, 800, 773, 753, 696, 619 (ausgewählte Banden).

$\text{Elektronenanregungsspektrum}$: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 498 (9360), 433 (6100), 398 (5000), 374 (5580), 309 (18800), 254 (17900) (in MeCN).

5.3.3 $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-H})](\text{OTf})_2$ (3)



In 15 ml Acetonitril wurde unter einer N_2 -Atmosphäre gelöst $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$ (303.10 mg, 0.41 mmol). Unter Rühren wurde zu der hellgrünen Reaktionslösung 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin (65.0 mg, 0.45 mmol) hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und zwei Stunden bei RT gerührt. Nach langsamem Eindiffundieren von Diethylether in die hellrote Lösung, konnte das Produkt als gelbbraune Einkristalle gewonnen werden. Diese wurden mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet.

Ausbeute

MW ($\text{C}_{32}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{FeN}_7\text{O}_6\text{S}_2$): $851,66 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

301.2 mg (0.34 mmol, 83 % bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTf})_2$)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

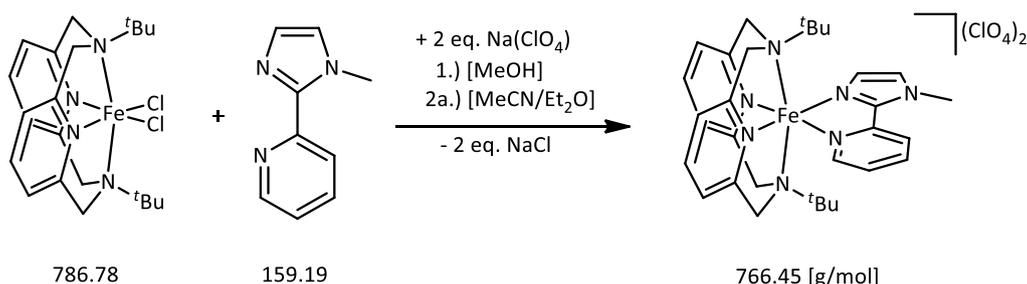
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	45.13	4.62	11.51	7.53
gefunden	45.19	4.60	11.47	7.71

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3079, 2920, 1602, 1578, 1454, 1468, 1294, 1274, 1254, 1237, 1221, 1161, 1075, 1025, 964, 911, 853, 790, 751, 707, 634, 572, 516 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 466 (421), 399 (810), 305 (12138), 263 (15144) (in MeCN).

λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 1323 (5.26), 715 (9.85) (in DMF).

5.3.4 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim}-m)](\text{ClO}_4)_2$ (4)



$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{Cl})_2]$ (121.6 mg, 0.25 mmol) wurde unter einer N_2 -Atmosphäre in 25 ml Methanol gelöst. Zu der gelben Lösung wurde unter Rühren pyim-m (56.3 mg, 0.35 mmol) hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und bei RT eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von Natriumperchlorat (128.5 mg, 1.05 mmol) wurde das Lösungsmittel zu Acetonitril getauscht und anschließend über Celite filtriert. Langsame Diffusion von Diethylether in das Filtrat führte zum Produkt in Form hellroter, rautenförmiger Einkristalle. Diese wurden filtriert, drei Mal mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet.

Ausbeute

MW ($\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{FeN}_7\text{O}_8$): $766.45 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

150.2 mg (0,20 mmol, 77 % bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{Cl})_2]$)

Charakterisierung

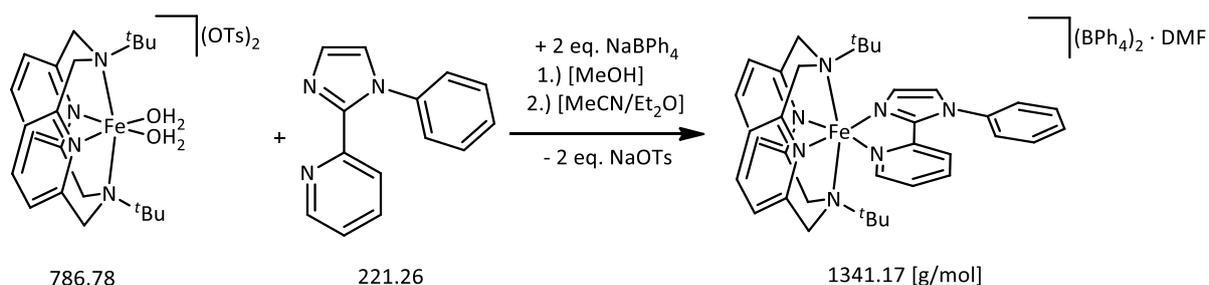
Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	48.58	5.39	12.79
gefunden	48.57	5.32	12.81

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3106, 3052, 2957, 1670, 1588, 1566, 1490, 1462, 1421, 1386, 1278, 1147, 1090, 1033, 990, 917, 791, 743, 708, 677, 659, 623 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 1317 (5.45), 699 (14.73), 545 (sh, 174), 473(sh, 570), 383 (936), 306 (10700), 263 (14200) (in MeCN).

5.3.5 $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph})](\text{BPh}_4)_2 \cdot \text{DMF}$ (5a)



In 40 ml Methanol wurde $[\text{Fe}(\text{L-N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OTs})_2$ (236.1 mg, 0.3 mmol) unter einer N_2 -Atmosphäre gelöst. Unter Rühren wurde 2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (73.0 mg, 0.33 mmol) zu der hellgrünen Lösung hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und anschließend eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung hellrot färbte. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (225.9 mg, 0.66 mmol) wurde der gebildete orange Feststoff filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen (bis Filtrat farblos war) und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Mittels Diffusion von Diethylether in eine Lösung dieses Feststoffes in 10 ml Dimethylformamid konnten braungelbe, stäbchenförmige Einkristalle des Produkts erhalten werden, welche mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet wurden.

Ausbeute

MW (C₈₇H₉₀B₂FeN₈O): 1341,17 g · mol⁻¹

317.3 mg (0.24 mmol, 80 % bezogen auf [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	77.91	6.76	8.35
gefunden	77.83	6.85	8.34

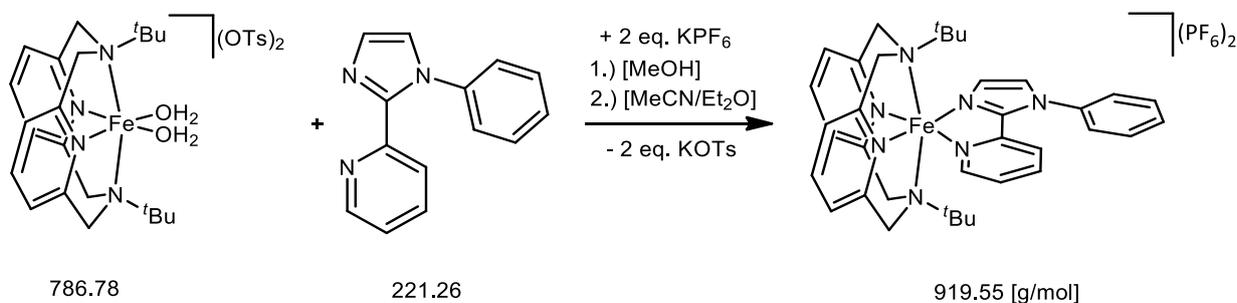
IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3147, 3117, 3059, 3026, 2978, 1677, 1579, 1497, 1469, 1422, 1407, 1385, 1308, 1256, 1222, 1178, 1167, 1132, 1087, 1072, 1032, 1022, 1008, 977, 944, 899, 849, 788, 751, 732, 703, 610, 577, 562, 510, 472 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 531 (213), 462 (581), 377 (943), 308 (9059), 258 (18155) (in MeCN).

λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 1326 (5.01), 715 (12.69) (in DMF).

5.3.6 [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph)](PF₆)₂ (5b)



Unter einer N₂-Atmosphäre wurde [FeL-N₄^tBu₂(H₂O)₂](OTs)₂ (240.1 mg, 0.50 mmol) in 40 ml Methanol gelöst und unter Rühren 2-(1-Phenyl-imidazol-2-yl)pyridin (121.7 mg, 0.55 mmol) zu der hellgrünen Reaktionslösung hinzugegeben. Im Anschluss folgte drei Mal zum Sieden erhitzen und eine Stunde bei RT rühren. Nach Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat (202.5 mg, 1.10 mmol) zu der hellroten Lösung wurde der ausgefallene orange Feststoff filtriert, drei Mal mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Langsames Diffundieren von Diethylether in eine Lösung des Produkts in 25 ml Acetonitril führte zu gelb/braunen,

stäbchenförmigen Einkristallen. Diese wurden mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet.

Ausbeute

MW (C₈₇H₉₀B₂FeN₈O): 1341,17 g · mol⁻¹

294.7 mg (0.32 mmol, 64 % bezogen auf [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

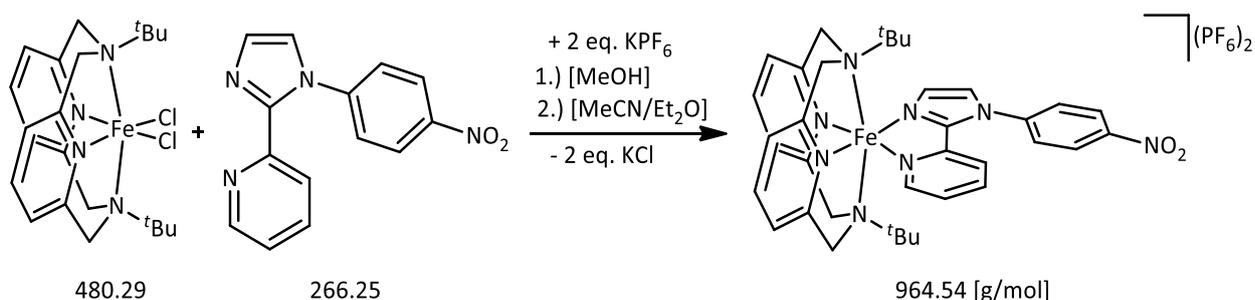
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	47.02	4.71	10.66
gefunden	46.82	4.85	10.53

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3162, 3130, 3015, 2980, 2953, 2908, 1600, 1579, 1499, 1473, 1442, 1435, 1405, 1377, 1347, 1299, 1256, 1227, 1187, 1166, 1072, 1026, 980, 938, 907, 878, 822, 790, 777, 750, 714, 693, 649, 555, 487, 420 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 525 (216), 460 (561), 375 (903), 310 (11300), 261 (14600); (in MeCN).

5.3.7 [Fe(L-N₄^tBu₂)(pyim-ph-NO₂)](PF₆)₂ (6a.1 & 6a.2)



In 40 ml Methanol wurde [Fe(L-N₄^tBu₂)Cl₂] (194.60 mg, 0.41 mmol) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Zu der gelben Reaktionslösung wurde unter Rühren 2-(1-Phenyl(4-nitro)imidazol-2-yl)pyridin (117.1 mg, 0.44 mmol) hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und 30 Minuten bei RT gerührt. Im Anschluss wurde Kaliumhexafluorophosphat (151.4 mg, 0.82 mmol) zu der hellroten Lösung hinzugegeben und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach Hinzugabe von ca. 20 ml Acetonitril wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Aus der

erhaltenen klaren, hellroten Lösung konnte das Produkt mittels langsamer Diffusion von Diethylether als dunkelgelbe, rautenförmige Einkristalle isoliert werden.

Ausbeute (6a.1)

MW (C₃₆H₄₂F₁₂FeN₈O₂P₂): 964.54 g · mol⁻¹

370.6 mg (0.38 mmol, 70 % bezogen auf [Fe(L-N₄^tBu₂)Cl₂])

Charakterisierung (6a.2)

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	44,83	4,39	11,62
gefunden	44,66	4,45	11,57

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3053, 3028, 1981, 1600, 1579, 1554, 1525, 1469, 1438, 1423, 1406, 1374, 1346, 1315, 1295, 1261, 1179, 1166, 1110, 1072, 1024, 1005, 980, 904, 856, 818, 780, 746, 733, 703, 610 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹]): 1308 (5.65), 699 (19.54), 544 (219), 472 (547), 390 (1110), 301 (sh, 12100), 261 (22700) (in MeCN).

Ausbeute (6a.2)

MW (C₃₆H₄₂F₁₂FeN₈O₂P₂): 964.54 g · mol⁻¹

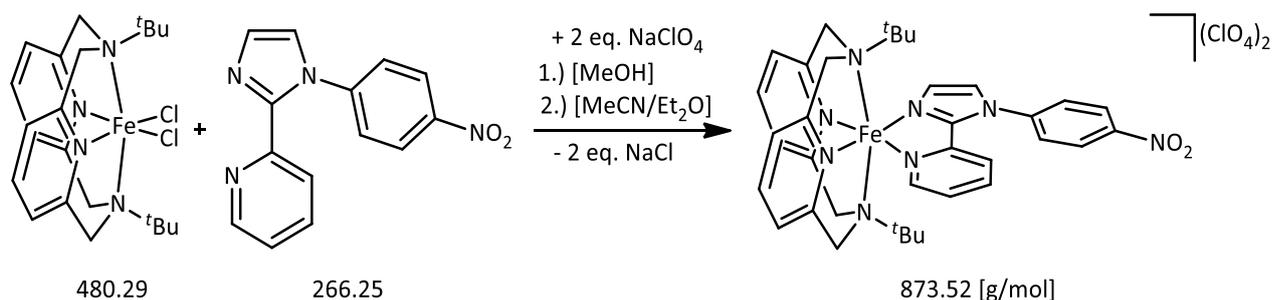
257.2 mg (0.27 mmol, 66 % bezogen auf [FeL-N₄^tBu₂Cl₂])

Charakterisierung (6a.2)

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	44,83	4,39	11,62
gefunden	44,48	4,49	11,63

5.3.8 $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)(\text{pyim-ph-NO}_2)](\text{ClO}_4)_2$ (6b)



$[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$ (239.9 mg, 0.5 mmol) wurde in 40 ml Methanol unter einer N_2 -Atmosphäre gelöst, anschließend 2-(1-Phenyl-(4-nitro)-imidazol-2-yl)pyridin (147.5 mg, 0.56 mmol) hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und 30 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wurde Natriumperchlorat (123.3 mg, 1.1 mmol) zu der hellroten Lösung hinzugegeben und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach Hinzugabe von ca. 20 ml Acetonitril wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Aus der erhaltenen klaren, hellroten Lösung konnte das Produkt mittels langsamer Diffusion von Diethylether als dunkelgelbe, rautenförmige Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute

MW ($\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{FeN}_8\text{O}_{10}$): $873.52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

275.6 mg (0.41 mmol, 82 % bezogen auf $[\text{Fe}(\text{L}-\text{N}_4^t\text{Bu}_2)\text{Cl}_2]$)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

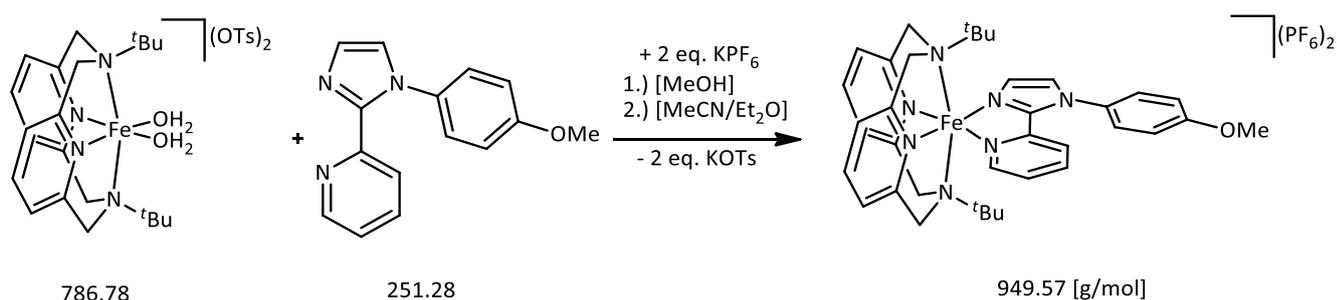
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	49.50	4.85	12.83
gefunden	49,20	4,85	12,79

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3149, 3118, 2980, 1601, 1582, 1530, 1496, 1471, 1441, 1407, 1373, 1346, 1311, 1190, 1072, 1013, 979, 943, 898, 855, 789, 748, 709, 690, 620, 574, 500 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: $\lambda_{\text{Max}} (\epsilon_M) / [\text{nm}]$ ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 1308 (5.65), 699 (19.54), 544 (219), 472 (547), 390 (1110), 301 (sh, 12100), 261 (22700) (in MeCN).

5.3.9 [Fe(L-N⁴tBu₂)(pyim-ph-OMe)](PF₆)₂ (7a)



Unter einer N₂-Atmosphäre wurde [Fe(L-N⁴tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂ (393.40 mg, 0.50 mmol) in 30 ml Methanol gelöst. 2-(1-Phenyl-(4-methoxy)1H-imidazol-2-yl)pyridin (138.2 mg, 0.55 mmol) wurde unter Rühren zu der hellgrünen Lösung hinzugegeben. Anschließend wurde drei Mal zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei RT gerührt. Der nach Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat (193.3 mg, 1.10 mmol) zu der hellroten Lösung gebildete orange Feststoff wurde filtriert, drei Mal mit Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Langsames Diffundieren von Diethylether in eine Lösung des Produkts in ca. 25 ml Acetonitril führte zu gelben, rautenförmigen Einkristallen, welche mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet wurden.

Ausbeute

MW (C₃₇H₄₅F₁₂FeN₇OP₂): 949.57 g · mol⁻¹

257.2 mg (0.27 mmol, 54 % bezogen auf [Fe(L-N⁴tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	46.80	4.78	10.33
gefunden	46.81	4.75	10.37

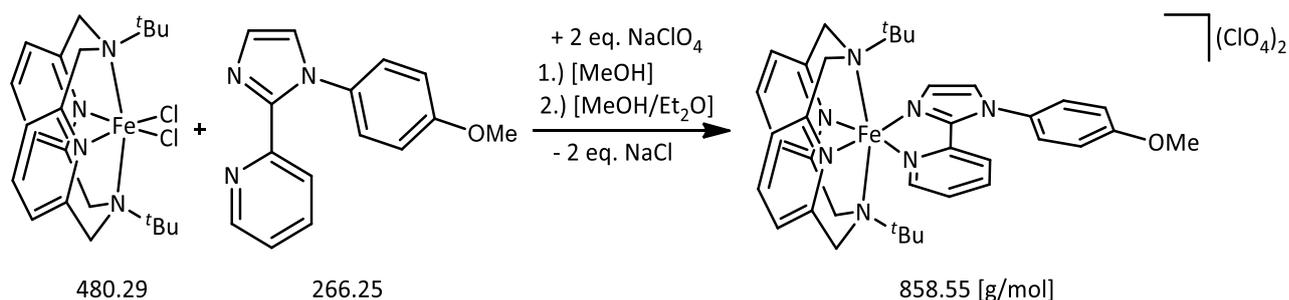
IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3148, 3123, 2978, 2922, 1610, 1604, 1604, 1584, 1514, 1510, 1473, 1471, 1409, 1373, 1298, 1256, 1254, 1182, 1112, 1079, 1023, 980, 946, 909, 879, 828, 714, 619, 554, 457 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 526 (240), 465 (641), 378 (1000), 307 (11700), 264 (15800); (in MeCN).

λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 1322 (4.86), 712 (12.94); (in DMF).

5.3.10 [Fe(L-N^tBu₂)(pyim-ph-OMe)](ClO₄)₂ (7b)



In 40 ml Methanol wurde [Fe(L-N^tBu₂)Cl₂] (186.0 mg, 0.39 mmol) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Zu der gelben Reaktionslösung wurde unter Rühren 2-(1-Phenyl(4-methoxy)-imidazol-2-yl)pyridin (107.1 mg, 0.43 mmol) hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und 30 Minuten bei RT gerührt. Im Anschluss wurde Natriumperchlorat (97.3 mg, 0.79 mmol) zu der hellroten Lösung hinzugegeben und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Nach Hinzugabe von ca. 20 ml Acetonitril wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Nach erneutem Austausch des Lösungsmittels zu Methanol konnte aus einer klaren, hellroten Lösung das Produkt mittels langsamer Diffusion von Diethylether als gelbe, stäbchenförmige Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₃₇H₄₅Cl₂FeN₇O₉): 858.55 g · mol⁻¹

181.8 mg (0.28 mmol, 71 % bezogen auf [Fe(L-N^tBu₂)Cl₂])

Charakterisierung

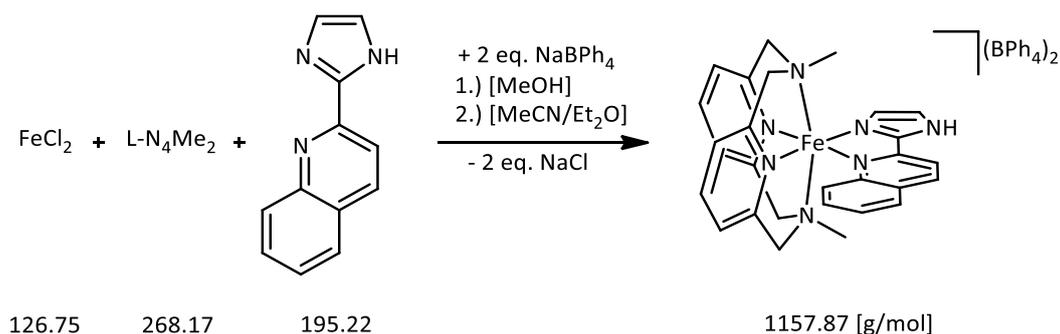
Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	51.76	5.28	11.42
gefunden	51.80	5.30	11.46

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3151, 3125, 2980, 1603, 1583, 1512, 1471, 1407, 1372, 1299, 1258, 1224, 1187, 1167, 1075, 1022, 978, 946, 905, 859, 838, 787, 749, 704, 619, 570, 526 (ausgewählte Banden).

5.3.11 [Fe(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (8)



In 25 ml Methanol wurden FeCl₂ (63.4 mg, 0.5 mmol) und L-N₄Me₂ (134.1 mg, 0.5 mmol) wurden unter einer N₂-Atmosphäre gelöst und die Reaktionslösung drei Mal zum Sieden erhitzt. 2-(2'-Quinol-yl)imidazol (chim-H) (101.5 mg, 0.52 mmol) wurde im Anschluss als Feststoff hinzugegeben und erneut wurde drei Mal zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (349.1 mg, 1.02 mmol) wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Acetonitril versetzt und über Celite filtriert. Während langsamen Eindiffundierens von Diethylether in die tiefrote Lösung konnte das Produkt in Form rautenförmiger, schwarzer Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₇₆H₆₉B₂FeN₇): 1157.87 g · mol⁻¹

318.2 mg (0.27 mmol, 54 % bezogen auf FeCl₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

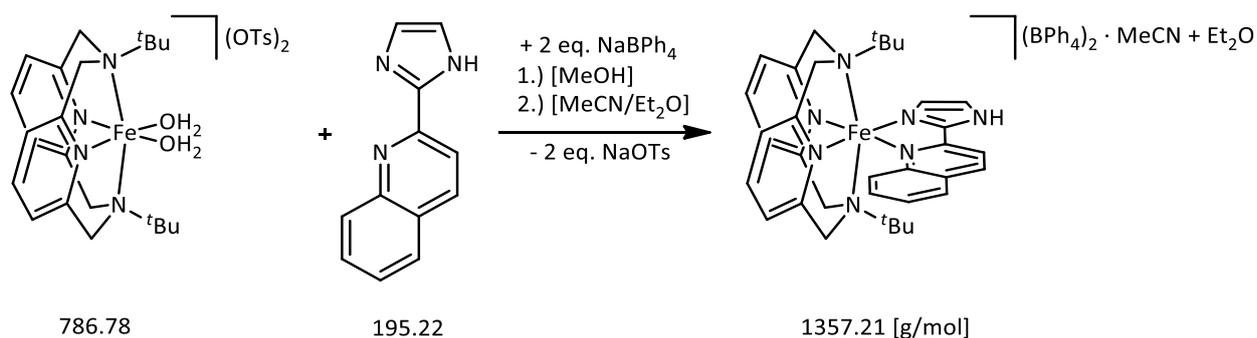
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	78.84	6.01	8.47
gefunden	78.80	6.21	8.64

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3287, 3134, 3115, 3051, 3026, 2982, 1604, 1578, 1559, 1516, 1477, 1458, 1426, 1374, 1258, 1137, 1100, 1030, 987, 863, 845, 823, 796, 747, 732, 704, 612 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ε_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 533 (1010), 379 (5130), 344 (15600), 333 (14100), 270 (24200) (in MeCN).

5.3.12 [Fe(L-N₄^tBu₂)(chim-H)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (9)



In 30 ml Methanol wurde [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂ (314.7 mg, 0.4 mmol) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Zu der orangen Lösung wurde anschließend 2-(2'-Chinol-yl)imidazol (chim-H) (87.8 mg, 0.45 mmol) als Feststoff hinzugegeben und das Reaktionsgemisch drei Mal zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 2.1 eq. Natriumtetraphenylborat (287.5 mg, 0.84 mmol) wurde 1 h bei RT gerührt. Der gebildete orange Feststoff wurde filtriert, drei Mal mit Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt konnte während Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Feststoffs in Acetonitril in Form hellroter, rautenförmiger Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₈₈H₉₄B₂FeN₈O): 1357.21 g · mol⁻¹

273.8 mg (0.2 mmol, 50 % bezogen auf [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	77.88	6.98	8.26
gefunden	77.73	6.95	8.25

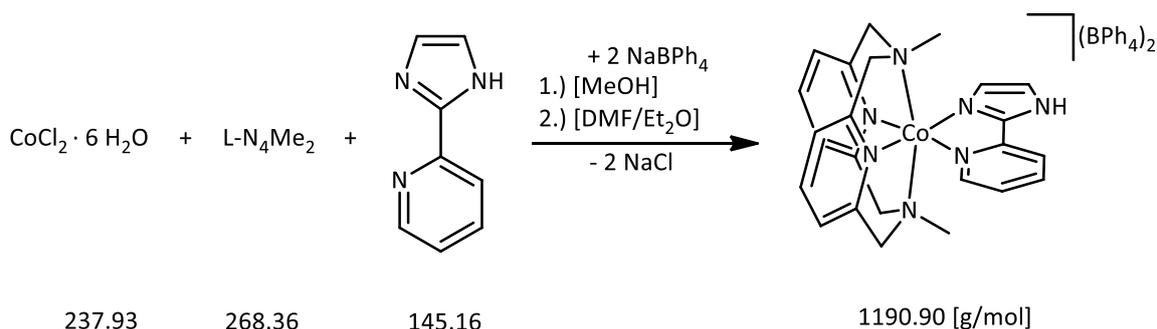
IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3056, 3031, 2979, 1655, 1600, 1579, 1513, 1466, 1428, 1425, 1402, 1380, 1264, 1179, 1160, 1091, 1031, 986, 900, 845, 787, 764, 731, 703, 611 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 531 (168), 493 (228), 343 (14000), 333 (12200) (in MeCN).

λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 1375 (3.9), 754 (7.4) (in DMF).

5.3.13 [Co(L-N₄Me₂)(pyim-H)](BPh₄)₂ (10a)



Cobalt(II)chlorid (118.6 mg, 0.5 mmol) und L-N₄Me₂ (134.2 mg, 0.5 mmol) wurden in 25 ml Methanol unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Die Lösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H) (72.6 mg, 0.5 mmol) hinzugegeben. Im Anschluss wurde erneut drei Mal zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei RT gerührt. Nach Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat (349 mg, 1.02 mmol) wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der erhaltene Rückstand getrocknet und mit Acetonitril versetzt. Es wurde über Celite filtriert. Nach Austausch des Lösungsmittels von Acetonitril zu DMF konnte mittels Diffusion von Diethylether in die tiefrote Lösung nach 24 Stunden das Produkt als dunkelrote, quadratische Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₂₄H₂₆CoN₇P): 1190.9 g · mol⁻¹

336.2 mg (0.28 mmol, 56 % bezogen auf CoCl₂ · 6 H₂O)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

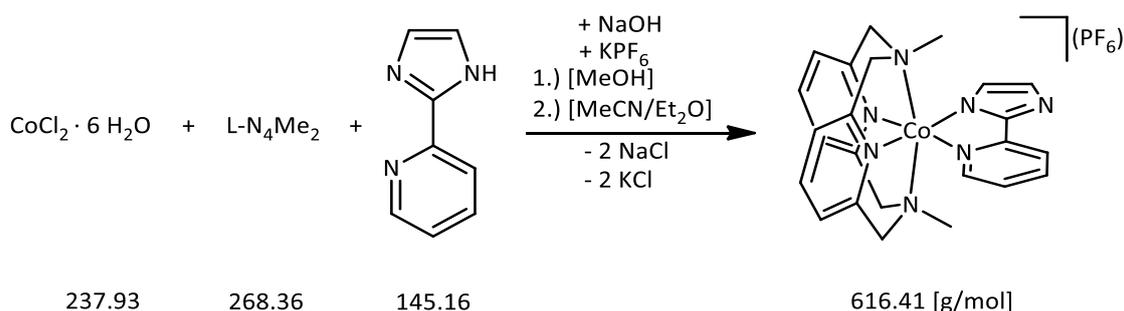
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	77.84	6.08	8.83
gefunden	77.38	6.36	8.81

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3346, 3323, 3055, 3033, 2984, 1607, 1578, 1560, 1474, 1442, 1422, 1372, 1261, 1161, 1136, 1091, 1062, 1034, 1016, 871, 843, 784, 746, 732, 702, 643, 611, 469 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ε_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹]): 803 (29), 410 (2900), 353 (8710), 298 (13800) (in DMF).

5.3.15 [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](PF₆) (11a)



Eine violette Lösung aus L-N₄Me₂ (135 mg, 0.50 mmol) und CoCl₂ · 6 H₂O (119 mg, 0.50 mmol) in Methanol (30 ml) wurde dreimal zum Sieden erhitzt und anschließend zu einer separat angesetzten, gelblichen Lösung aus pyim-H (72.7 mg, 0.50 mmol) und NaOH (27.1 mg, 0.68 mmol) gegeben. Die braune Reaktionslösung wurde erneut dreimal zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen Kaliumhexafluorophosphat (92.2 mg, 0.50 mmol) zugegeben. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der zurückgebliebene braune Feststoff mit Acetonitril (20 ml) versetzt und über Celite® 545 filtriert. Das Produkt wurde nach Diethylether-Diffusion als braune stäbchenförmige Kristalle gewonnen.

Ausbeute

MW (C₂₄H₂₆CoN₇P): 616.41 g · mol⁻¹

208 mg (0.34 mmol, 67 % bezogen auf CoCl₂ · 6 H₂O)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

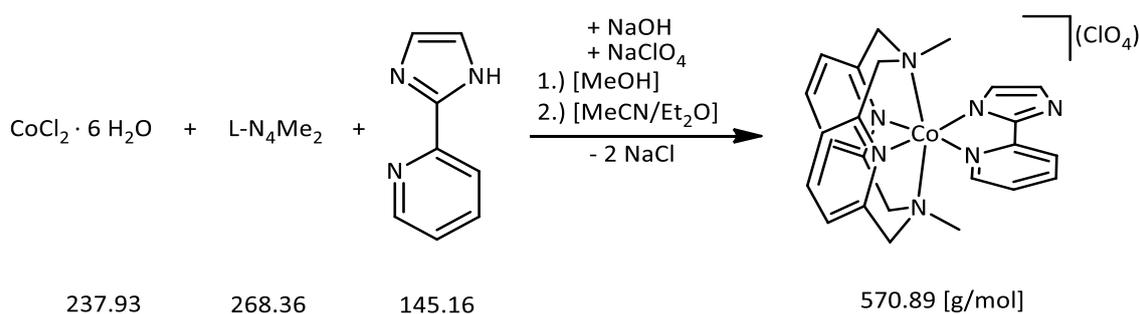
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	46.76	4.25	15.91
gefunden	46.70	4.20	15.98

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3090, 2988, 2913, 2819, 1608, 1512, 1461, 1443, 1421, 1393, 1381, 1212, 1151, 1140, 1020, 980, 874, 827, 774, 754, 711, 556, 454 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 832 (31), 403 (5640), 346 (11200), 397 (sh, 14300) (in DMF).

5.3.16 [Co(L-N₄Me₂)(pyim)](ClO₄) (11b)



CoCl₂ · 6 H₂O (59.5 mg, 0.25 mmol) und L-N₄Me₂ (67.0 mg, 0.50 mmol) wurden in 30 ml Methanol gelöst und dreimal zum Sieden erhitzt und im Anschluss zu einer separat angesetzten, gelblichen Lösung aus pyim-H (36.5 mg, 0.26 mmol) und NaOH (32.3 mg, 0.3 mmol) gegeben. Die hellbraune Reaktionslösung wurde erneut dreimal zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen Natriumperchlorat (35.1 mg, 0.25 mmol) hinzugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der zurückgebliebene braune Feststoff mit Acetonitril (20 ml) versetzt und über Celite® 545 filtriert. Das Produkt konnte nach Eindiffundieren von Diethylether als braune stäbchenförmige Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₂₄H₂₆Cl₂CoN₇O₄): 570.89 g · mol⁻¹

115.7 mg (0.20 mmol, 80 % bezogen auf CoCl₂ · 6 H₂O)

Charakterisierung

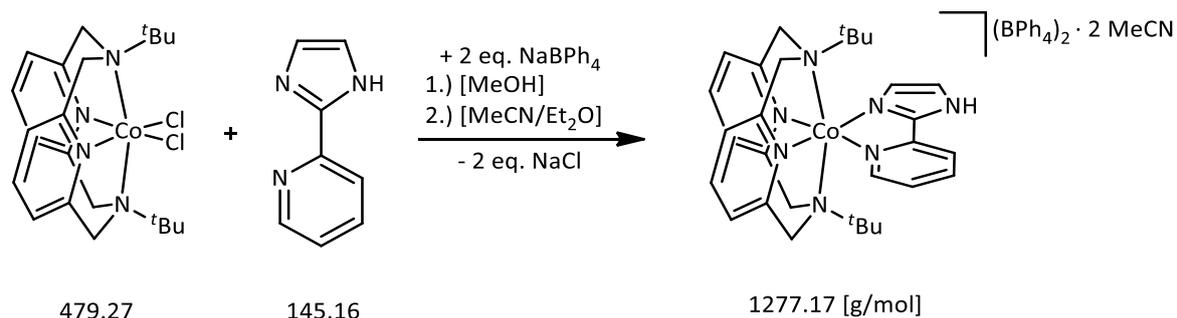
Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	50.49	4.59	17.17
gefunden	50.49	4.53	17.14

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3102, 3077, 3032, 2982, 2955, 2932, 2906, 2880, 2818, 2789, 1606, 1575, 1558, 1511, 1459, 1441, 1420, 1392, 1334, 1256, 1212, 1124, 1077, 1016, 977, 925, 871, 789, 776, 754, 710, 620, 511 (ausgewählte Banden).

5.3.17 [Co(L-N^tBu₂)(pyim)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (12)



[Co(L-N^tBu₂)(Cl)₂] (240.1 mg, 0.5 mmol) wurde in 15 ml Acetonitril unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Zu der violetten Reaktionslösung wurden unter Rühren 2-(1*H*-Imidazol-2-yl)pyridin (74.4 mg, 0.51 mmol) als Feststoff hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und zwei Stunden bei RT gerührt. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (363.5 mg, 1.06 mmol) wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt, der erhaltene Rückstand getrocknet und mit Acetonitril versetzt. Anschließend wurde über Celite filtriert. Nach langsamem Eindiffundieren von Diethylether in die hellrote Lösung, konnte das Produkt als hellrote, quadratische Einkristalle erhalten werden. Diese wurden mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet.

Ausbeute

MW (C₈₂H₈₁B₂CoN₉): 1277.17 g · mol⁻¹

474 mg (0.79 mmol, 74 % bezogen auf [Co(L-N^tBu₂)(Cl)₂])

Charakterisierung

Elementaranalyse:

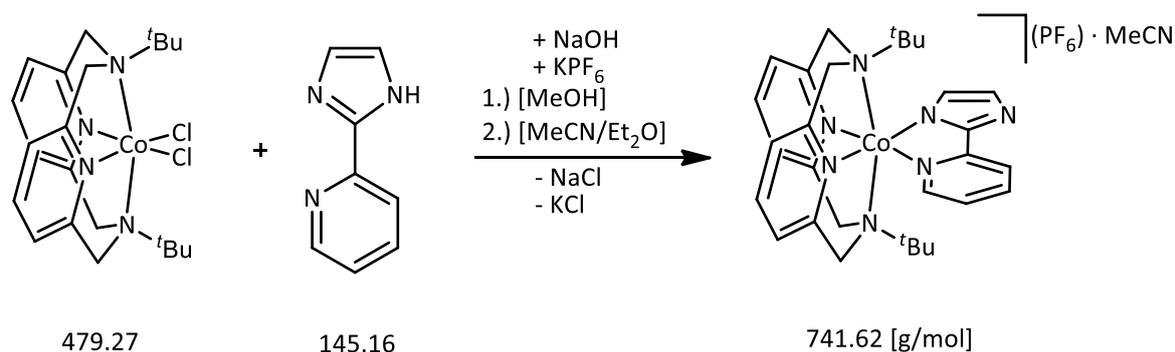
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	77.11	6.71	9.87
gefunden	77.14	6.72	9.14

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3254, 3051, 2979, 2251, 1619, 1603, 1578, 1476, 1427, 1189, 1092, 1031, 916, 846, 782, 733, 704, 700, 604. (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 962 (31), 777 (20), 548 (151), 404 (3620), 356 (7550), 304 (13100) (gemessen in DMF).

5.3.18 [Co(L-N^tBu₂)(pyim)](PF₆) · MeCN (13)



Unter einer N₂-Atmosphäre in ca. 25 ml Methanol wurde [Co(L-N^tBu₂)(Cl)₂] (240.6 mg, 0.5 mmol) in Lösung gebracht. Des Weiteren wurden 2-(1H-Imidazol-2-yl)pyridin (pyim-H) (73.2 mg, 0.5 mmol) und Natriumhydroxid (31.1 mg, 0.5 mmol) in einem separaten Kolben in 20 ml Methanol gelöst. Nach 30 Minuten Rühren wurden beide Lösungen vereinigt, wobei umgehend ein Farbumschlag von hellviolett zu dunkelrot erfolgte. Die Reaktionslösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde Kaliumhexafluorophosphat (94.0 mg, 0.51 mmol) als Feststoff hinzugegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Acetonitril versetzt und filtriert. Aus der klaren, roten Lösung konnte das Produkt in Form stäbchenförmiger, hellroter Einkristalle in Folge langsames Diffundieren von Diethylether erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₃₂H₄₁CoF₆N₈O): 741.62 g · mol⁻¹

274.5 mg (0.37 mmol, 74 % bezogen auf [Co(L-N^tBu₂)(Cl)₂])

Charakterisierung

Elementaranalyse:

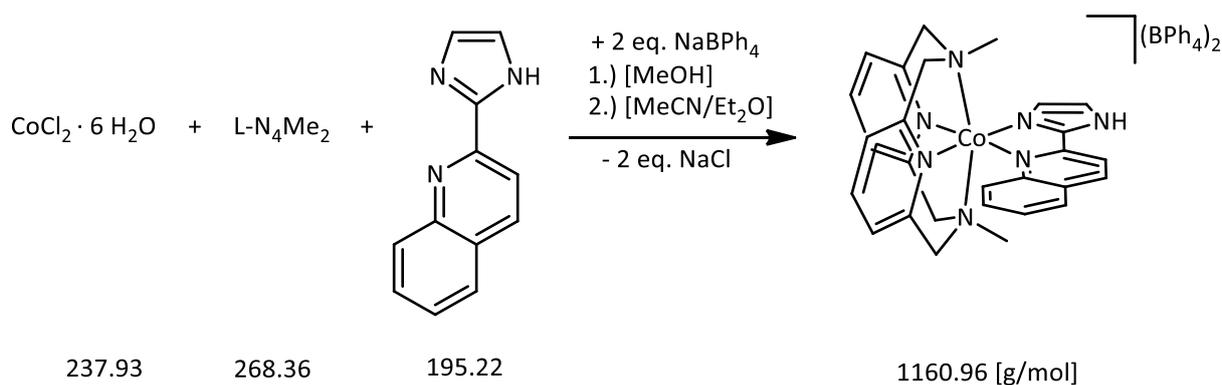
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	51.82	5.57	15.11
gefunden	51.47	5.37	15.07

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3061, 2983, 2923, 1612, 1603, 1513, 1462, 1434, 1403, 1370, 1191, 1142, 917, 830, 803, 765, 714, 555 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: $\lambda_{Max} (\epsilon_M) / [\text{nm}] ([\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}])$: 1054 (25), 746 (19), 558 (70) (Schulter), 403 (4500) (Schulter), 350 (10700), 311 (11200) (in DMF).

5.3.19 [Co(L-N₄Me₂)(chim-H)](BPh₄)₂ (14)



CoCl₂ · 6 H₂O (118.6 mg, 0.5 mmol) und L-N₄Me₂ (134.1 mg, 0.5 mmol) wurden in 30 ml Methanol unter einer N₂-Atmosphäre gelöst und die Reaktionslösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt. 2-(2'-Chinol-yl)imidazol (chim-H) (101.5 mg, 0.52 mmol) wurde im Anschluss als Feststoff hinzugegeben und abermals wurde drei Mal zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (349.1 mg, 1.02 mmol) wurde das Lösungsmittel vollständig im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit Acetonitril versetzt und über Celite filtriert. Aus der danach, erhaltenen klaren, hellroten Lösung konnte anhand von stetigem Eindiffundieren von Diethylether das Produkt als braune, rautenförmige Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute

MW (C₇₆H₆₉B₂CoN₇): 1160.96 g · mol⁻¹

294.7 mg (0.25 mmol, 50 % bezogen auf CoCl₂ · 6 H₂O)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

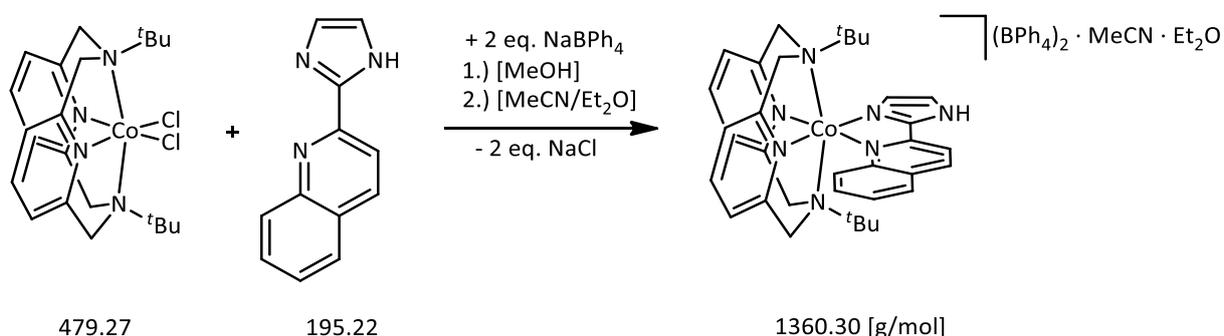
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	78.63	5.99	8.45
gefunden	78.64	6.15	8.72

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3279, 3134, 3050, 1604, 1578, 1514, 1476, 1464, 1444, 1425, 1375, 1340, 1302, 1259, 1219, 1130, 1099, 1081, 1066, 1029, 1002, 866, 827, 824, 797, 731, 704, 611 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 921 (17), 529 (sh; 275), 391 (3080), 346 (12200), 335 (11951), 310 (sh; 12200), 299 (sh; 15700) (in DMF).

5.3.20 [Co(L-N^tBu₂)(chim-H)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (15)



In 30 ml Methanol wurde [Co(L-N^tBu₂)(Cl)₂] (191.7 mg, 0.4 mmol) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Zu der violetten Lösung wurde daraufhin 2-(2'-Chinol-yl)imidazol (chim-H) (82.0 mg, 0.42 mmol) als Feststoff hinzugegeben und das Reaktionsgemisch drei Mal zum Sieden erhitzt, wobei eine dunkelrote Lösung erhalten wurde. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (301.2 mg, 0.84 mmol) wurde 1 h bei RT gerührt. Der gebildete orange Feststoff wurde filtriert, drei Mal mit Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Feststoffs in Acetonitril, konnte das Produkt in Form hellroter, rautenförmiger Einkristalle isoliert werden.

Ausbeute

MW (C₈₈H₉₄B₂CoN₈O): 1360.30 g · mol⁻¹

421.7 mg (0.31 mmol, 77.5 % bezogen auf [Co(L-N^tBu₂)(Cl)₂])

Charakterisierung

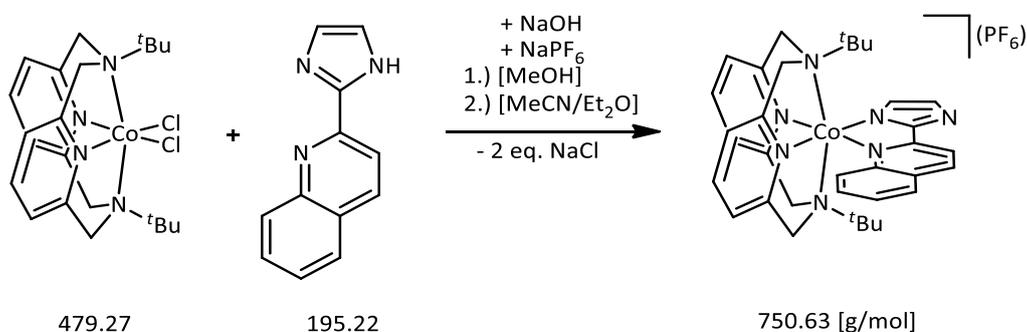
Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	77.70	6.97	8.24
gefunden	77.17	6.88	8.14

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3055, 3038, 2980, 1603, 1580, 1512, 1465, 1442, 1425, 1403, 1369, 1245, 1179, 1162, 1112, 1084, 1032, 911, 843, 763, 731, 704, 611 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 1038 (17.0), 388 (6590), 346 (10900), 335 (10800), 297 (14200) (in DMF).

5.3.21 [Co(L-N₄^tBu₂)(chim)](PF₆) (16)



[Co(L-N₄^tBu₂)(Cl)₂] (258.8 mg, 0.54 mmol) wurde unter einer N₂-Atmosphäre in ca. 25 ml Methanol gelöst. Des weiteren wurden 2-(1H-Imidazol-2-yl)chinolin (chim-H) (113.2 mg, 0.58 mmol) und Natriumhydroxid (23,1 mg, 0.58 mmol) in 10 ml Methanol gelöst. Nach 30 Minuten Rühren wurden beide Lösungen vereinigt, wobei ein Farbumschlag von hellviolett zu dunkelrot erfolgte. Die Reaktionslösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde Kaliumhexafluorophosphat (103.1 mg, 0.56 mmol) als Feststoff hinzugegeben und 1 h bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand mit Acetonitril versetzt und ein unlöslicher, weißer Feststoff mittels Filtration über Celite entfernt. Aus der klaren, roten Lösung konnte das Produkt in Form stäbchenförmiger, dunkelroter Einkristalle durch Diethylether-Diffusion erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₃₄H₄₀CoF₆N₇P): 750.63 g · mol⁻¹

171.5 mg (0.23 mmol, 46 % bezogen auf [Co(L-N₄^tBu₂)Cl₂])

Charakterisierung

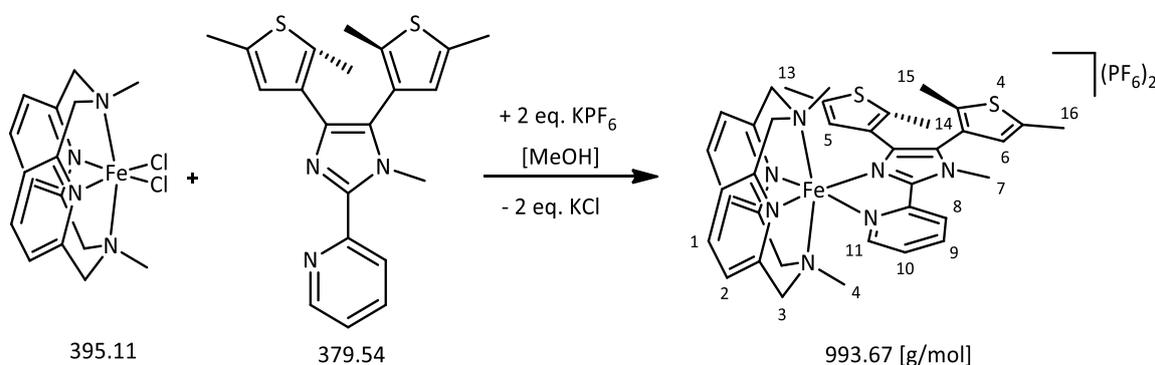
Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	54.40	5.37	13.06
gefunden	54.25	5.51	13.06

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2970, 1603, 1586, 1557, 1526, 1470, 1448, 1437, 1422, 1400, 1367, 1219, 1188, 1118, 1068, 1029, 994, 948, 923, 830, 795, 757, 606, 555 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ε_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 1026 (17.3), 756 (15.4), 681 (18.2), 390 (12000), 291 (13800) (in DMF).

5.3.22 [Fe(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ (17)



Eisen(II)chlorid (31.81 mg, 0.25 mmol) und L-N₄Me₂ (67.2 mg, 0.25 mmol) wurden in ca. 40 ml Methanol in einer N₂-Atmosphäre gelöst. Die Lösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen wurden dtpyim-m (102.5 mg, 0.27 mmol) hinzugegeben, drei weitere Male zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei RT gerührt. Nach Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat (110.4 mg, 0.5 mmol) wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde getrocknet, mit Acetonitril versetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Mittels Diffusion von Diethylether in die tiefrote Lösung konnte nach 24 Stunden das Produkt als dunkelrote, hexagonale Einkristalle erhalten werden.

Ausbeute

MW (C₃₇H₄₁F₁₂FeN₇P₂S₂): 993.67 g · mol⁻¹

168.92 mg (0.17 mmol; 66 %, bezogen auf FeCl₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

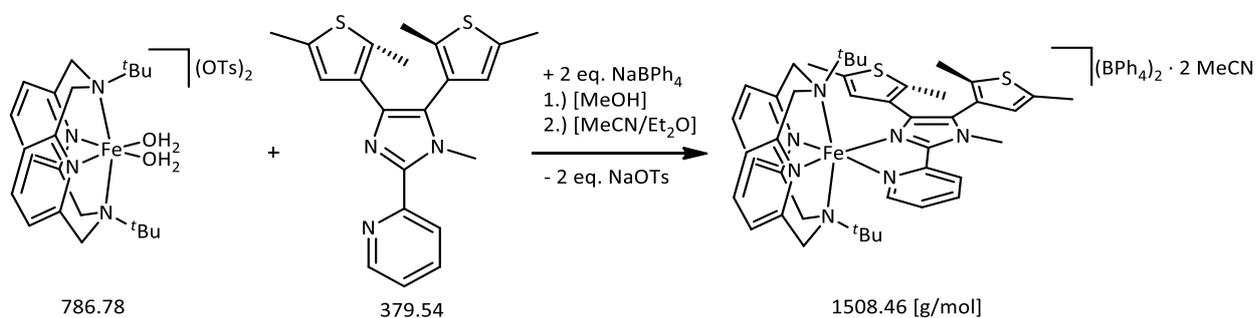
	C [%]	H [%]	N [%]
berechnet	44.72	4.16	9.87
gefunden	44.28	4.11	9.93

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 2918, 2860, 1605, 1524, 1476, 1452, 1224, 1166, 1141, 825, 786, 752, 647, 554, 524, 496 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 495 (6840), 459 (sh, 5550), 430 (4410), 329 (15500), 248 (19900) (in MeCN).

5.3.23 [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · 2 MeCN (18a)



In 30 ml Methanol wurde [Fe(L-N₄^tBu₂(H₂O)₂](OTs)₂ (236.03 mg, 0.30 mmol) unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Zu der hellgrünen Lösung wurden unter Rühren 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin (121.45 mg, 0.32 mmol) hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und bei RT eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (219.02 mg, 0.64 mmol) wurde der gelbe Feststoff filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach Lösen des Produkts in 15 ml Acetonitril konnten nach langsamer Diffusion von Diethylether gelbe, rechteckige Einkristalle erhalten werden. Diese wurden filtriert, drei Mal mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet.

Ausbeute

MW (C₉₅H₉₉B₂FeN₉S): 1508,46 g · mol⁻¹

325.0 mg (0.22 mmol, 73 % bezogen auf [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	75.64	6.62	8.36	4.25
gefunden	75.45	6.62	8.35	4.25

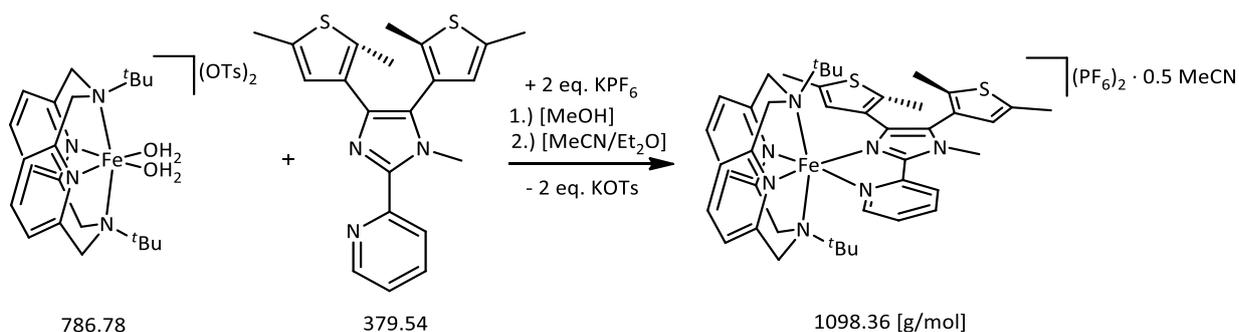
IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3055, 3040, 2984, 2915, 1596, 1579, 1517, 1469, 1450, 1423, 1401, 1376, 1268, 1246, 1223, 1184, 1162, 1135, 1074, 1052, 1033, 1016, 945, 921, 899, 859, 848, 825, 806, 790, 746, 733, 705, 625, 611, 580, 523, 499, 472 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 329 (12400), 274 (sh, 17200), 265 (sh, 24200) (in MeCN).

λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 1376 (4.17), 754 (7.80) (in DMF).

5.3.24 [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-m)](PF₆)₂ · 0.5 MeCN (18b)



In 40 ml Methanol wurde unter einer N₂-Atmosphäre [FeL-N₄^tBu₂(H₂O)₂](OTs)₂ (393.4 mg, 0.5 mmol) gelöst. Zu der hellgrünen Reaktionslösung wurde 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin (208.7 mg, 0.55 mmol) unter Rühren hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei RT gerührt. Nach Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat (193.3 mg, 1.05 mmol) zu der gelben Lösung wurde der ausgefallene gelbe Feststoff filtriert, drei Mal mit Methanol gewaschen und im

Ölpumpenvakuum getrocknet. Langsames Diffundieren von Diethylether in eine Lösung des Produkts in 15 ml Acetonitril führte zu hellgrünen, blockförmigen Einkristallen. Diese wurden mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet.

Ausbeute

MW (C₄₄H_{54.5}F₁₂FeN_{7.5}P₂S₂): 1098,36 g · mol⁻¹

308.9 mg (0.28 mmol, 56 % bezogen auf [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂)

Charakterisierung

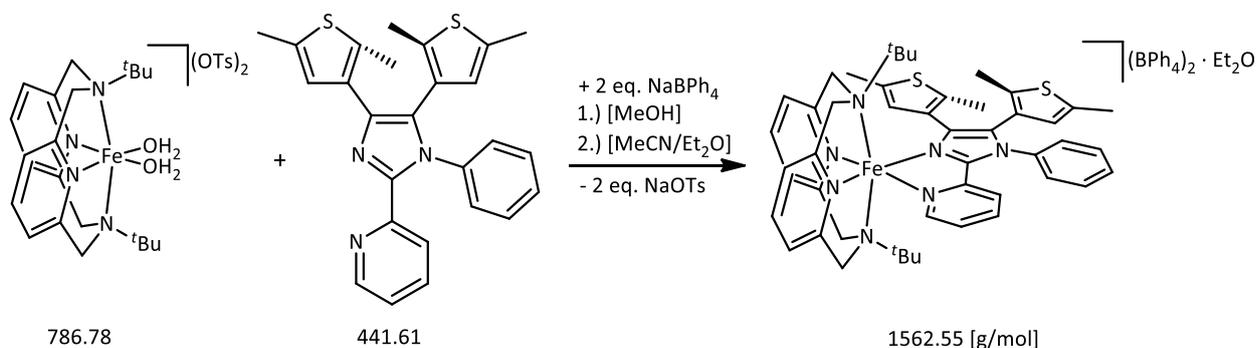
Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	48.11	5.00	9.56	5.84
gefunden	48.04	5.04	9.61	5.98

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3162, 3130, 3015, 2980, 2953, 2908, 1600, 1579, 1499, 1473, 1442, 1435, 1405, 1377, 1347, 1299, 1256, 1227, 1187, 1166, 1072, 1026, 980, 938, 907, 878, 822, 790, 777, 750, 714, 693, 649, 555, 487, 420 (ausgewählte Banden).

5.3.25 [Fe(L-N₄^tBu₂)(dtpyim-ph)](BPh₄)₂ · Et₂O (19)



[FeL-N₄^tBu₂(H₂O)₂](OTs)₂ (236.03 mg, 0.30 mmol) wurde unter einer N₂-Atmosphäre in 40 ml Methanol gelöst. Zu der hellgrünen Lösung wurde unter Rühren 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-phenyl-imidazol-2-yl]pyridin (141.30 mg, 0.32 mmol) hinzugegeben, drei Mal zum Sieden erhitzt und bei RT eine Stunde gerührt. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (219.02 mg, 0.64 mmol) wurde der gelbe Feststoff filtriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Nach Lösen des Feststoffes in 15 ml Acetonitril konnten nach langsamer Diffusion von Diethylether das Produkt als gelbe, quadratische

Einkristalle erhalten werden, welche im Anschluss filtriert, drei Mal mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet wurden.

Ausbeute

MW (C₁₀₀H₁₀₅B₂FeN₇OS₂): 1562.55 g · mol⁻¹

260 mg (0.17 mmol, 68 % bezogen auf [Fe(L-N₄^tBu₂)(H₂O)₂](OTs)₂)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

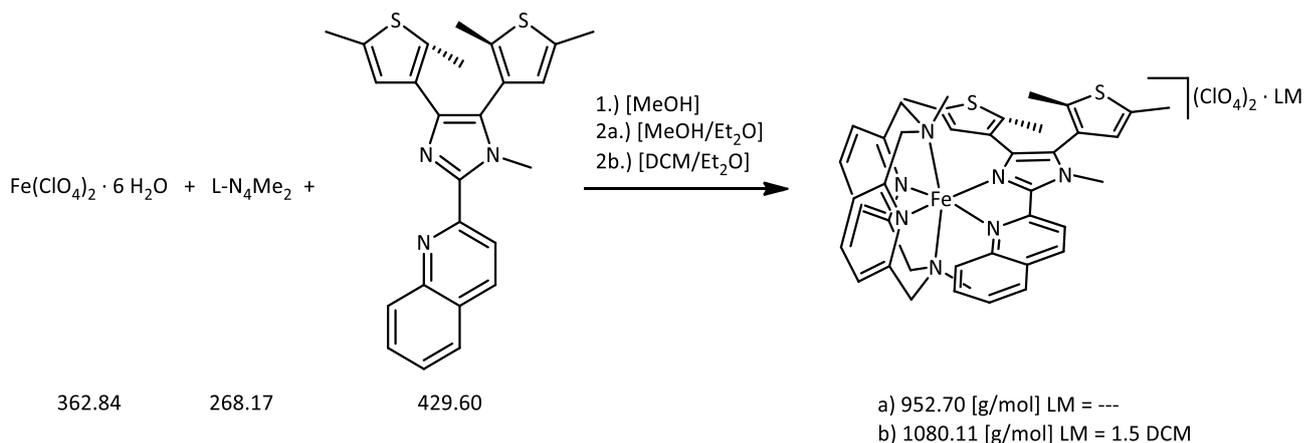
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	76.87	6.77	6.27	4.10
gefunden	76.36	6.67	6.31	4.03

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3052, 3035, 2983, 2922, 2861, 1601, 1580, 1505, 1493, 1480, 1467, 1439, 1426, 1405, 1375, 1296, 1264, 1183, 1167, 1136, 1110, 1074, 1023, 946, 905, 857, 841, 822, 798, 770, 745, 731, 703, 641, 611 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 1368 (4.22), 754 (7.83), 315 (17300); (gemessen in DMF).

5.3.26 [Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (20a) und · 1.5 DCM (20b)



Synthese

Eisen(II)perchlorat · 6 H₂O (144.8 mg, 0.4 mmol) und L-N₄Me₂ (108.4 mg, 0.41 mmol) wurden in ca. 30 ml Methanol unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Die Lösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen dtchim-m (39.80 mg, 0.35 mmol) als Feststoff hinzugegeben. Im Anschluss wurde erneut drei Mal zum Sieden erhitzt und 16 Stunden bei RT gerührt. Nach langsamem Eindiffundieren von Diethylether in die hellrote Lösung konnte das Produkt als dunkelrote, plättchenförmige Einkristalle gewonnen werden. Nach Umkristallisation aus DCM/Et₂O wurden rote, quadratische Einkristalle erhalten.

Ausbeute

Verbindung	Summenformel	MW [g · mol ⁻¹]
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂	C ₄₁ H ₄₃ Cl ₂ FeN ₇ O ₈ S ₂	952,7
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ · 1.5 DCM	C _{42,5} H ₄₆ Cl ₅ FeN ₇ O ₈ S ₂	1080.11
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂	295.31 mg (0.31 mmol, 78 % bezogen auf FeCl ₂ · 6 H ₂ O)	
[Fe(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ · 1.5 DCM	259.2 mg (0.24 mmol, 60 % bezogen auf FeCl ₂ · 6 H ₂ O)	

Charakterisierung

[Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (20a)

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	51.69	4.55	10.29	6.73
gefunden	51.22	4.45	10.22	6.61

IR: (ATR) $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3079, 3058, 3015, 2960, 2938, 2914, 2883, 2858, 2814, 1596, 1527, 1507, 1445, 1374, 1221, 1140, 1072, 987, 959, 865, 831, 784, 764, 620, 499 (ausgewählte Banden).

[Fe(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (20b)

Elementaranalyse:

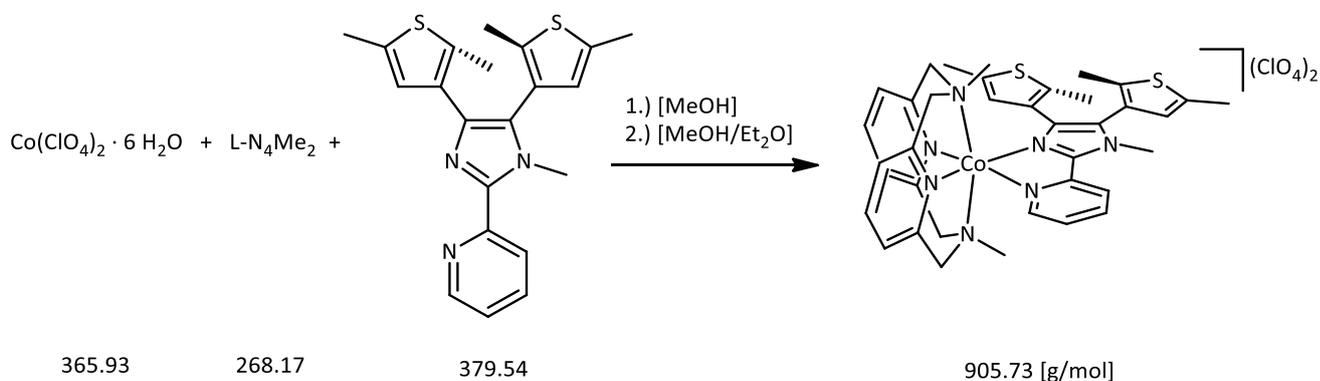
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	47.26	4.35	9.08	5.94
gefunden	47.05	4.35	9.11	5.71

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3062, 2917, 2858, 1600, 1525, 1467, 1447, 1401, 1376, 1333, 1271, 1222, 1072, 1023, 1003, 976, 871, 834, 800, 765, 723, 696, 621, 502 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ε_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹]): 557 (898), 365 (25900), 321 (sh, 16700), 279 (32000) (in DCM).

5.3.27 [Co(L-N₄Me₂)(dtpyim-m)](ClO₄)₂ (21)



Cobalt(II)chlorid Hexahydrat (182.1 mg, 0.5 mmol) und L-N₄Me₂ (134.0 mg, 0.5 mmol) wurden in ca. 25 ml Methanol unter einer N₂-Atmosphäre gelöst. Die Lösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen dtchim-m (208.7 mg, 0.55 mmol) als Feststoff hinzugegeben. Im Anschluss wurde erneut drei Mal zum Sieden erhitzt und. Nach langsamem Eindiffundieren von Diethylether in die rote Lösung konnte das Produkt als rote, plättchenförmige Einkristalle gewonnen werden.

Ausbeute

MW (C₃₇H₄₁Cl₂CoN₇O₈S₂): 905.73 g · mol⁻¹

345.6 mg (0.38 mmol, 76 % bezogen auf CoCl₂ · 6 H₂O)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

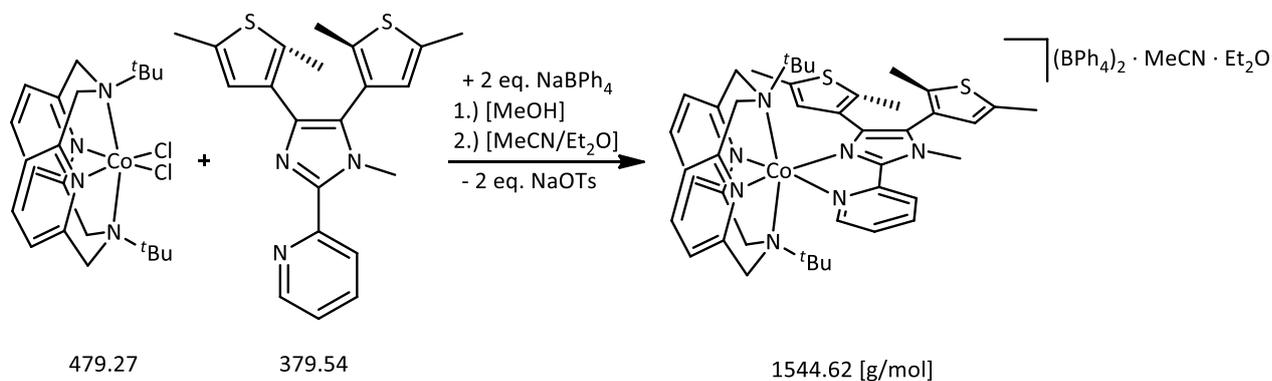
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	49.06	4.56	10.83	7.08
gefunden	48.97	4.69	11.28	6.84

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2998, 2967, 2917, 2855, 1606, 1577, 1528, 1477, 1448, 1071, 1017, 975, 910, 875, 832, 790, 751, 708, 620, 497 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 815 (17.95), 421 (sh, 1640), 322 (13700), 250 (sh, 22800) (in MeCN).

5.3.28 [Co(L-N^tBu₂)(dtpyim-m)](BPh₄)₂ · MeCN · Et₂O (22)



Unter einer N₂-Atmosphäre wurde [Co(L-N^tBu₂)(Cl₂)] (143.8 mg, 0.30 mmol) in 35 ml Methanol gelöst. 2-[4,5-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)-1-methyl-imidazol-2-yl]pyridin (121.5 mg, 0.32 mmol) wurde unter Rühren zu der violetten Lösung hinzugegeben, wobei die Reaktionslösung dunkelrot wurde. Anschließend wurde drei Mal zum Sieden erhitzt und eine Stunde bei RT gerührt. Nach Zugabe von Natriumtetraphenylborat (230.0 mg, 0.64 mmol) wurde der orange Feststoff filtriert, drei Mal mit Methanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Nach Lösen des Produkts in ca. 20 ml Acetonitril konnten nach langsamer Diffusion von Diethylether hellrote, quadratische Einkristalle erhalten werden. Diese wurden filtriert, drei Mal mit Diethylether gewaschen und im Stickstoffgegenstrom getrocknet.

Ausbeute

MW ($C_{97}H_{106}B_2CoN_8OS_2$): $1544.62 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

323.3 mg (0.21 mmol, 70 % bezogen auf $[Co(L-N_4^tBu_2)(Cl_2)]$)

Charakterisierung

Elementaranalyse:

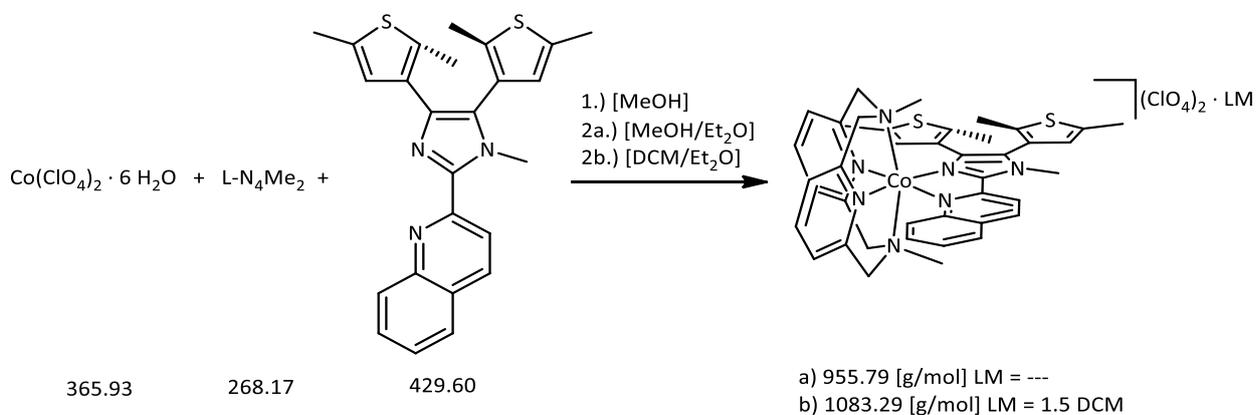
	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	75.43	6.92	7.25	4.15
gefunden	74.98	6.87	7.54	4.09

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3053, 3038, 3000, 2983, 1672, 1603, 1579, 1523, 1473, 1444, 1424, 1400, 1365, 1248, 1213, 1182, 1164, 1114, 1031, 999, 912, 845, 786, 747, 732, 702, 623, 611, 497 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ($[L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$): 974 (21.26), 446 (1380), 414 (2000), 326 (14200) (in DMF).

5.3.29 $[Co(L-N_4Me_2)(dtchim-m)](ClO_4)_2$ (23a) und $\cdot 1.5 \text{ DCM}$ (23b)



Cobalt(II)perchlorat $\cdot 6 H_2O$ (91.5 mg, 0.25 mmol) und $L-N_4Me_2$ (67.0 mg, 0.25 mmol) wurden in ca. 30 ml Methanol unter einer N_2 -Atmosphäre gelöst. Die Lösung wurde drei Mal zum Sieden erhitzt und nach Abkühlen dtchim-m (107.4 mg, 0.25 mmol) als Feststoff hinzugegeben. Im Anschluss wurde erneut drei Mal zum Sieden erhitzt. Nach langsamem Eindiffundieren von Diethylether in die hellrote Lösung konnte das Produkt als orange, plättchenförmige Einkristalle gewonnen werden. Nach Umkristallisation aus DCM/Et₂O wurden orange, quadratische Einkristalle erhalten.

Ausbeute

Verbindung	Summenformel	MW [g · mol ⁻¹]
[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂	C ₄₁ H ₄₃ Cl ₂ FeN ₇ O ₈ S ₂	955.79
[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ · 1.5 DCM	C _{42,5} H ₄₆ Cl ₅ CoN ₇ O ₈ S ₂	1083.29
[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂	162.5 mg (0.17 mmol, 68 % bezogen auf CoCl ₂ · 6 H ₂ O)	
[Co(L-N ₄ Me ₂)(dtchim-m)](ClO ₄) ₂ · 1.5 DCM	151.7 mg (0.14 mmol, 56 % bezogen auf CoCl ₂ · 6 H ₂ O)	

Charakterisierung

[Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ (23a)

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	51.52	4.53	10.26	6.71
gefunden	51.24	4.54	10.33	6.51

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3058, 3000, 2967, 2915, 2883, 2859, 2817, 1595, 1524, 1506, 1466, 1445, 1376, 1331, 1274, 1222, 1142, 1073, 1003, 963, 869, 841, 789, 768, 755, 620, 498 (ausgewählte Banden).

[Co(L-N₄Me₂)(dtchim-m)](ClO₄)₂ · 1.5 DCM (23b)

Elementaranalyse:

	C [%]	H [%]	N [%]	S [%]
berechnet	47.13	4.28	9.05	5.92
gefunden	46.74	4.37	8.99	5.77

IR: (ATR)

$\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]: 3065, 2917, 2857, 1601, 1526, 1469, 1448, 1376, 1334, 1272, 1220, 1157, 1072, 1017, 974, 952, 871, 834, 801, 767, 723, 698, 621, 502 (ausgewählte Banden).

Elektronenanregungsspektrum: λ_{Max} (ϵ_M) / [nm] ([L · mol⁻¹ · cm⁻¹): 365 (15600), 284 (sh, 19100) (in DCM).

6 Literatur

- (1) G. E. Moore. *Electronics* **1965**.
- (2) Nielsen, M. A.; Chuang, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information*; Cambridge University Press, **2012**.
- (3) L. Cambi; A. Cagnossa. *Atti Accad. Naz Lincei* **1931**, 809.
- (4) P. Gütlich; H. A. Goodwin. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*; Springer, Berlin: New York, 2004.
- (5) Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 419–427.
- (6) Brooker, S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 2880–2892.
- (7) Milek, M.; Heinemann, F. W.; Khusniyarov, M. M. *Inorganic chemistry* 2013, 52, 11585–11592.
- (8) Gade, L. H. *Koordinationschemie*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **1998**.
- (9) Real, J. A.; Gaspar, A. B.; Muñoz, M. C. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2005**, 2062–2079.
- (10) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2109–2141.
- (11) Cannizzo, A.; Milne, C. J.; Consani, C.; Gawelda, W.; Bressler, C.; van Mourik, F.; Chergui, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, 254, 2677–2686.
- (12) F, B. W. *Journal of Molecular Structure* **1972**, 13, 138–139.
- (13) A. B. P. Lever. *Journal of Organometallic Chemistry*, **1984**.
- (14) Feltham, H. L. C.; Johnson, C.; Elliott, A. B. S.; Gordon, K. C.; Albrecht, M.; Brooker, S. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 2902–2909.
- (15) Sugano, S. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*; Elsevier Science: Saint Louis, **2014**.
- (16) Young, N. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1275.
- (17) Murray, K. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3101–3121.
- (18) Cuza, E.; Mekuimemba, C. D.; Cosquer, N.; Conan, F.; Pillet, S.; Chastanet, G.; Triki, S. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 6536–6549.
- (19) Poganiuch, P.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 455–458.
- (20) Decurtins, S.; Gütlich, P.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Hauser, A. *Chemical Physics Letters* **1984**, 105, 1–4.

- (21) Decurtins, S.; Gutlich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- (22) Kahn, O. *Molecular magnetism*; Wiley-VCH: New York, **2001**.
- (23) Janiak, C.; Meyer, H.-J.; Gudat, D.; Alsfasser, R.; Riedel, E. *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl.; de Gruyter: Berlin, **2012**.
- (24) Gütlich, P.; Gaspar, A. B.; Garcia, Y. *Beilstein journal of organic chemistry* **2013**, *9*, 342–391.
- (25) Kepenekian, M.; Le Guennic, B.; Robert, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11498–11502.
- (26) Reeves, M. G.; Tailleur, E.; Wood, P. A.; Marchivie, M.; Chastanet, G.; Guionneau, P.; Parsons, S. *Chemical science* **2020**, *12*, 1007–1015.
- (27) Dupouy, G.; Marchivie, M.; Triki, S.; Sala-Pala, J.; Salaün, J.-Y.; Gómez-García, C. J.; Guionneau, P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8921–8931.
- (28) Ortega-Villar, N.; Thompson, A. L.; Muñoz, M. C.; Ugalde-Saldívar, V. M.; Goeta, A. E.; Moreno-Esparza, R.; Real, J. A. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2005**, *11*, 5721–5734.
- (29) Hiiuk, V. M.; Shylin, S. I.; Barakhtii, D. D.; Korytko, D. M.; Kotsyubynsky, V. O.; Rotaru, A.; Shova, S.; Gural'skiy, I. A. *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 2093–2104.
- (30) Klingele, J.; Kaase, D.; Klingele, M. H.; Lach, J.; Demeshko, S. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2010**, *39*, 1689–1691.
- (31) Baker, W. A.; Bobonich, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- (32) Terzis, A.; Filippakis, S.; Mentzafos, D.; Petrouleas, m.; Malliaris, A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 334–337.
- (33) Kläui, W. *Inorganica Chimica Acta* **1980**, *40*, X22-X23.
- (34) Halepoto, D. M.; Holt, D. G. L.; Larkworthy, L. F.; Leigh, G. J.; Povey, D. C.; Smith, G. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322.
- (35) Sim, P. G.; Sinn, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 241–243.
- (36) Miller, R. G.; Narayanaswamy, S.; Tallon, J. L.; Brooker, S. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1932.
- (37) Krivokapic, I.; Zerara, M.; Daku, M. L.; Vargas, A.; Enachescu, C.; Ambrus, C.; Tregenna-Piggott, P.; Amstutz, N.; Krausz, E.; Hauser, A. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 364–378.
- (38) Oshio, H.; Spiering, H.; Ksenofontov, V.; Renz, F.; Gütlich, P. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1143–1150.

- (39) Gütlich, P.; Goodwin, H. A., Eds. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2004**.
- (40) S. Reh. *Dissertationsschrift*; TU Kaiserslautern, **2013**.
- (41) Goodwin, H. A. Spin Crossover in Cobalt(II) Systems. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds II*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Eds.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, **2004**; pp 23–47.
- (42) Diels, O.; Alder, K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1928**, *460*, 98–122.
- (43) Diels, O.; Alder, K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1929**, *470*, 62–103.
- (44) Cope, A. C.; Hardy, E. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 441–444.
- (45) Ilardi, E. A.; Stivala, C. E.; Zakarian, A. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3133–3148.
- (46) Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781–853.
- (47) Ihmels, H.; Luo, J. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2008**, *200*, 3–9.
- (48) Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803–808.
- (49) Herder, M.; Schmidt, B. M.; Grubert, L.; Pätzelt, M.; Schwarz, J.; Hecht, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2738–2747.
- (50) Price, J. T.; Ragona, P. J. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 8473–8477.
- (51) Ikeda, H.; Sakai, A.; Kawabe, A.; Namai, H.; Mizuno, K. *Tetrahedron Letters* **2008**, *49*, 4972–4976.
- (52) Szymański, W.; Beierle, J. M.; Kistemaker, H. A. V.; Velema, W. A.; Feringa, B. L. *Chemical reviews* **2013**, *113*, 6114–6178.
- (53) Zhang, J.; Tian, H. *Advanced Optical Materials* **2018**, *6*, 1701278.
- (54) Gong, D.-P.; Gao, T.-B.; Cao, D.-K.; Ward, M. D. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 69677–69684.
- (55) Irie, M. *Photochemical & photobiological sciences : Official journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology* **2010**, *9*, 1535–1542.
- (56) Krayushkin, M. M. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* **2001**, *37*, 15–36.
- (57) Peng, X.; Deng, J.-G.; Xu, H.-B. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24146.
- (58) Lee, P. H.-M.; Ko, C.-C.; Zhu, N.; Yam, V. W.-W. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 6058–6059.

- (59) Boillot, M.-L.; Chantraine, S.; Zarembowitch, J.; Lallemand, J.-Y.; Prunet, J. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179–184.
- (60) Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- (61) Minkin, V. I. *Chemical reviews* **2004**, *104*, 2751–2776.
- (62) Islam, N. Z. M.; Nazri, S. A. A. A.; Nadir, N.; Zainuddin, M. T. The study of photochromic performance and photofatigue behavior of spirooxazine. In ; Author(s), **2017**; p 130014.
- (63) Paquette, M. M.; Plaul, D.; Kurimoto, A.; Patrick, B. O.; Frank, N. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14990–15000.
- (64) Dabrowiak, J. C.; Merrell, P. H.; Busch, D. H. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1979–1988.
- (65) Schneider, P. W.; Collman, J. P. *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2010–2015.
- (66) H.-J. Krüger. Ph. D., Habilitationsschrift, Universität Hamburg, **1997**.
- (67) Krüger, H.-J. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2450–2459.
- (68) M. Graf. *Dissertationsschrift*; TU Kaiserslautern, **2009**.
- (69) Sinha, S.; Berdichevsky, E. K.; Warren, J. J. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *460*, 63–68.
- (70) Wada, A.; Zhang, Q.; Yasuda, T.; Takasu, I.; Enomoto, S.; Adachi, C. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2012**, *48*, 5340–5342.
- (71) Chiswell, B.; Lions, F.; Morris, B. S. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 110–114.
- (72) Bibi, N.; Arruda, E. G. R. de; Domingo, A.; Oliveira, A. A.; Galuppo, C.; Phung, Q. M.; Orra, N. M.; Béron, F.; Paesano, A.; Pierloot, K.; *et al.* *Inorganic chemistry* **2018**, *57*, 14603–14616.
- (73) Dosser, R. J.; Eilbeck, W. J.; Underhill, A. E.; Edwards, P. R.; Johnson, C. E. *J. Chem. Soc. A* **1969**, *0*, 810–816.
- (74) Reeder, K. A.; Dose, E. V.; Wilson, L. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1071–1075.
- (75) Wang, R.; Xiao, J.-C.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Organic & biomolecular chemistry* **2007**, *5*, 671–678.
- (76) He, L.; Qiao, J.; Duan, L.; Dong, G.; Zhang, D.; Wang, L.; Qiu, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2950–2960.
- (77) Kulmaczewski, R.; Bamiduro, F.; Shahid, N.; Cespedes, O.; Halcrow, M. A. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2021**, *27*, 2082–2092.

- (78) Lonshakov, D. V.; Shirinian, V. Z.; Lvov, A. G.; Krayushkin, M. M. *Mendeleev Communications* **2013**, *23*, 268–270.
- (79) Cao, D.-K.; Hu, J.-S.; Li, M.-Q.; Gong, D.-P.; Li, X.-X.; Ward, M. D. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2015**, *44*, 21008–21015.
- (80) Nihei, M.; Suzuki, Y.; Kimura, N.; Kera, Y.; Oshio, H. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2013**, *19*, 6946–6949.
- (81) Gerber, T. I. A.; Hosten, E.; Mayer, P.; Tshentu, Z. R. *Journal of Coordination Chemistry* **2006**, *59*, 243–253.
- (82) M. Schmitz. *Dissertationsschrift*; TU Kaiserslautern, **2007**.
- (83) M. Reh. *Dissertationsschrift*; TU Kaiserslautern, **2018**.
- (84) Gütlich, P.; Link, R.; Trautwein, A. X. *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry; Inorganic Chemistry Concepts 3*; Springer Berlin Heidelberg; Imprint; Springer: Berlin, Heidelberg, **1978**.
- (85) Dézsi, I.; Molnár, B.; Tarnóczy, T.; Tompa, K. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1967**, *29*, 2486–2490.
- (86) S. Kowolik. *Dissertationsschrift*; TU Kaiserslautern, **2017**.
- (87) Gliemann, G. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1985**, *89*, 99–100.
- (88) P. Kubelka, F. M. **1931**, 593.
- (89) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST).
- (90) Heinze, J. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–840.
- (91) Lancaster, K. M.; Gerken, J. B.; Durrell, A. C.; Palmer, J. H.; Gray, H. B. *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 1803–1811.
- (92) Pannwitz, A.; Wenger, O. S. *Physical chemistry chemical physics: PCCP* **2016**, *18*, 11374–11382.
- (93) Ghosh, S.; Selvamani, S.; Kamilya, S.; Mehta, S.; Mondal, A. *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)* **2022**, *51*, 9642–9652.
- (94) Evans, D. F. *J. Chem. Soc.* 1959, **2003**.
- (95) Drago, R. S. *Physical methods in chemistry*; Zhong guang: Taipei, **1979**.
- (96) Wertz, J. E.; Bolton, J. R. *Electron Spin Resonance*; Springer Netherlands: Dordrecht, **1986**.
- (97) *Proc. R. Soc. Lond. A* **1937**, *161*, 220–235.
- (98) Nishida, Y.; Kida, S. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1978**, *40*, 1331–1333.

- (99) Reinen, D. *Journal of Solid State Chemistry* **1979**, *27*, 71–85.
- (100) Ghosh, S.; Selvamani, S.; Mehta, S.; Mondal, A. *Dalton transactions (Cambridge, England: 2003)* **2020**, *49*, 9208–9212.
- (101) <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C75092&Type=IR-SPEC&Index=0>.
- (102) Lvov, A. G.; Mörtel, M.; Heinemann, F. W.; Khusniyarov, M. M. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 4757–4763.

7 Anhang

Eine elektronische Version dieser Arbeit mit Anhang wurde beigelegt.

Danksagung

Mein Dank geht an eine Vielzahl von Menschen, die mich während meiner Promotion begleitet und mir bei der Durchführung und Fertigstellung dieser Arbeit geholfen haben:

- *Prof. H.-J. Krüger Ph. D.* für die Ermöglichung diese Arbeit in seiner Arbeitsgruppe und die stetige Bereitschaft zur Diskussion meines interessanten Themas und meiner Messergebnisse.
- *Dr. H. Kelm* für die Durchführung, Auswertung und auch Diskussion der Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse und Mößbauerspektroskopie.
- *Dr. Markus Schmitz* für die Durchführung und Auswertung der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen und der generellen Hilfsbereitschaft während meiner präparativen Arbeit im Labor.
- *Christiane Müller* für das Durchführen der temperaturabhängigen NMR-Messungen, vor allem der Evans-NMR-Untersuchungen.
- der Analytikabteilung der Fachrichtung Organische Chemie an der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern Landau für das Messen einer Vielzahl von Elementaranalysen.
- *Dr. Emiel Dobbelaar* für die Unterstützung bei den ESR-spektroskopischen Untersuchungen und dem stetigen Austausch über unsere Laborergebnisse.
- *Caro Hofmann* für die Unterstützung aller bürokratischen Angelegenheiten.

- allen Kollegen des Fachbereichs Chemie, Bachelor- und Masterstudenten sowie HiWis und Praktikanten die mich begleitet haben, besonders allen bisher nicht genannten Mitarbeitern aus der Arbeitsgruppe Krüger *Daniel Marhöfer, Julian Lorenz, Alexander Haag, Dr. Niklas Bäsch, Dr. Christoph Metzger* und *Kristin Krämer*.
- meiner Familie, besonders meinen Eltern, die mich während meines gesamten Studiums begleitet haben.
- meiner Frau *Steffi*, die mich immer unterstützt hat und nie müde wurde mich zu motivieren.

Lebenslauf

Persönliche Daten Pascal Peter

Werdegang

08/2022 - heute	Laborleiter bei Schäfer Additivsysteme GmbH
11/2018 – 07/2022	Promotion Rheinland-Pfälzische Universität Kaiserslautern Landau (RPTU) Fachbereich Chemie Fachrichtung Anorganische Chemie Arbeitsgruppe Prof. H.-J. Krüger, Ph.D Titel: <i>Untersuchung des SCO-Verhaltens von Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen mit photochemisch schaltbaren Liganden</i>
03/2015 – 07/2018	Master of Science, Chemie Johannes Gutenberg-Universität Mainz Fachbereich Chemie Fachrichtung Anorganische Chemie Arbeitsgruppe Prof. Dr. Eva Rentschler Titel: <i>SCO-Verbindungen zur Oberflächen-Dekoration von Fe₃O₄-Partikeln</i>
10/2011 – 02/2015	Bachelor of Science, Chemie Johannes Gutenberg-Universität Mainz Fachbereich Chemie Fachrichtung Anorganische Chemie Arbeitsgruppe Prof. Dr. Eva Rentschler Titel: <i>Oberflächenauftragung mehrkerniger Komplexverbindungen mittels Thiol-En-Addition</i>
09/2003 – 03/2011	Allgemeine Hochschulreife Hannah-Arendt-Gymnasium in Haßloch (Pfalz)
