Eisen(II)-Spin-Crossover-Komplexe polypodaler Liganden für die Verankerung auf Oberflächen

vorgelegt von
Diplom-Chemiker
Philipp Stock
aus Berlin

Von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades
Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Martin Oestreich
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Grohmann
Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Berthold Kersting

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 04.05.2012

Berlin 2012

D 83

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt zu haben.

Philipp Stock

Abstract

Eisen(II)-Spin-Crossover-Komplexe polypodaler Liganden für die Verankerung auf Oberflächen

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei Themenbereichen. Im ersten Teil wird die Synthese und Charakterisierung von Eisen(II)-Komplexen tripodaler, hexadentater Liganden vorgestellt. Die Darstellung der Liganden erfolgt durch Umsetzung von 1,1',1''-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**) bzw. 1,1',1''-Trimethyl-(phosphoryl)trihydrazid (**2**) mit 2-Pyridincarbaldehyd oder 5(4)-Imidazolcarbaldehyd.
Werden **1** bzw. **2** mit 5(4)-Imidazolcarbaldehyd umgesetzt und anschließend mit Eisen(II)-Tetrafluridoborat Hexahydrat komplexiert, wird das Eisenzentrum vom Liganden in der für Eisen(II)-Komplexe seltenen trigonal prismatischen Geometrie koordiniert.
Der Komplex $[Fe'(S)P(N^{Me}Nim_3')](BF_4)_2$ **22** zeigt in Abhängigkeit vom pH-Wert in Lösung unterschiedliches magnetisches Verhalten. Nach Deprotonierung der drei Imidazolringe befinden sich bei –100 °C ca. 25 % der Moleküle im *Low-Spin*-Zustand. Werden die Imidazolringe nicht deprotoniert, zeigt **22** in Lösung durchgehend paramagnetisches Verhalten. Im Festkörper wird über den gesamten Temperaturbereich (2–310 K) ebenfalls paramagnetisches Verhalten beobachtet (SQUID).
Der Eisen(II)-Komplex $[Fe(S)P(N^{Me}Npy)_3](BF_4)_2$ **7**, wird durch Reaktion von **1** mit 2-Pyridincarbaldehyd und Eisen(II)-Tetrafluridoborat Hexahydrat hergestellt. Alle Messungen (SQUID im Festkörper und temperaturabhängige ^{1}H-NMR- und UV/Vis-Messungen in Lösung) zeigen, dass ein vollständiger thermisch induzierter Spin-Crossover nicht möglich ist.
Verbindung **7** zeigt nach photochemischer Anregung in Lösung außergewöhnliches Verhalten. Die Lebensdauer des Quintett-Zustandes von **7** ist die längste für einen Eisen(II)-Komplex in Lösung jemals gemessene. Auch die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes ist die Höchste für einen solchen Prozess bisher beschriebene. Es wird lediglich ein geringer Lösemitteleinfluss auf die Lebensdauer des Quintett-Zustandes festgestellt.
Die Lebensdauer des Quintett-Zustandes von $[Fe(O)P(N^{Me}Npy)_3](BF_4)_2$ (**6**) ist nochmal länger als die von **7**. Es wird des Weiteren gezeigt, dass Hydroxylgruppen in 5-Position an den Pyridinringen der Liganden die Lebensdauer des Quintett-Zustandes verkürzen.
Es wird eine These zur Erklärung der außergewöhnlich langen Lebensdauer des Quintett-Zustandes und der hohen Aktivierungsenergie zur Repopulation des Grundzustandes, nach photochemischer Anregung in Lösung aufgestellt.
Im zweiten Teil der Arbeit werden erste Versuche zur Verankerung der Eisen(II)-Komplexe $[Fetren(pyO(CH_2)_4SCN)_3](BF_4)_2$ **20** und $[Fe(S)P(N^{Me}NpyO(CH_2)_4SCN)_3](BF_4)_2$ **21** auf Gold(111)-Oberflächen beschrieben. Die Charakterisierung der Oberflächenadsorbate erfolgt durch STM-, XPS- und IRRAS-Messungen. Hier zeigt sich, dass **21** während der Adsorption am Substrat zersetzt wird. Im Gegensatz dazu bindet **20** an das Gold(111)-Substrat in Schichten geringer Ordnung. Es wird nachgewiesen, dass nicht alle drei Ankergruppen an das Substrat binden.

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2008 bis Mai 2012 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Andreas Grohmann am Institut für Chemie, Fachgruppe Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin durchgeführt.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bedanken bei

Herrn Prof. Dr. Andreas Grohmann für die interessante Aufgabenstellung, die Betreuung und die stete und tatkräftige Unterstützung bei Problemen jeglicher Art;

Herrn Prof. Dr. Berthold Kersting für die Übernahme des Zweitgutachtens, sowie Herrn Prof. Dr. Martin Oestreich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes;

Frau Sigrid Imme und Dr. Simon Gentschow danke ich für die Durchführung der Elementaranalysen, Herrn Manfred Dettlaff, Herrn Dr. Jan Dirk Epping und Herrn Dr. Heinz-Jürgen Kroth für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, Frau Marina Borowski, Frau Paula Nixdorf, Frau Dr. Elisabeth Irran und Herrn Dennis Wiedemann für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen. Frau Christine Klose und Frau Dr. Maria Schlangen für die Aufnahme von Massenspektren;

Herrn Dr. Frank W. Heinemann für die Bestimmung von Röntgenstrukturen;

Herrn Dr. Manfred Buck für die Einführung in die Rastertunnelmikroskopie und die in St. Andrews gewährte Gastfreundschaft;

Herrn Dr. Hervé Ménard für die Messung und Unterstützung bei der Auswertung der XPS-Spektren;

Herrn Dr. Andreas Erbe für die Messung der IRRAS-Spektren;

Herrn Prof. Dr. Paul Müller und Herrn Klaus Gieb für die Durchführung der SQUID-Messungen;

Herrn Dr. Gerald Hörner für die Messungen der ns- und fs-Laserphotolyse, sowie die zahlreichen Anregungen und das große Interesse, mit dem er meine Arbeit begleitet hat;

Ich danke allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern des Arbeitskreises für die angenehme Arbeitsatmosphäre, insbesondere meinen Laborkollegen Dr. Simon Gentschow und Daniel Daunke für die stete Hilfsbereitschaft bei chemischen Fragestellungen und die angenehme Arbeitsatmosphäre;

Gerald, Simon und Anika danke ich nochmal besonders für das Korrekturlesen dieser Arbeit;

Ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Nadine und meiner Mutter, die mich in jeder Situation bedingungslos unterstützt haben.

Inhalt

1 Einleitung 4

1.1 Spin-Crossover 4

1.1.1 Thermisch induzierter Spin-Crossover 6

1.2 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs) 7

1.3 Stand der Forschung 9

2 Motivation und Aufgabenstellung 12

3. Ergebnisse und Diskussion 15

3.1 Synthese der Trihydrazide (S)P($N^{Me}NH_2$)$_3$ **1** und (O)P($N^{Me}NH_2$)$_3$ **2** 15

3.2 Synthese von (S)P(N^{Me}Npy)$_3$, **3** und (O)P(N^{Me}Npy)$_3$, **4**. 16

3.3 Darstellung von [Zn'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](ClO_4)$_2$ **5** 19

3.4 Darstellung von [Fe'(O)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF_4)$_2$ **6** und [Fe'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF_4)$_2$ **7**. 24

3.5 Darstellung von [Fe'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](Cl)$_3$ **8** 28

3.6 Temperaturabhängiges Verhalten von **6** und **7** in Lösung 30

3.6.1 1. These: Thermisch induzierter Spin-Crossover in Lösung 35

3.6.2 2. These: Reversible Dekoordination des Liganden unter Koordination ..... von Lösemittelmolekülen 41

3.6.3 3. These: Konformationswechsel zwischen Δ- und Λ- Form 42

3.7 Darstellung von 5-(Hydroxy)picolinaldehyd **13** 44

3.8 Darstellung von [Fe'(S)P(N^{Me}NpyOH)$_3$'](BF_4)$_2$ **14** und…… [Fe'(O)P(N^{Me}NpyOH)$_3$'](BF_4)$_2$ **15** 45

3.9 Darstellung des Distanzstücks mit Ankergruppe 50

3.10 Darstellung von 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd **17** 51

3.11 Darstellung der Liganden N[(CH_2)$_2$NpyO(CH_2)$_4$SCN]$_3$ **18** und (S)P[N^{Me}NpyO(CH_2)$_4$SCN]$_3$ **19** 54

3.12 Darstellung der Eisen(II)-Komplexe [Fe'tren(pyO(CH_2)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ **20** und [Fe'(S)P(N^{Me}NpyO(CH_2)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ **21** 56

3.13 Thermisch induzierter Spin-Crossover im Festkörper 61

3.14 Lichtinduzierter Spin-Crossover 63

3.14.1 Photochemische Untersuchungen an $[Fe'(S)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ **7** 65

3.14.2 Lösemittelabhängigkeit des photochemischen Prozesses 68

3.14.3 Femtosekunden-Laserlichtphotolyse 69

3.14.4 Substituenteneinfluss auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes 71

3.14.5 Diskussion 74

3.15 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs) der Verbindungen **20** und **21** 78

3.15.1 Herstellung der Monolagen 79

3.15.3 Oberflächen IR-Spektroskopie 82

3.15.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie 84

3.15.5 Vorfunktionalisierte Oberflächen 88

3.16 Reaktion von **1** und **2** mit 5(4)-Imidazolcarbaldehyd 91

3.16.1 Darstellung von $[Fe'(S)P(N^{Me}Nim_3')](BF_4)_2$ **22** und $[Fe'(O)P(N^{Me}Nim_3')](BF_4)_2$ **23** 91

3.16.2 Magnetisches Verhalten im Festkörper von **22** 94

3.16.3 Thermisch induzierter Spin-Crossover in Lösung von **22** 95

3.17 Ergänzende Ergebnisse 100

3.17.1 Nebenprodukt bei der Darstellung von Verbindung **7** 100

3.17.2 Reaktion von **1** mit 5-Methylpyridin-2-carbaldehyd 102

4 Zusammenfassung 105

5 Ausblick 112

5.1 Lichtinduzierter Spin-Crossover 112

5.2 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs) 113

6 Experimenteller Teil 115

6.1 Allgemeine Angaben 115

6.2 Synthese und Charakterisierung 117

6.2.1 1,1',1''-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**) 117

6.2.2 1,1',1''-Trimethyl(phosphoryl)trihydrazid (**2**) 118

6.2.3 Tris[1-methyl-2-(pyridin-2-yl-methylen)hydrazinyl]phosphansulfid……..
(S)P(N^{Me}Npy)$_3$ (**3**) 119

6.2.4 [1-Methyl-2-(pyridin-2-yl-methylen)hydrazinyl]phosphanoxid.....
(O)P(N^{Me}Npy)$_3$ (**4**) 120

6.2.5 [Zn'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](ClO_4)$_2$ (**5**) 121

6.2.6 [Fe'(O)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF_4)$_2$ (**6**) 122

6.2.7 [Fe'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF_4)$_2$ (**7**) 123

6.2.8 [Fe'(S)P(NMeNpy$_3$')]Cl_3 (**8**) 124

6.2.9 5-Hydroxy-2-methylpyridin-1-oxid (**10**) 125

6.2.10 6-[(Acetyloxy)methyl]pyridin-3-yl-acetat (**11**) 126

6.2.11 6-Hydroxymethylpyridin-3-ol (**12**) 126

6.2.12 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**) 127

6.2.13 [Fe'(S)P(N^{Me}NpyOH)$_3$'](BF_4)$_2$ (**14**) 128

6.2.14 [Fe'(O)P(N^{Me}NpyOH)$_3$'](BF_4)$_2$ (**15**) 129

6.2.15 1-Brom-4-thiocyanatobutan (**16**) 130

6.2.16 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd (**17**) 130

6.2.17 [Fe'tren(pyO(CH_2)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ (**20**) 131

6.2.18 [Fe'(S)P(N^{Me}NpyO(CH_2)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ (**21**) 133

6.2.19 [Fe'(S)P(N^{Me}Nim)$_3$'](BF_4)$_2$ (**22**) 134

6.2.20 [Fe'(O)P(N^{Me}Nim)$_3$'](BF_4)$_2$ (**23**) 135

6.2.21 (S)P(N^{Me}NpyMe)$_3$ (**25**) 136

6.3 Kristallographische Daten 137

7 Literaturverzeichnis 142

8 Anhang 148

8.1 Abkürzungsverzeichnis 148

8.2 Publikationen 150

1 Einleitung

Von jeher ist die Speicherung von Wissen die Grundlage jeder Kultur und Wissenschaft. Das Merkmal einer jeden Hochkultur war und ist die Fähigkeit, Wissen in Form von Bild und/oder Schrift weiterzugeben. Die Möglichkeit, Daten und damit auch Wissen zu speichern, hat sich mit der Zeit rasant entwickelt.

Grundbausteine moderner Datenspeichersysteme sind magnetische Verbindungen, welche vor allem in Festplatten verarbeitet werden. Angesichts der Fülle an Daten ist in den letzten Jahrzehnten besonders daran gearbeitet worden, immer größere Speicherkapazität auf immer kleinerem Raum zu ermöglichen. Die Bauelemente werden immer kleiner und damit auch der Abstand zwischen den magnetischen Domänen. In diesem Zusammenhang besteht ein ständiger Bedarf an neuen magnetischen Materialien.

Von besonderem Interesse sind dabei Verbindungen, die gleichzeitig ihre magnetischen und optischen Eigenschaften ändern können. Diese könnten in Zukunft als Bauelemente in Datenspeichern oder Sensoren Anwendung finden.[1] Wesentliche Voraussetzung ist die Bistabilität der Prozesse.

Ein Beispiel für solch einen Prozess ist der um 1930 von *Cambi* und *Szegö* bei einer Reihe von Fe(III)-*N,N*-dialkyl-dithiocarbamat-Komplexen entdeckte Spin-Crossover.[2] Dabei handelt es sich um den reversiblen Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen, die sich in Verteilung und Spinpaarung der Elektronen in spezifischen Orbitalen unterscheiden. Durch externe Stimuli, wie zum Beispiel die Änderung des Druckes oder der Temperatur, ist es möglich, zwischen den beiden Zuständen reversibel zu schalten. Im Folgenden soll auf das Phänomen des Spin-Crossover genauer eingegangen werden.

1.1 Spin-Crossover

Im oktaedrischen Ligandenfeld spalten die d-Orbitale der Übergangsmetalle in die t_{2g}- und e_g-Orbitale auf. Als e_g-Orbitale werden das d_{z2}- und das d_{x2-y2}-Orbital bezeichnet. Diese besitzen antibindenden Charakter und werden energetisch angehoben. Als t_{2g}-Orbitale werden die d_{xy}-, d_{yz}- und d_{xz}-Orbitale bezeichnet. Diese besitzen nichtbindenden Charakter und werden energetisch abgesenkt. Bei einem Ion mit einer d^4–d^7 Elektronenkonfiguration ergeben sich zwei Besetzungsmöglichkeiten dieser Orbitale. Der Zustand mit maximalem Spin

($^5T_{2g}$ ($t_{2g}^4e_g^2$)) wird als *High-Spin*-Zustand bezeichnet. Der Zustand maximaler Spinpaarung ($^1A_{1g}$ (t_{2g}^6)) wird als *Low-Spin*-Zustand bezeichnet. Welche Elektronenkonfiguration vorliegt, hängt vom Verhältnis der Ligandenfeldstärke (10 Dq) zur Spinpaarungsenergie (P) ab. Ist die Ligandenfeldstärke kleiner als die Spinpaarungsenergie, befindet sich die Verbindung im *High-Spin*-Zustand (Abb. 1, links). Ist die Ligandenfeldstärke größer als die Spinpaarungsenergie, liegt die Verbindung im *Low-Spin*-Zustand vor (Abb. 1, rechts).

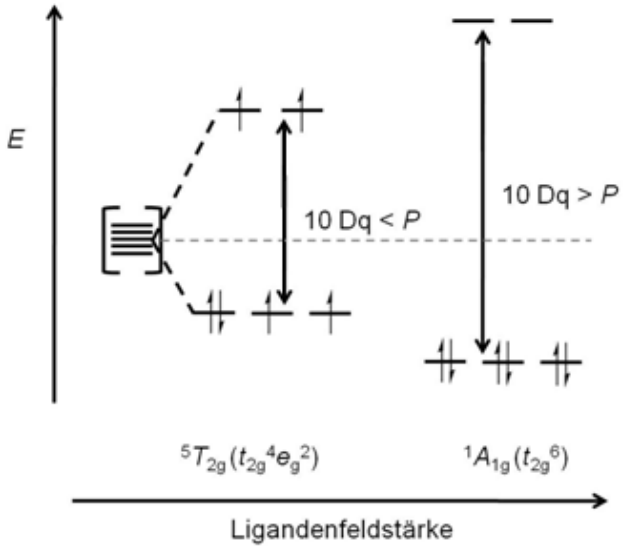


Abb. 1: Möglichkeiten für die elektronische Konfiguration eines d_6-Ions im oktaedrischen Ligandenfeld.[3]

Durch die Besetzung von antibindenden Orbitalen kommt es im $^5T_{2g}$-Zustand (*High-Spin*-Zustand) zu einer Aufweitung der Metall-Ligand-Bindungen im Vergleich zum $^1A_{1g}$-Zustand (*Low-Spin*-Zustand), in dem nur nichtbindende Orbitale besetzt sind. Das hat eine Zunahme des Molekülvolumens zur Folge. Die Größe der Ligandenfeldaufspaltung hängt von der Art der Liganden und der Art des Metallions ab. Viele verzerrt oktaedrisch koordinierte Übergangsmetallkomplexe mit einer Elektronenkonfiguration zwischen d^4-d^7 können, abhängig von der Umgebungstemperatur, entweder in ihrem *High-Spin*- oder in ihrem *Low-Spin*-Zustand vorliegen.[4, 5] Besonders häufig wird das Phänomen des Spin-Crossovers bei verzerrt oktaedrisch koordinierten Komplexverbindungen mit Eisen(II), Eisen(III) und Kobalt(II) als Zentralion beobachtet.[6]

Die Voraussetzung für Spin-Crossover ist ein Ligandenfeld mittlerer Stärke, d. h. die Energiedifferenz zwischen beiden Zuständen liegt im Bereich thermischer Energie ($\Delta E_{HL} < k_BT$). Ist diese Voraussetzung erfüllt, ist das Schalten zwischen dem *Low-Spin*- und

dem *High-Spin*-Zustand durch die Änderung des Druckes oder der Temperatur möglich (Abb. 2).[3] Im Falle von Eisen(II)-Verbindungen, den wohl am umfassendsten untersuchten Vertretern dieser Verbindungsklasse, ermöglichen sechs Stickstoffdonoren am wahrscheinlichsten eine solche Ligandenfeldaufspaltung.[5, 7]

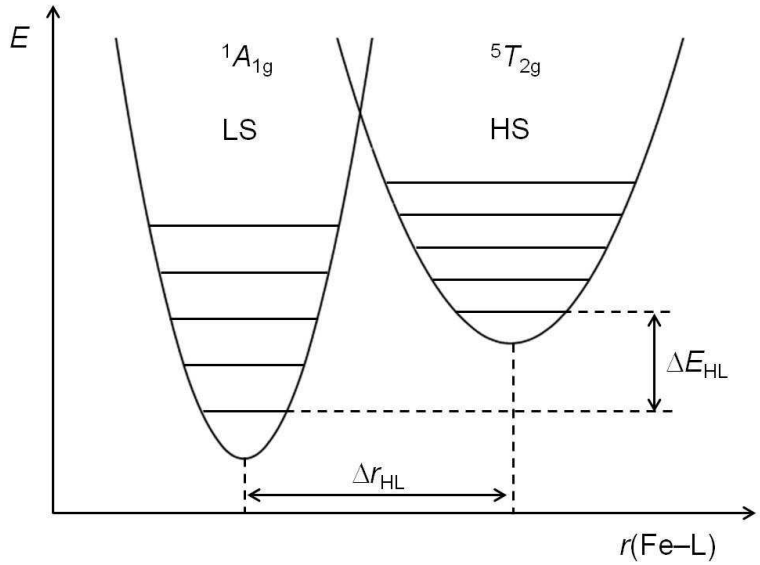


Abb. 2: Schematische Darstellung der Potenzialtöpfe des $^1A_{1g}$- und $^5T_{2g}$-Zustandes eines Eisen(II)-Spin-Crossover-Komplexes.[5]

1.1.1 Thermisch induzierter Spin-Crossover

Der thermisch induzierte Spin-Crossover in Lösung verläuft immer graduell, während im Festkörper aufgrund von kooperativen Wechselwirkungen verschiedene Verläufe beobachtet werden (Abb. 3). Es wird zwischen kontinuierlichen (Abb. 3a graduell, Abb. 3b steil/abrupt, Abb. 3d stufenförmig) und diskontinuierlichen (Abb. 3c mit Hysterese) Übergängen unterschieden.

Während bei einem kontinuierlichen Übergang die Raumgruppe der Festkörperstruktur im *Low-Spin*- und *High-Spin*-Zustand gleich bleibt, ändert sie sich bei diskontinuierlichen Übergängen in den meisten Fällen.[8]

Von besonderem Interesse für die Anwendung in der Datenspeicherung sind Übergänge mit Hysterese (Abb. 3c).[9]

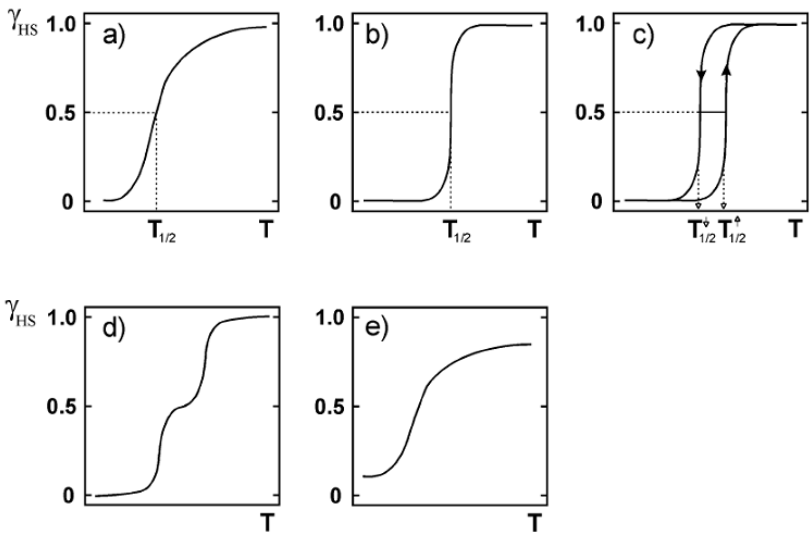


Abb. 3: Schematische Darstellung typischer Verlaufsformen von Spinübergängen (γ_{HS} = Molenbruch der Moleküle im *High-Spin*-Zustand; $T_{1/2}$ = Temperatur, bei der sich 50 % der Moleküle im *High-Spin*-Zustand befinden); **a)** graduell; **b)** steil/abrupt; **c)** mit Hysterese; **d)** stufenförmig; **e)** unvollständig.[4]

1.2 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs)

Selbstorganisierte Monolagen (**s**elf-**a**ssembled **m**onolayer, SAMs) beruhen auf einem einfachen Prinzip: Es wird eine starke, spezifische Wechselwirkung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat benötigt, um die spontane Bildung von Monolagen zu erreichen.[10] Zur Präparation von SAMs werden in der Regel lediglich das Substrat und eine 1–10 mM Lösung des Adsorbats benötigt. Die Modellvorstellung einer selbstorganisierten Monolage ist in Abbildung 4 dargestellt. Eine für das jeweilige Substrat spezifische Ankergruppe bindet das Molekül kovalent an der Substratoberfläche. Zwischen der Ankergruppe und der Endgruppe befindet sich das Distanzstück. Hierbei handelt es sich in der Regel um Alkylketten variabler Länge.

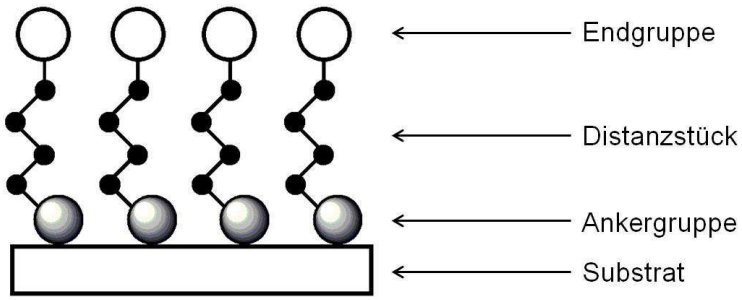


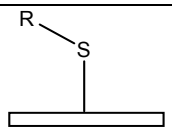
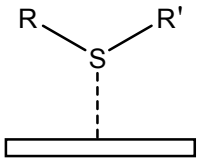
Abb. 4: Modellvorstellung einer SAM.[11]

Die Ordnung der hergestellten Monolagen einer Verbindung kann durch die im Folgenden aufgezählten Möglichkeiten beeinflusst werden:[11]

- Variation des Lösemittels, in dem das Adsorbat gelöst ist
- längere Einlegezeiten des Substrats in die Lösung des Adsorbats
- Variation der Temperatur, bei der das Substrat eingelegt wird
- Variation der Konzentration des Adsorbats im Lösemittel
- Vorfunktionalisierung der Oberfläche

Gold bietet als Substrat viele Vorteile und wurde daher in der Vergangenheit besonders häufig für die Bildung von SAMs verwendet. So ist es chemisch inert gegen Luftsauerstoff, was die Probenpräparation und Untersuchung der SAMs deutlich erleichtert. Vor der Beschichtung lässt sich die Oberfläche durch Tempern in einer Flamme einfach reinigen und die Oberfläche erfährt durch das Tempern eine Rekonstruktion zu gleichmäßigen Gold(111)-Flächen. Ein weiterer Vorteil ist, dass die bei der Verankerung gebildeten Au–S-Bindungen äußerst stabil sind und dadurch mögliche Verunreinigungen von der Oberfläche verdrängt werden können. Typische Ankergruppen für Au-Substrate sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die gebräuchlichste Ankergruppe für Gold-Substrate ist das Thiol. Die Bindung an der Goldoberfläche erfolgt durch eine oxidative Addition der S–H-Bindung an das Substrat, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung des Protons.[12] Der Nachteil dieser Ankergruppe ist, dass Thiole leicht zu Disulfiden oxidiert werden können. Dadurch wird die Qualität der gebildeten Monolagen negativ beeinflusst.[13]

Tabelle 1: Häufig verwendete Ankergruppen für Au-Substrate.

Funktionelle Gruppe	Strukturformel	Bindungsmuster auf Au
Thiol	R–SH	
Thiocyanat	R–SCN	
Thioacetat	R–SAc	
Thioether	R–S–R'	

Das Bindungsmuster von Thioacetaten und Thiocyanaten an Goldoberflächen entspricht dem von Thiolen, wobei Thioacetate eine *in situ*-Entschützung durch Hilfsreagenzien erfordern, um Monolagen hoher Qualität zu bilden.[14]

Thiocyanate reagieren mit der Goldoberfläche unter Abspaltung von $[Au(CN)_2]^{2-}$.[15] Die Qualität der gebildeten Monolagen ist trotz der im Vergleich zur S–H-Bindung stärkeren S–CN-Bindung im Thiocyanat von gleich hoher Qualität. Es zeigte sich jedoch, dass die Beschichtungsdauer im Vergleich zu Thiolen länger gewählt werden muss.[16]

Die Verankerung von Spin-Crossover-Verbindungen auf einem Substrat und die Untersuchung des Schaltverhaltens dieser Moleküle auf der Substratoberfläche ist der erste wichtige Schritt im Hinblick auf die Anwendung solcher Verbindungen als molekulare Schalter oder als Bauelemente für Datenspeicher.

Gegenstand der aktuellen Forschung ist es, Eisen(II)-Spin-Crossover-Verbindungen in Form von SAMs mit hoher Ordnung auf Goldoberflächen zu adsorbieren.[17] Es ist bisher jedoch nicht gelungen Eisen(II)-Komplexe in Form einer SAM mit hoher Ordnung auf der Substratoberfläche zu adsorbieren. Auch das Schalten eines ungeordnet auf Gold gebundenen Komplexes konnte bisher nicht nachgewiesen werden.

1.3 Stand der Forschung

Ein bereits von *Haryono et al.* geprüftes Konzept zur Verankerung von Eisenkomplexen ist in Abbildung 5 dargestellt.[18]

Dabei wird die Endgruppe (schaltbarer Eisen(II)-Komplex) mit einem Distanzstück verknüpft. Dieses kann unterschiedlich lang sein und besteht in der Regel aus einer aliphatischen C-Kette. An diese sind (für den Fall der Gold-Oberfläche als Substrat) schwefelhaltige funktionelle Gruppen wie zum Beispiel Thiole, Thioether oder Thiocyanate geknüpft, da diese eine hohe Affinität zu Gold aufweisen (Kap. 1.2).

Das vorgestellte Konzept wurde mit Eisen(II)-Komplexen des dreizähnigen Liganden Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (Bpp) getestet.[18, 19] Dabei wurden an diesen Liganden verschiedene Ankergruppen angebracht. Zwei Beispiele dafür sind in Abbildung 6 gezeigt.

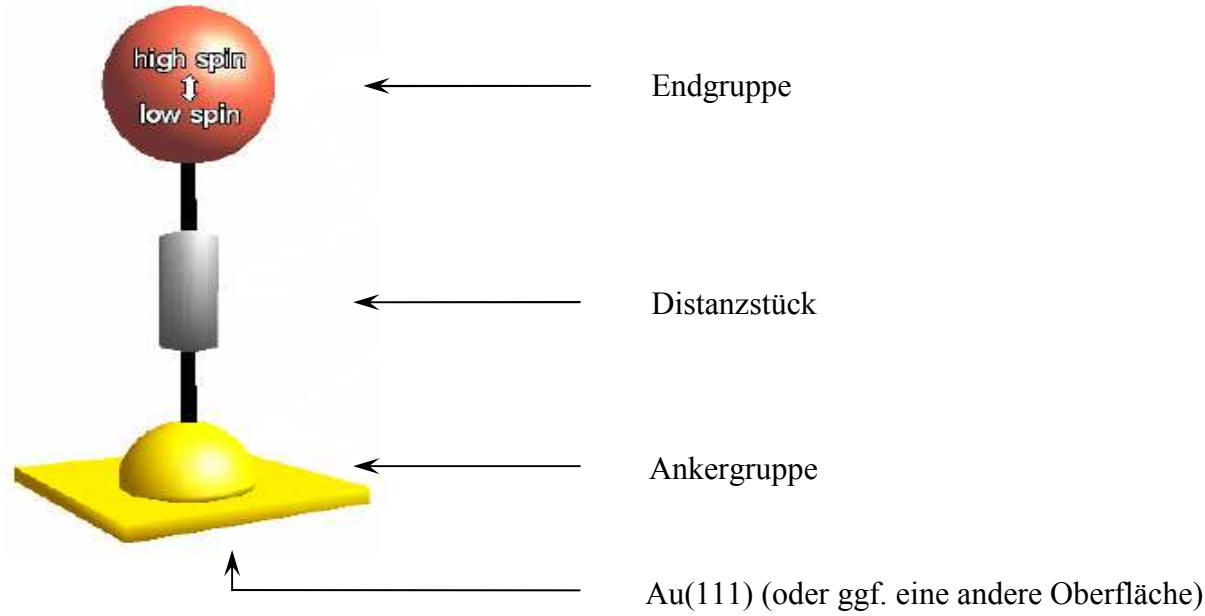


Abb. 5: Schematische Darstellung einer Bindung eines spin-schaltbaren Eisen(II)-Komplexes an eine Oberfläche.[18]

Die Komplexe **I** und **II** können kovalent an Gold(111) gebunden werden. Allerdings sind die Moleküle auf der Oberfläche ungeordnet gebunden. Die EXAFS-Fe-$L_{2,3}$-Kantenspektroskopie-Messungen zeigten keine Indizien, die für eine Schaltbarkeit zwischen dem *High-Spin*- und dem *Low-Spin*-Zustand des Eisen(II)-Ions nach Bindung der Komplexe an die Oberfläche sprechen.[18]

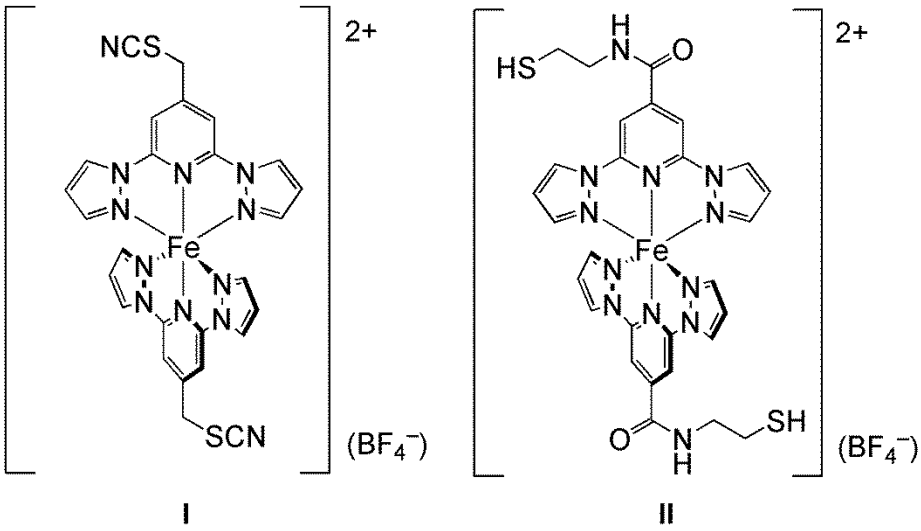


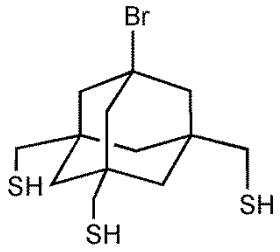
Abb. 6: Eisen(II)-Komplexe für die Verankerung auf Gold(111)-Oberflächen.[18]

Gründe für die mangelnde Ordnung der Oberflächenadsorbate und das damit verbundene bisherige Scheitern dieses Konzeptes könnten im unterschiedlichen sterischen Anspruch

zwischen Distanzstück mit Ankergruppe und Schalteinheit liegen. Die Schalteinheit hat einen sehr viel größeren Raumanspruch auf der Substratoberfläche als das Distanzstück mit Ankergruppe.

Um diesem unterschiedlichen Raumanspruch entgegenzuwirken, könnten tripodale Liganden verwendet werden. Der große sterische Anspruch der Schalteinheit könnte durch die Anwesenheit einer sterisch anspruchsvollen Ankergruppe kompensiert werden.

In der Literatur sind einige tripodale Moleküle zur Verankerung auf Oberflächen beschrieben worden. Dabei wurden hauptsächlich modifizierte Adamantansysteme untersucht (Abb. 7).[20, 21]



III

Abb. 7: Tripodales Ligandensystem auf Adamantan-Basis. Drei der Brückenköpfe des Adamantangerüsts werden zur Anknüpfung von Thiolankern verwendet.

Für derartige Moleküle wird unter verschiedenen Bedingungen (298 K bzw. 4.7 K) eine hohe Ordnung auf einer Gold(111)-Oberfläche beobachtet.[22–24]

Die Variation der Ankergruppen (zum Beispiel unter Verwendung von Thioethern anstelle Thiol-Funktionen) erwies sich als schwierig, da in diesem Fall nicht alle drei Ankergruppen an das Substrat gebunden wurden.[25]

Erste Arbeiten mit dem Ziel, neutrale Eisen(II)-Komplexe, verknüpft mit einem tripodalen Liganden auf Adamantan-Basis, an Gold-Oberflächen zu adsorbieren, wurden von *Weidner et al.* durchgeführt.[26] Hier wurde redoxaktives Ferrocenyl an ein Adamantan-Gerüst gebunden. Als Ankergruppe wurden Thioether verwendet. Aussagen über die Qualität der SAMs, zum Beispiel anhand von STM-Bildern wurden hier nicht getroffen.

2 Motivation und Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit liegt in der kovalenten Bindung von Eisen(II)-Komplexen tripodaler Liganden an Gold(111)-Oberflächen. Die Verbindungen sollten dabei auf der Oberfläche möglichst eine hohe Ordnung zeigen. Dadurch werden kooperative Effekte zwischen den Molekülen begünstigt und die Charakterisierung mit gängigen Methoden (z. B. STM, engl.: **s**canning **t**unnelling **m**icroscopy) vereinfacht.

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Konzept ist in Abbildung 8 skizziert. An den Eisen(II)-Komplex sollen drei Distanzstücke (aliphatische Kohlenstoffketten) gebunden werden. Diese haben die gleiche räumliche Ausrichtung, um das gleichzeitige Binden aller an ihren Enden befindlichen substratspezifischen Ankergruppen zu ermöglichen.

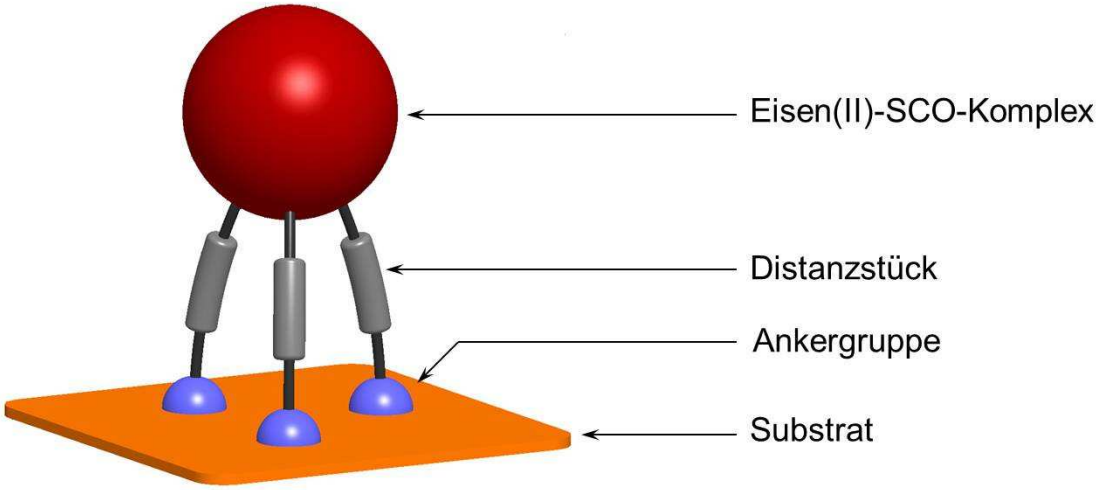


Abb. 8: Konzept zur kovalenten Bindung von Eisen(II)-Komplexen eines tripodalen Liganden an ein Substrat. (SCO = Spin-Crossover)

Des Weiteren ist eine große Variabilität im Ligandengerüst (z. B. Substitutionsmöglichkeit verschiedener funktioneller Gruppen am Liganden) von Vorteil. Dadurch können die Ligandenfeldstärke und somit die Spin-Eigenschaften des Eisen(II)-Komplexes modifiziert werden.

Eine Möglichkeit, die beschriebenen Anforderungen zu erfüllen, bieten tripodale, hexadentate Schiff-Basen-Liganden. Der Aufbau dieser Liganden erfolgt durch Umsetzung eines symmetrischen Triamins mit einem heterocyclischen Aldehyd. Am häufigsten werden die symmetrischen Triamine tach (1,3,5-*cis,cis*-**T**ri**a**mino**c**yclo**h**exan), tame (2,2,2-**T**ris(**a**mino**m**ethyl)**e**than) und tren (**Tr**is(2-amino**e**thyl)ami**n**) verwendet. Die

gebräuchlichsten heterocyclischen Aldehyde sind 2-Pyridincarbaldehyd, 4(5)-Imidazolcarbaldehyd und 5-Methylpyridin-2-carbaldehyd. Durch Kombination der Triamine mit den verschiedenen heterocyclischen Aldehyden entsteht ein „Baukasten“ für eine Vielzahl hexadentater Liganden, deren Eisen(II)-Komplexe weitestgehend bekannt sind.

Arbeiten von *Seredyuk et al.* auf dem Gebiet der Flüssigkristalle zeigen, dass die Triamine tren und tame mit in 5-Position substituierten Picolincarbaldehyd-Derivaten umgesetzt werden können (Abb. 9).[27, 28] Daraus ergibt sich die gleiche räumliche Ausrichtung der am Pyridinring gebundenen Ethergruppen.

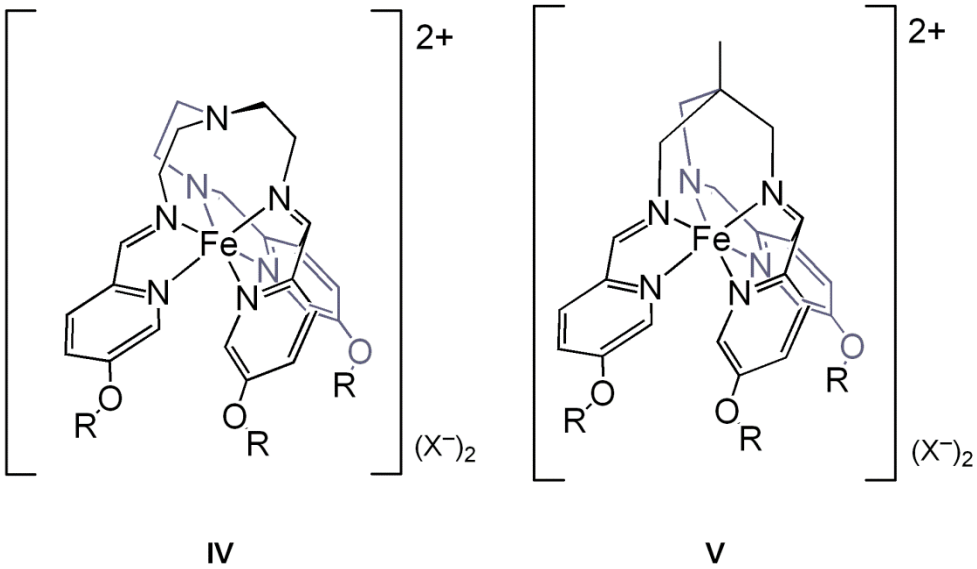


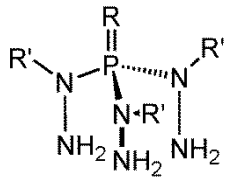
Abb. 9: Moleküldikation eines $[Fe'tren(pyOR)_3']^{2+}$(**IV**)- und eines $[Fe'tame(pyOR)_3']^{2+}$(**V**)-Komplexes. R ist in beiden Verbindungen eine aliphatische C-Kette mit 6–18 C-Atomen (X = ClO_4^-, Cl^-, F^-, I^- und Br^-).

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die literaturbekannte Verbindung $[Fe'tren(py_3O(CH_2)_nCH_3)_3'](X^-)_2$ **IV** an den freien Enden der aliphatischen Kohlenstoffketten mit schwefelhaltigen Ankergruppen zu erweitern. Die Anforderung der gleichen räumlichen Ausrichtung von Distanzstück mit Ankergruppe wäre damit erfüllt und ein Testen des beschriebenen Konzeptes (Abb. 8) möglich.

Die Substitution der Triamine, welche quasi als „Kopfgruppe“ des tripodalen Liganden fungieren, mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen ist hier jedoch nicht möglich. Solche zusätzlichen Variationsmöglichkeiten sind zur Änderung der Ligandenfeldstärke und damit der Spin-Crossover-Eigenschaften der Verbindungen wünschenswert.

In Abbildung 10 ist die Struktur eines unterschiedlich substituierbaren Trihydrazid-Derivats dargestellt. In dieser Verbindung kann zum einen der am Phosphoratom gebundene Rest (R)

und zum anderen der an der Hydrazin-Einheit gebundene Rest (R') unterschiedlich substituiert werden.



R = S oder O
R` = Me, ^{t}Butyl

Abb. 10: Struktur eines unterschiedlich substituierbaren Trihydrazid-Derivates.[29]

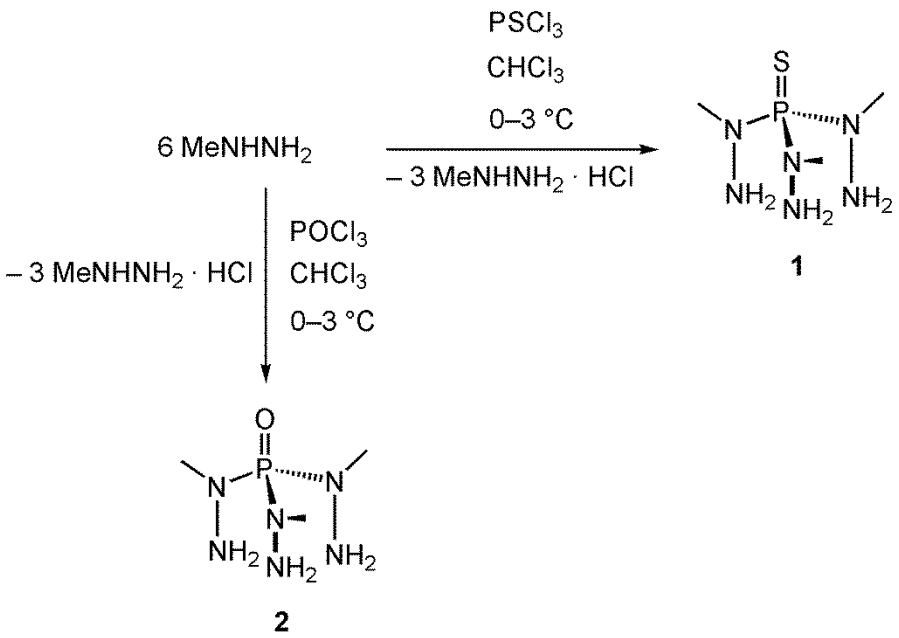
Am Beispiel des 1,1',1"-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (R = S und R' = Me) wurde von *Trapp et al.* gezeigt, dass die Umsetzung mit 2-Pyridincarbaldehyd in einer dreifachen Kondensationsreaktion zum entsprechenden hexadentaten Liganden und anschließender Komplexierung mit Cu-Salzen möglich ist.[30] *Chandrasekhar et al.* zeigten, dass auch eine Umsetzung mit 4(5)-Imidazolcarbaldehyd und anschließender Komplexierung mit Co-, Cd- und Ni-Ionen zu einkernigen Komplexen möglich ist.[31] Beide Arbeiten belegen, dass dieses Trihydrazid-Derivat gegenüber heterocyclischen Aldehyden die gleiche Reaktivität zeigt wie die Triamine tren, tach und tame.

Im Gegensatz zu diesen Triaminen, besteht bei dem Trihydrazid-Derivat die Möglichkeit der unterschiedlichen Substitution und damit verbunden auch eine weitere Einflussmöglichkeit auf das Ligandenfeld. Gerade die Umsetzung mit Eisensalzen ist in dieser Hinsicht interessant, da das Ligandenfeld die Spin-Crossover-Eigenschaften der Komplexe entscheidend beeinflusst (Kap. 1.1)

Aus diesem Grund sollten die Trihydrazid-Derivate 1,1',1"-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**) und 1,1',1"-Trimethyl(phosphoryl)trihydrazid (**2**) mit verschiedenen heterocyclischen Aldehyden umgesetzt und deren bisher unbekannte Eisen(II)-Komplexe hergestellt werden. Der Einfluss der verschiedenen Substituenten am Phosphoratom (Abb. 12) auf die magnetischen Eigenschaften der Eisen(II)-Komplexe sollte untersucht werden. Ziel war es, auch diese Eisen(II)-Komplexe mit Distanzstücken und Ankergruppen zu substituieren, um die Bildung selbstorganisierter Monolagen zu ermöglichen und die gebildeten Monolagen zu untersuchen.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Trihydrazide $(S)P(N^{Me}NH_2)_3$ 1 und $(O)P(N^{Me}NH_2)_3$ 2



Schema 1: Synthese von 1,1',1"-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid ($(S)P(N^{Me}NH_2)_3$, **1**) und 1,1',1"-Trimethyl(phosphoryl)trihydrazid ($(O)P(N^{Me}NH_2)_3$, **2**) ausgehend von Phosphorylchlorid bzw. Thiophosphorylchlorid und Methylhydrazin.

Die Synthese der Verbindungen **1** und **2** wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Vorschrift durchgeführt.[29] Zur Darstellung von **1** werden 6 Äquivalente Methylhydrazin bei 0 °C in Chloroform mit Thiophosphorylchlorid umgesetzt. Das bei der Reaktion entstehende Methylhydrazinhydrochlorid wird durch Filtration als farbloser Feststoff von der Reaktionslösung abgetrennt. Das Produkt wird aus dem Filtrat nach Umkristallisieren aus Toluol als farbloser Feststoff isoliert (Ausbeute: 86 %).

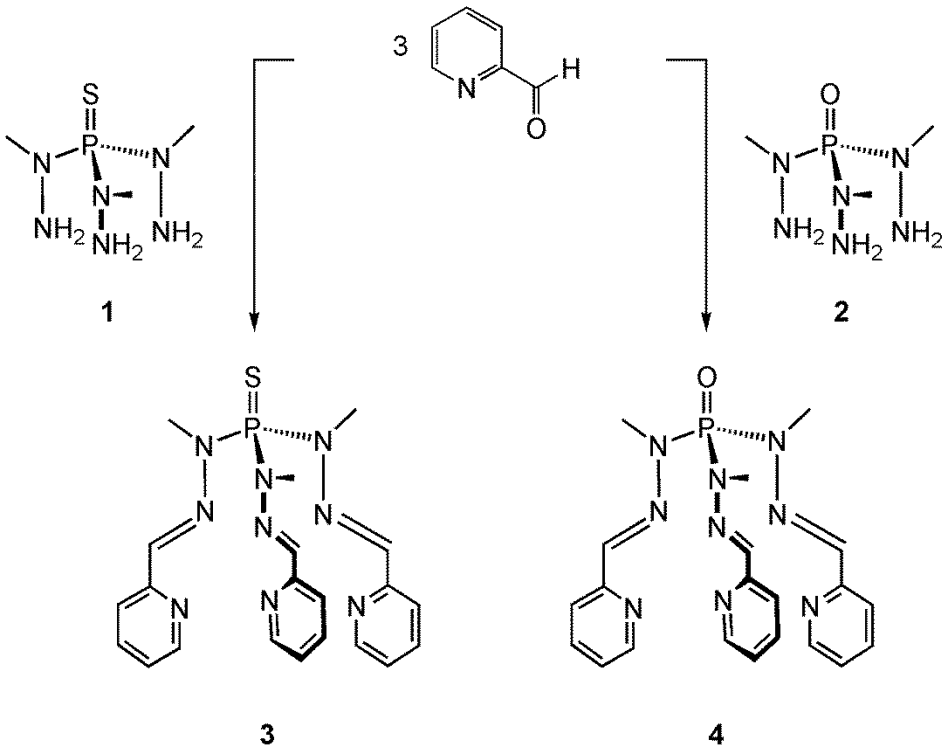
Die Synthese von **2** läuft unter den gleichen Reaktionsbedingungen ab. Anstelle von Thiophosphorylchlorid wird hier Phosphorylchlorid verwendet (Schema 1). Das ^{31}P-NMR-Spektrum von **1** zeigt ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 85$ ppm. Für Verbindung **2** beträgt die chemische Verschiebung $\delta = 25$ ppm. Beide Werte entsprechen den in der Literatur beschriebenen.[29]

Die ^{1}H-NMR-Spektren ($CDCl_3$, 200 MHz, RT) beider Verbindungen zeigen ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.89$ ppm. Beide Kopplungskonstanten

(**1**: ^3J(PH) = 8.0 Hz **2**: ^3J(PH) = 10.9 Hz) liegen im typischen Bereich für ^3J(PH)-Kopplungen. Dieses Signal ist den an die N-Atome gebundenen Methylgruppen zuzuordnen. Die Resonanzen der NH_2-Gruppen sind in Form eines breiten Singuletts im ^{1}H-NMR-Spektrum zu erkennen (**1**: $\delta = 3.65$ ppm, **2**: $\delta = 3.34$ ppm). Das Verhältnis der Integralstufenhöhen beider Resonanzen (Protonen der Methylgruppen/Protonen der NH_2-Gruppen) zueinander liegt bei beiden Verbindungen bei 9:6 und bestätigt damit die Bildung der Produkte **1** und **2**.

Die Trihydrazide (**1** und **2**) ermöglichen die Umsetzung mit verschiedenen heterocyclischen Aldehyden in einer Kondensationsreaktion zu potentiell sechszähnigen Liganden für die Koordination mit Übergangsmetallionen wie zum Beispiel Eisen(II) oder Zink(II). Für Verbindung **1** ist in der Literatur die Umsetzung mit 2-Pyridincarbaldehyd bzw. mit 4(5)-Imidazolcarbaldehyd beschrieben.[30, 31] Die Synthese und Charakterisierung der freien Liganden wurde jedoch nicht beschrieben.

3.2 Synthese von (S)P(N^{Me}Npy)$_3$ 3 und (O)P(N^{Me}Npy)$_3$ 4



Schema 2: Umsetzung von **1** (links) und **2** (rechts) mit 3 Äquivalenten 2-Pyridincarbaldehyd zu den Liganden [1-Methyl-2-(pyridin-2-yl-methylen)hydrazinyl]phosphansulfid ((S)P(N^{Me}Npy)$_3$, **3**) und [1-Methyl-2-(pyridin-2-yl-methylen)hydrazinyl]phosphanoxid ((O)P(N^{Me}Npy)$_3$, **4**).

Zur Darstellung der tripodalen, hexadentaten Liganden **3** und **4** werden die Trihydrazide **1** und **2** mit drei Äquivalenten 2-Pyridincarbaldehyd umgesetzt.

Dabei reagieren die drei NH_2-Gruppen der Trihydrazide in einer Kondensationsreaktion mit den Aldehydfunktionen zu den entsprechenden Hydrazongruppen (Schema 2). Die Kondensationsreaktion findet in beiden Fällen bei Raumtemperatur statt und ist nach 1 h abgeschlossen.

Die Aufarbeitung von **3** erfolgt durch Umkristallisieren aus Methanol (alternativ Ethanol), um überschüssiges 2-Pyridincarbaldehyd abzutrennen (Ausbeute: 60 %). Das Reaktionsprodukt kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Kristallstruktur zeigt die Trigonalität des Liganden in den drei Hydrazon-N-Atomen (Abbildung 11; N11, N21, N31) ohne Koordination eines Metalls. Die Stickstoffatome N11/N17, N21/N27 und N31/N37 stehen jeweils *trans* zueinander.

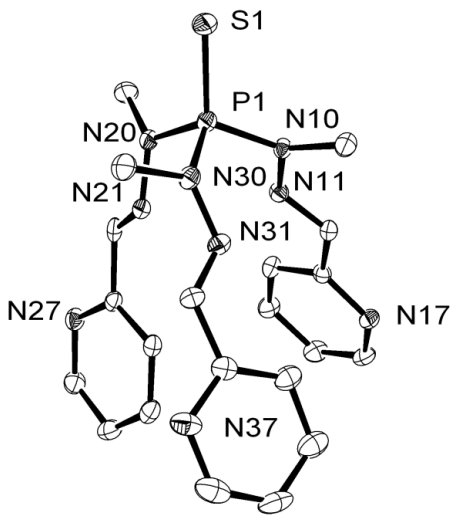


Abb. 11: Struktur des Liganden **3** (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **3** (Abb. 12A) zeigt ein Dublett bei $\delta = 3.36$ ppm mit einer für ^3J(PH)-Kopplungen typischen Kopplungskonstante (^3J(PH) = 9.21 Hz). Diese Resonanz (Integralstufenhöhe: 9) resultiert aus den am Stickstoff gebundenen Methylgruppen (H1). Die Resonanz der Protonen H2 ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.74$ ppm als Singulett zu erkennen. Die ortho zu den Pyridinstickstoffatomen gebundenen Protonen (H6) zeigen die stärkste Tieffeldverschiebung aller Resonanzen im Spektrum.

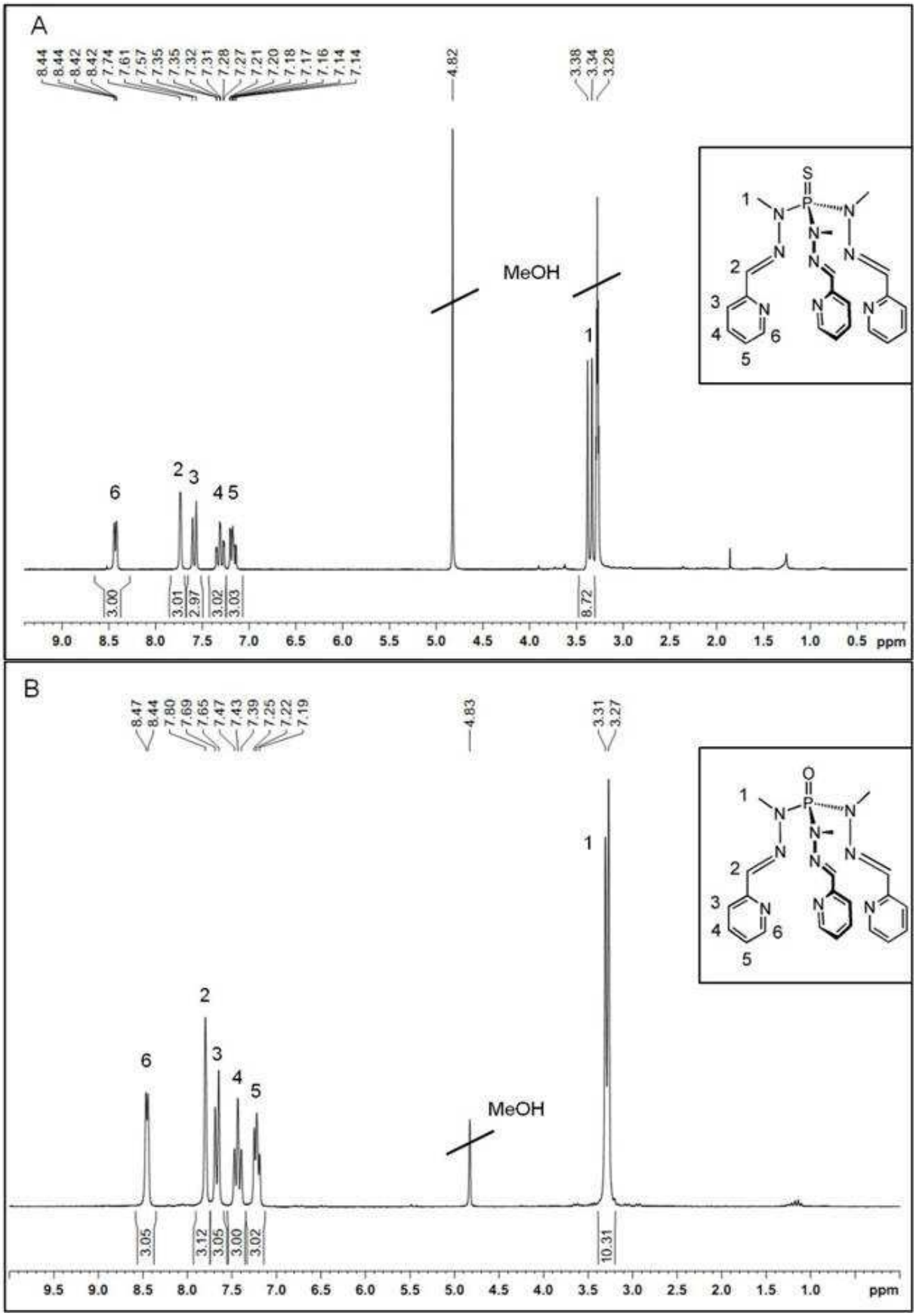


Abb. 12: ^{1}H-NMR-Spektren (200 MHz, [D_4]Methanol, RT) von **A)** Verbindung **3**; **B)** Verbindung **4**.

Diese Protonen koppeln sowohl mit den Protonen H5 als auch mit den Protonen H3 (^3J(HH) = 4.99 Hz und ^5J(HH) = 0.66 Hz). Die Protonen H3 zeigen neben der Kopplung zu den Protonen H6 eine Kopplung zu H4 (^3J(HH) = 7.82 Hz). Diese koppeln außerdem mit den Protonen H5 (^3J(HH) = 7.53 Hz). Die Resonanzen aller Protonen im Aromatenbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums haben eine Integralstufenhöhe von 3 und bestätigen damit die Bildung des Produktes **3**.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von δ = 73 ppm. Das Signal ist damit um ca. 10 ppm im Vergleich zum Trihydrazid **1** ins Hochfeld verschoben.

Die Aufarbeitung von **4** erfolgt durch Abziehen des Lösemittels und anschließende Extraktion mit Diethylether. Das Produkt kann dabei mit einer Ausbeute von 71 % als farbloser Feststoff isoliert werden. Die Zuordnung der Signale im Aromatenbereich des ^{1}H-NMR-Spektrums ist analog der von Verbindung **3**. In diesem Bereich des Spektrums unterscheiden sich beide Verbindungen nur unwesentlich. Die Resonanz der Methylgruppen H1 zeigt bei δ = 3.29 ppm ein Dublett (^3J(PH) = 7.34 Hz, Abb. 12B). Aufgrund der Überlagerung mit dem Lösemittel (MeOH) entspricht die Integralstufenhöhe nicht dem erwarteten Wert von 9, sondern ist etwas größer. Die J(PH)-Kopplung ist im Vergleich zu Verbindung **3** um 1.87 Hz kleiner.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von δ = 14.11 ppm. Das Signal liegt damit im Bereich für Phosphoroxide.

3.3 Darstellung von [Zn'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](ClO_4)$_2$ 5

Der hexadentate, tripodale Ligand **3** wurde in der Folge mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ umgesetzt, da der Ionenradius des Zink(II)-Ions in etwa dem des Fe(II)-Ions im *High-Spin*-Zustand entspricht. Im Gegensatz zu Eisen(II)-*High-Spin*-Komplexen zeigen die Zinkkomplexe infolge vollbesetzter d-Orbitale in jedem Fall diamagnetisches Verhalten. Dadurch wird die Charakterisierung des koordinierten Liganden mittels NMR-Spektroskopie deutlich vereinfacht. Die Zn–N-Bindungslängen liegen mit 2.1–2.2 Å im gleichen Bereich wie die Fe–N-Bindungslängen in *High-Spin*-Eisen(II)-Komplexen. Zink(II)-Komplexe werden daher häufig als Modellsysteme für *High-Spin*-Eisen(II)-Komplexe verwendet.[32, 33]

Die Umsetzung von **3** mit $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ erfolgt in Ethanol bei Raumtemperatur, wobei der Zinkkomplex mit einer Ausbeute von 77 % als farbloser Feststoff ausfällt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei δ = 3.50 ppm (Integralstufenhöhe: 9) ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ^3J(PH) = 10.75 Hz. Im Vergleich mit der entsprechenden

Kopplungskonstante im freien Liganden (**3**) ist die hier bestimmte Kopplungskonstante 1 Hz größer. Diese Resonanz kann eindeutig den Protonen der stickstoffgebundenen Methylgruppen (H1 in Abb. 13A) zugeordnet werden. Die Signale bei $\delta = 1.9$ ppm und $\delta = 2.1$ ppm resultieren aus den verwendeten Lösemitteln Acetonitril und Aceton. Aufgrund der Koordination des Zink(II)-Ions kommt es im Aromatenbereich des Spektrums von Verbindung **5** im Vergleich zum Spektrum des freien Liganden (**3**) zu deutlichen Verschiebungen der Resonanzen. Der Einfluss des Zinkions kann durch zwei primäre Effekte erklärt werden: 1) eine Verzerrung des Liganden aufgrund der Koordination und 2) elektronische Effekte (π-Donor-Eigenschaften des Zinkions; Unterschiede siehe Abb. 13B freier Ligand; C durch Zink koordinierter Ligand). Die Protonenresonanzen des aromatischen Systems (H3, H4, H5), sowie die Hydrazon-Protonenresonanz (H2) werden im Vergleich zum freien Liganden ins tiefe Feld verschoben. Besonders hervorzuheben sind dabei die Protonen H4. Die Resonanz dieser Protonen wird um $\Delta\delta = 1$ ppm ins tiefe Feld verschoben (Vergleich Abb. 13B und Abb. 13C). Im Gegensatz dazu werden die Protonen H6 ins hohe Feld ($\Delta\delta = 0.2$ ppm) verschoben

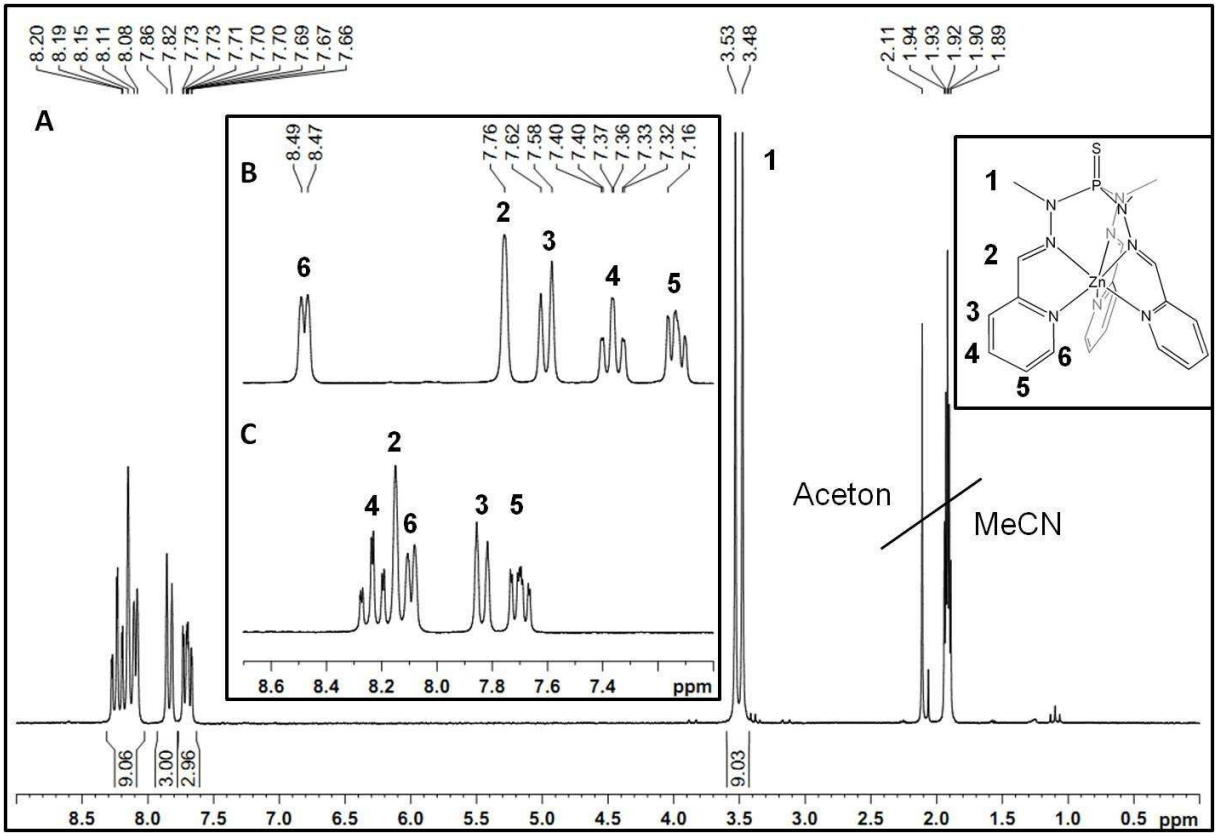


Abb. 13: ^{1}H-NMR-Spektrum (200 MHz, [D_3]Acetonitril, RT) von **5**; **A)** gesamtes Spektrum; **B)** Ausschnitt des ^{1}H-NMR-Spektrums des freien Liganden (**3**); **C)** Ausschnittvergrößerung des Spektrums von **5**.

Das ^{31}P-NMR-Spektrum von Verbindung **5** zeigt ein Singulett bei $\delta = 56.2$ ppm. Im Vergleich zum freien Liganden (**3**) entspricht das einer Hochfeldverschiebung von 17 ppm.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 35$ ppm eine Resonanz für die primären Kohlenstoffatome der Methylgruppen in Form eines Dubletts. Die Aufspaltung der Resonanz ist durch die Kopplung mit dem Phosphoratom zu erklären (C1 in Abb. 14). Die Kopplungskonstante liegt mit $^{2}J(\mathrm{CP}) = 9.9$ Hz im literaturbekannten Bereich für solche Verbindungen[29] und entspricht der im freien Liganden **3** beobachteten ($^{2}J(\mathrm{CP}) = 9.4$ Hz). Die chemische Verschiebung des Dubletts der Hydrazon-Kohlenstoffatome C2 ($\delta = 139$ ppm) entspricht auch der im freien Liganden beobachteten. Die Kopplungskonstante unterscheidet sich jedoch deutlich von der im freien Liganden **3**. Aufgrund der Koordination des Zinkions und der damit einhergehenden Änderung des Diederwinkels zwischen dem C-Atom und dem P-Atom unterscheidet sich die Kopplungskonstante um 4.6 Hz (**3**: $^{3}J(\mathrm{CP}) = 14.0$ Hz, **5**: $^{3}J(\mathrm{CP}) = 9.4$ Hz).

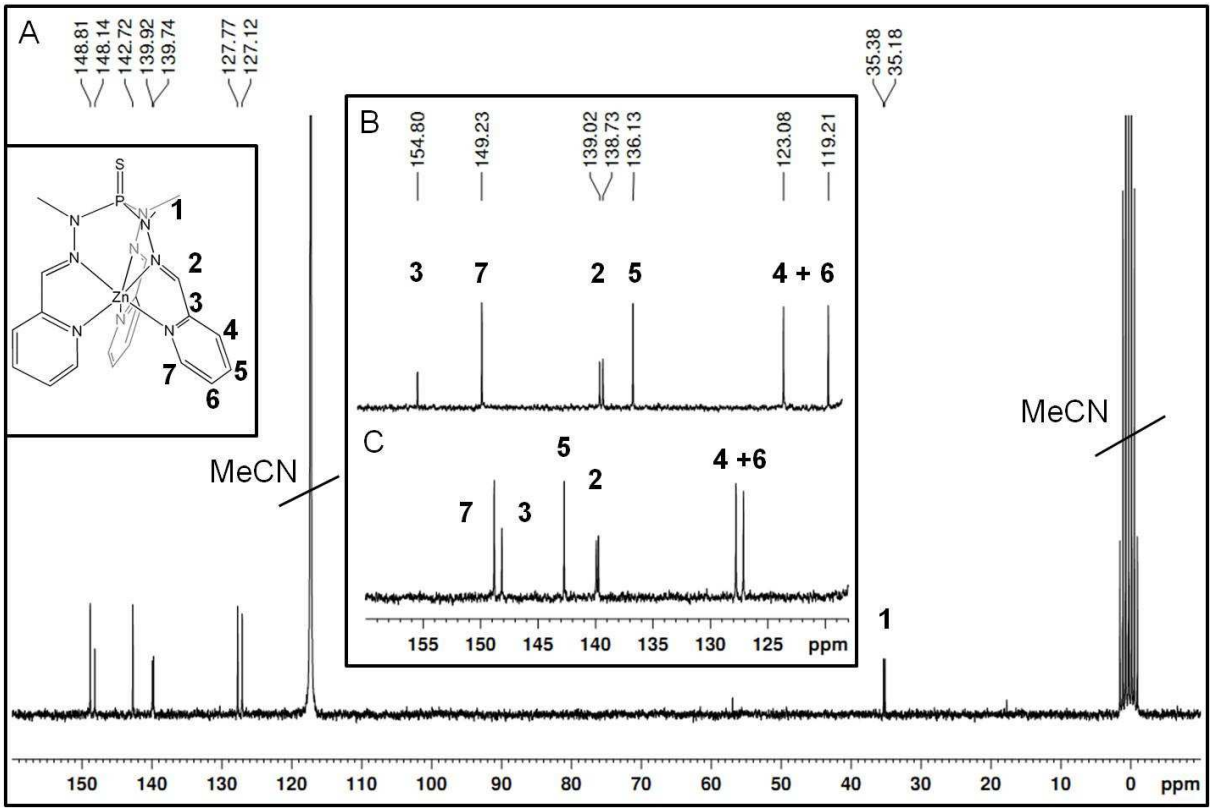


Abb. 14: ^{13}C-NMR-Spektrum (50.32 MHz, [D$_3$]Acetonitril, RT) von Verbindung **5**; **A)** gesamtes Spektrum; **B)** Ausschnitt des ^{13}C-NMR-Spektrums (50.32 MHz, [D3]Acetonitril, RT) des freien Liganden (**3**); **C)** Ausschnitt von A.

Bei den Signalen im Aromatenbereich des Spektrums kommt es aufgrund der Koordination des Zinkions im Vergleich zum freien Liganden zu einer deutlichen Änderungen der chemischen Verschiebung der Resonanzen (Abb. 14B und C). Eine Hochfeldverschiebung, also eine stärkere Abschirmung, erfährt dabei die Resonanz des Kohlenstoffatoms C3 (δ = 6 ppm). Die Resonanzen der Kohlenstoffatome C4, C5 und C6 werden entschirmt und ins Tieffeld verschoben (Vergleich Abb. 14B und C). Die Verschiebung liegt zwischen 4 ppm und 6 ppm.

Die NMR-Spektren (^{1}H, ^{13}C und ^{31}P) stehen in Einklang mit den Spektren des literaturbekannten, trigonal prismatisch koordinierten Cu(I)-Komplexes.[30]

Farblose Einkristalle zur röntgenkristallographischen Untersuchung von Verbindung **5** wurden durch isotherme Etherdiffusion in eine Lösung aus Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Um eine Angabe über die Koordinationsgeometrie der Verbindung geben zu können, wurde der trigonale Verzerrungswinkel bestimmt. Dieser ist ein Maß für die Verzerrung eines Oktaeders in Richtung eines trigonalen Prismas (Θ, N1–M–N2, Abb. 15). Dabei wird die Verdrillung der durch die N-Donoratome aufgespannten Dreiecksflächen betrachtet. Bei einer trigonal prismatische Koordination beträgt der trigonale Verzerrungswinkel 0 °. Die Ecken der Dreiecksflächen liegen aufeinander. Bei einer oktaedrischen Koordination beträgt der Winkel 60 ° (Abb. 15).

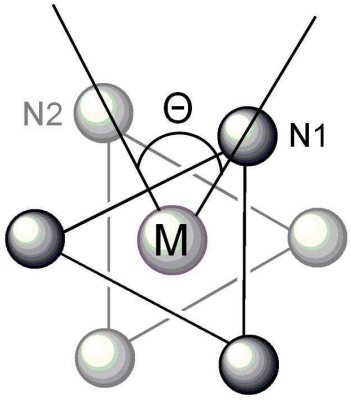
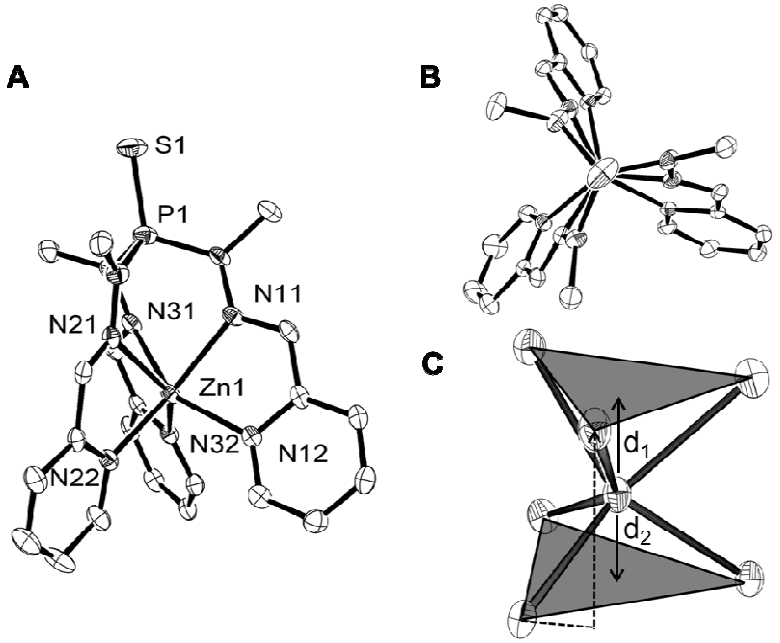


Abb. 15: Definition des trigonalen Verzerrungswinkels (Θ) an einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie (N1 und N2 sind N-Atome des Liganden).

Komplex **5** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$/n. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die Zn–N-Bindungslängen befinden sich mit 2.1–2.2 Å im literaturbekannten Bereich für Zink(II)-Komplexe mit N_6-Koordination.[34, 34A, 35, 35A] Die Bindungen des Zinkions zu den Pyridin-Donoratomen sind

dabei im Durchschnitt signifikant kürzer als die Bindungen zu den Hydrazon-Donoratomen (0.11 Å).

Das Zinkion wird vom Liganden verzerrt trigonal prismatisch koordiniert (Abb. 16A und B). Der Verzerrungswinkel Θ beträgt 18.7 ° (idealer Oktaeder: 60 °) und entspricht einem verzerrten trigonalen Prisma (ideal trigonal prismatische Koordination: 0 °). Neben dem trigonalen Verzerrungswinkel ist auch der N^{hydr}–Zn–N^{py}-Bisswinkel (74–75 °) typisch für eine trigonal prismatische Koordination (idealer Oktaeder: 90 °).



d_1	1.505 Å
d_2	1.083 Å

Abb. 16: Struktur des Komplexkations von **5** (Wasserstoffatome und Gegenionen sind nicht dargestellt, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide); **A)** Seitenansicht; **B)** Ansicht von oben; **C)** Koordinationsgeometrie.

Das Zinkion befindet sich nicht im Zentrum des durch die N-Donoratome aufgespannten trigonalen Prismas, sondern ist um 0.21 Å in Richtung der Pyridinringe abgesenkt (Abb. 16C).

Diese Beobachtung wird auch beim trigonal prismatisch koordinierten Eisenkomplex des sechszähnigen Liganden ('tachim$_3$') gemacht.[36] Hier beträgt die Absenkung in Richtung der Pyridinringe 0.24 Å. Des Weiteren ist bei Verbindung **5** eine kegelstumpfartige Weitung des

trigonalen Prismas festzustellen. Trigonal prismatisch koordinierte Eisen(II)-Komplexe des Liganden Tris(pyrazolylpyridyl)borat zeigen diese Kegelstumpfstruktur ebenfalls.[37]

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Komplex **5** (Standardabweichung in Klammern).

Bindungslänge		Winkel	
Zn1–N11	2.202(5)	N11–Zn1–N12	75.40(20)
Zn1–N12	2.145(5)	N21–Zn1–N22	74.20(20)
Zn1–N21	2.271(5)	N31–Zn1–N32	74.30(20)
Zn1–N22	2.138(5)	N22–Zn1–N11	143.20(20)
Zn1–N31	2.271(5)	N32–Zn1–N21	143.81(19)
Zn1–N32	2.124(5)	N12–Zn1–N31	148.25(19)

Im Folgenden wurden die Liganden **3** und **4** hinsichtlich ihres Koordinationsverhaltens gegenüber Eisensalzen untersucht. Sollten die Eisen(II)-Komplexe in der *High-Spin*-Konfiguration vorliegen, werden Fe–N-Bindungslängen im Bereich von 2.2 Å erwartet.[4] Diese würden im Bereich der hier beobachteten Zn–N-Bindungslängen liegen und es müsste eine trigonal prismatische Koordinationsgeometrie der Eisenkomplexe resultieren. In der Literatur sind bisher nur einige wenige trigonal prismatisch koordinierte Eisen(II)-Komplexe beschrieben.[38, 39]

3.4 Darstellung von $[Fe'(O)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ 6 und $[Fe'(S)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ 7

Die Umsetzung von **3** und **4** mit $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ zu den entsprechenden Eisen(II)-Komplexen $[Fe'(O)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ (**6**) und $[Fe'(S)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ (**7**) erfolgt in Ethanol bei Raumtemperatur. Eine Eintopfreaktion, in der Ligand **3** *in situ* erzeugt wird, wurde wegen der Bildung von Nebenprodukten nicht durchgeführt (Kap. 3. 17. 1). Beide Produkte fallen als roter Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Einkristalle zur röntgenkristallographischen Untersuchung wurden durch isotherme Etherdiffusion in eine Lösung aus Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Verbindung **6** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. In der Elementarzelle befinden sich zwei Komplexkationen, vier Tetrafluoridoborat-Anionen und drei Moleküle Acetonitril. Eines der Kationen liegt in der Δ-(Drehung im Uhrzeigersinn, Rechtsschraube) und das andere in der Λ- (Drehung gegen den Uhrzeigersinn, Linksschraube) Konformation vor (Abb. 17). Die Fe–N-Bindungslängen liegen im Mittel mit 1.95 Å im Bereich für *Low-Spin*-Eisen(II)-Komplexe.[4] Die N^{hydr}–Fe–N^{py}-Bisswinkel liegen im Bereich eines verzerrten Oktaeders (79–81 °). Der trigonale Verzerrungswinkel beträgt Θ = 43.2 °

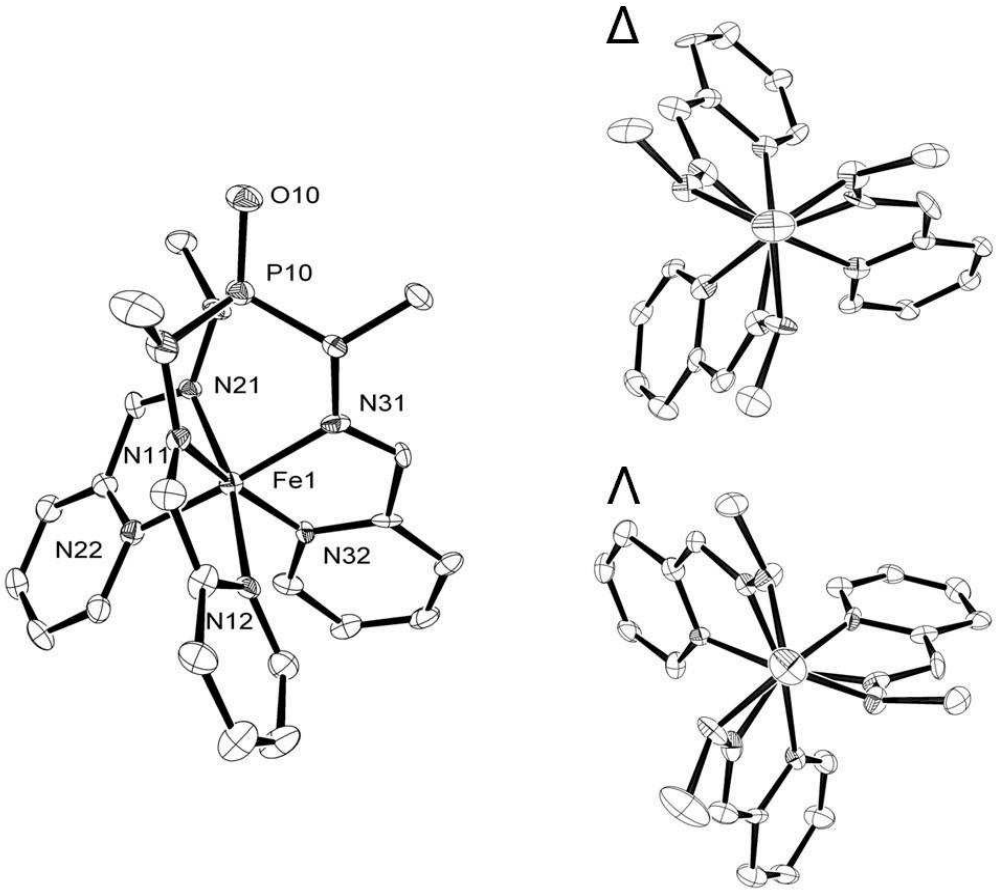


Abb. 17: Struktur des Komplexdikations von Verbindung **6** (50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide; Wasserstoffatome und Gegenionen sind nicht dargestellt).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Komplex **6** (Standardabweichung in Klammern).

Bindungslänge		Winkel	
Fe1–N11	1.930(9)	N11–Fe1–N12	80.6(3)
Fe1–N12	1.982(8)	N21–Fe1–N22	79.5(3)
Fe1–N21	1.945(7)	N31–Fe1–N32	81.0(3)
Fe1–N22	1.974(8)	N31–Fe1–N22	167.2(3)
Fe1–N31	1.921(8)	N11–Fe1–N32	164.4(3)
Fe1–N32	1.959(8)	N21–Fe–N12	167.4(3)

Verbindung **7** kristallisiert in der gleichen Raumgruppe wie Verbindung **6** (orthorhombisch, $P2_12_12_1$, Abb. 18). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst und befinden sich in der gleichen Größenordnung wie in Verbindung **6** beobachtet. Die Fe–N-Bindungslängen entsprechen ebenfalls dem typischen Bereich für *Low-Spin*-Eisen(II)-Verbindungen.[4] Die Bindungswinkel sowie der trigonale Verzerrungswinkel (Θ = 43.5 °) bestätigen auch hier eine oktaedrische Koordination. Bei beiden Verbindungen (**6** und **7**) sind die Fe–N^{py}-Bindungen (Fe–N12, Fe–N22, Fe–N32) etwas länger als die Fe–N^{hyd}-Bindungen (Fe–N11, Fe–N21, Fe–N31).

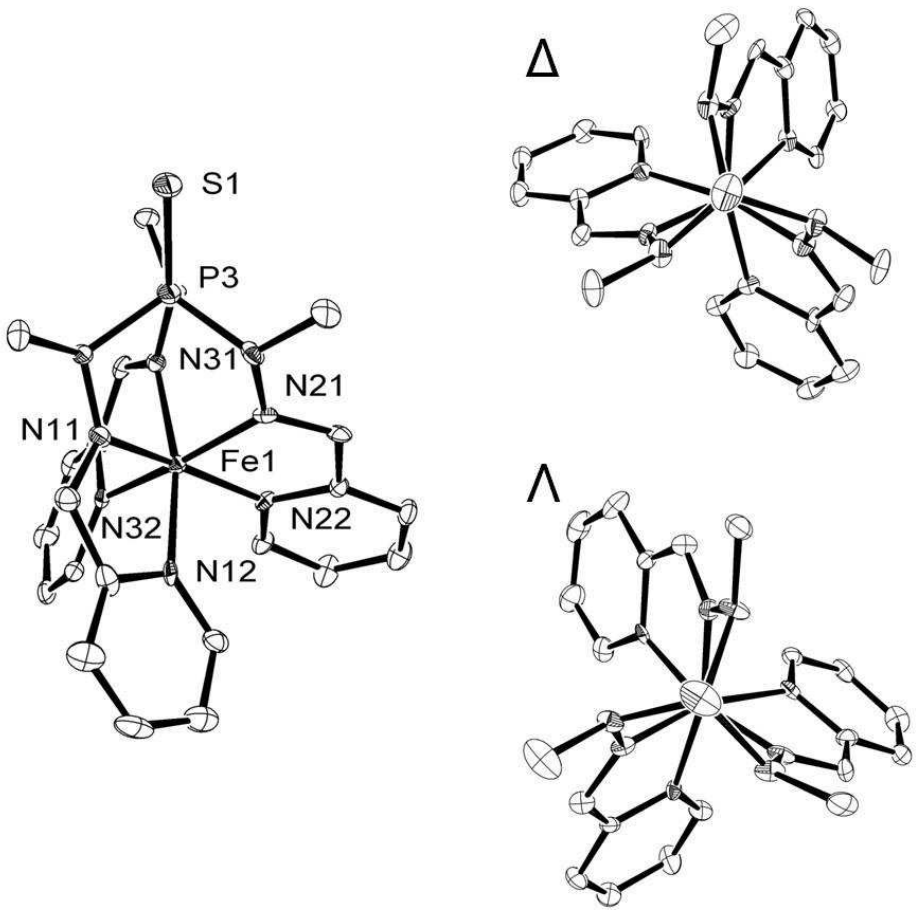


Abb. 18: Struktur des Komplexdikations von **7** (50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide; Wasserstoffatome und Gegenionen sind nicht dargestellt).

Vergleicht man die im Festkörper beobachtete Koordinationsgeometrie von Verbindung **7** mit der des entsprechenden Zinkkomplexes **5**, so ergeben sich markante Unterschiede (**7**: verzerrt oktaedrische Koordination, **5**: trigonal prismatische Koordination).

Unter der Annahme, dass für die Koordinationsgeometrie lediglich die Metall-Donoratom-Bindungslängen relevant sind und elektronische Effekte vernachlässigt werden können, ist der Zinkkomplex ein gutes Modell für den *High-Spin*-Zustand von Verbindung **7**.[32, 33] Dadurch wird impliziert, dass beim Übergang vom *Low-Spin*- in den *High-Spin*-Zustand wegen der Änderung der Bindungslängen auch eine Änderung der Koordinationsgeometrie stattfindet. Ligand **3** erlaubt demnach einen Wechsel der Koordinationsgeometrie in Abhängigkeit der Metall-Donoratom-Bindungslängen. Die Konsequenzen daraus werden in Kapitel 3.14.5 eingehend diskutiert.

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Komplex **7** (Standardabweichung in Klammern).

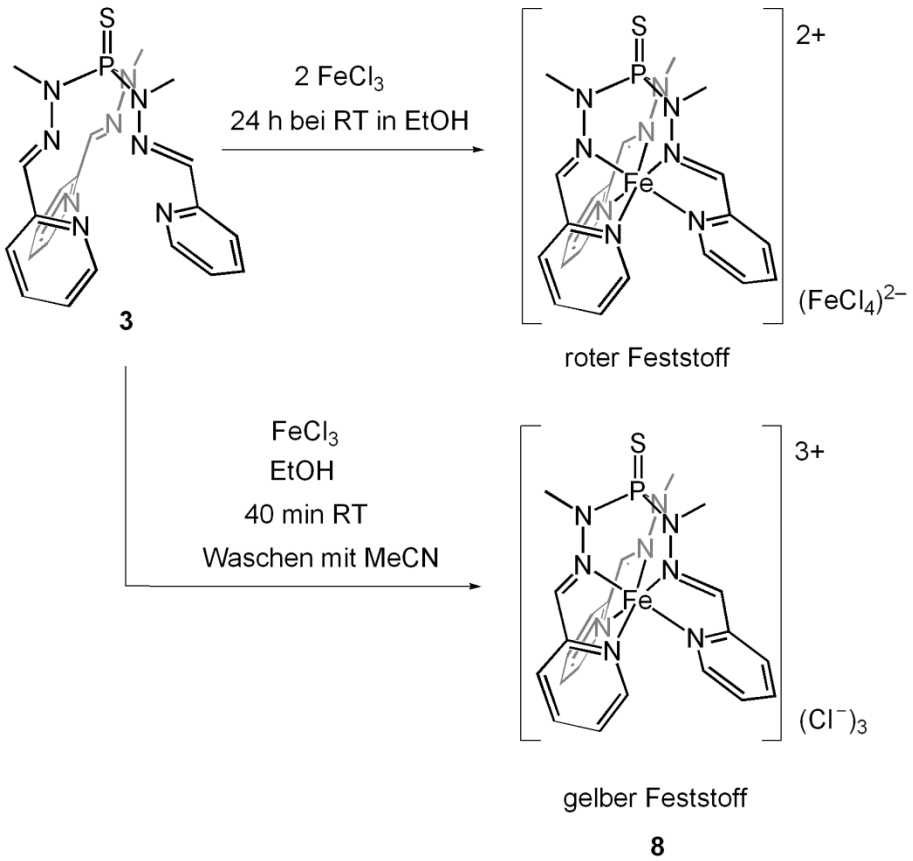
Bindungslänge		Winkel	
Fe1–N31	1.941(5)	N21–Fe1–N22	81.10(14)
Fe1–N32	1.967(5)	N11–Fe1–N12	80.22(13)
Fe1–N11	1.931(6)	N31–Fe1–N32	80.80(14)
Fe1–N12	1.988(5)	N12–Fe1–N31	167.2(2)
Fe1–N21	1.900(5)	N11–Fe1–N22	167.9(2)
Fe1–N22	2.007(5)	N21–Fe1–N32	163.9(2)

Die beim analogen Zinkkomplex (**5**) beobachtete Absenkung des Zentralions hin zu den Pyridinringen wird in beiden Verbindungen (**6** und **7**) nicht beobachtet. Das Eisenzentrum befindet sich zentral zwischen den beiden durch die N-Donoratome aufgespannten Dreiecksflächen. Aufgrund der verzerrt oktaedrischen Koordination kommt es im Gegensatz zur prismatischen Koordination zu einer schraubenartigen Verdrillung des Liganden. Die gebildeten Eisen(II)-Komplexe sind, wie bereits beschrieben, chiral und kristallisieren als Racemat.

3.5 Darstellung von [Fe'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](Cl)$_3$ 8

Wird Ligand **3** mit zwei Äquivalenten $FeCl_3$ in Ethanol bei Raumtemperatur umgesetzt, kommt es nach Zugabe des Eisen(III)-Salzes zu einem Farbwechsel von farblos nach gelb-orange. Nach wenigen Minuten verfärbt sich die Suspension nach rot. Kristalle zur röntgenkristallographischen Untersuchung des entstandenen Produktes wurden durch isotherme Etherdiffusion in eine Lösung der Verbindung in Acetonitril bei 3 °C erhalten. Das Produkt kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die isolierte Verbindung konnte als Eisen(II)-*Low*-*Spin*-Komplex des Liganden **3** identifiziert werden, als Gegenion fungiert ein Tetrachloridoferrat-Anion. Die Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen denen von Verbindung **7**. Der Flack-Parameter (0.003 (17)) zeigt, dass die erhaltenen Kristalle enantiomerenrein vorliegen.[40]

Das heißt, die Kristalle liegen entweder in der Δ- oder der Λ-Form vor. Sollte sich in Zukunft zeigen, dass die Kristalle beider Enantiomere auch optisch (Betrachtung durch ein Mikroskop) unterscheidbar sind, so könnten beide Isomere voneinander getrennt werden.



Schema 3: Reaktivität von **3** mit Eisen(III)-chlorid in Abhängigkeit von der Reaktionszeit und der Menge des eingesetzten Eisen(III)-chlorids.

Wird Ligand **3** hingegen äquimolar mit $FeCl_3$ in Ethanol umgesetzt, so wird auch hier nach wenigen Minuten eine zunehmende Rotfärbung der anfänglich gelb-orangen Suspension beobachtet. Wird der rote Feststoff filtriert und mit Acetonitril so lange gewaschen, bis die Waschlösung hellgelb ist, kann auf diese Weise der gebildete Eisen(II)-Komplex abgetrennt werden. Der isolierte gelbe Rückstand wurde elementaranalysenrein als Eisen(III)-Komplex **8** identifiziert (Ausbeute 75 mg, 60 %).

Der Eisen(III)-Komplex **8** wird in allen bisher verwendeten Lösemitteln (Ethanol, Methanol, Acetonitril, 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-2-propanol) innerhalb kurzer Zeit zum entsprechenden Eisen(II)-Komplex reduziert (Farbwechsel der Lösung von gelb nach rot).

Aufgrund der beobachteten Instabilität in Lösung wurden Eisen(III)-Komplexe von Ligand **3** im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Im Folgenden werden die ^{1}H-NMR-

Spektren der deutlich stabileren Eisen(II)-Komplexe ([Fe'(O)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF$_4$)$_2$ **6** und [Fe'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF$_4$)$_2$ **7**) diskutiert.

3.6 Temperaturabhängiges Verhalten von 6 und 7 in Lösung

Ein Vergleich der in [D$_3$]MeCN bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren ist in Abbildung 19 dargestellt. Die Resonanzen von Verbindung **6** zeigen im Vergleich zu denen von Verbindung **7** eine deutlich größere Linienbreite. Einzig davon ausgenommen scheinen die Resonanzen der Methylgruppen an den Hydrazonfunktionen bei $\delta = 3.3$ ppm (Abb. 19A) bzw. $\delta = 3.5$ ppm (Abb. 19B) zu sein.

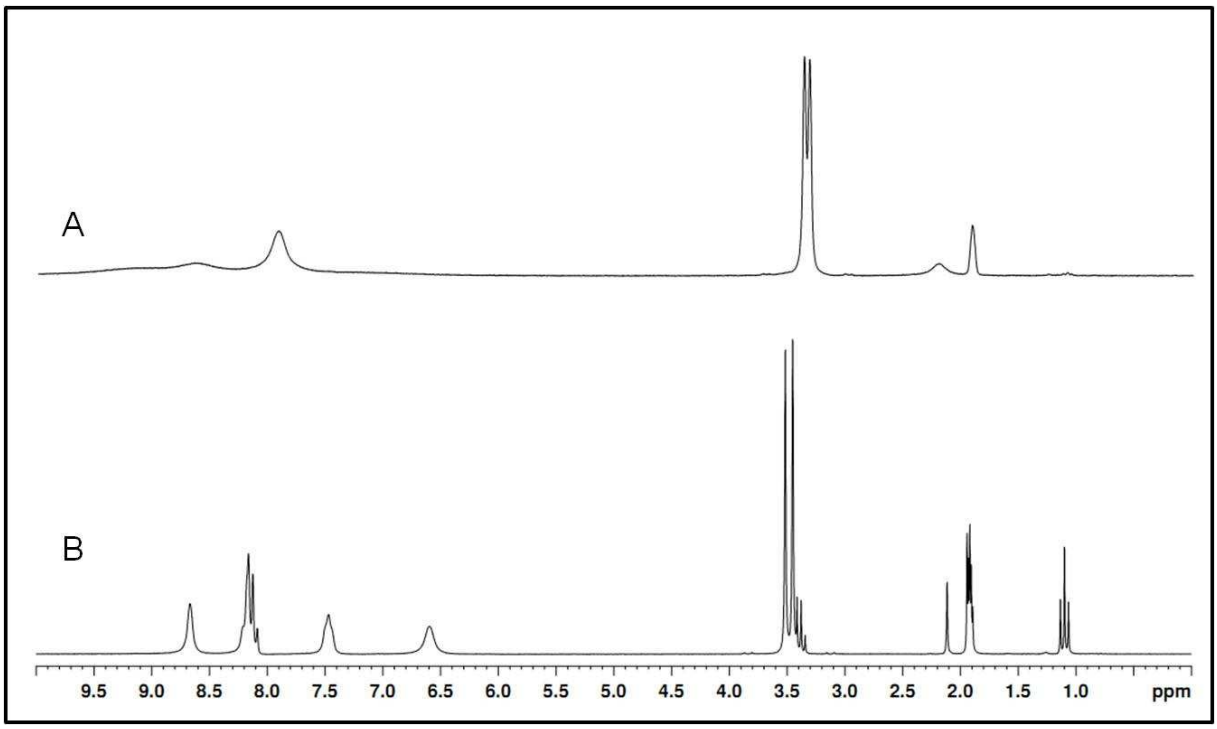


Abb. 19: ^{1}H-NMR-Spektren (200 MHz, [D$_3$]MeCN, RT) von **A)** [Fe'(O)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF$_4$)$_2$ **6**; **B)** [Fe'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF$_4$)$_2$ **7**.

Wird Verbindung **6** in Methanol auf 36 °C erwärmt, wird im Vergleich zum Spektrum bei Raumtemperatur eine zunehmende Verbreiterung der Resonanzen beobachtet. Beim Abkühlen ist der gegenteilige Effekt, die Abnahme der Linienbreite, zu beobachten (Abb. 20). Bei einer Temperatur von –42 °C wird ein Spektrum mit Resonanzen geringer Linienbreite erhalten, in dem die eindeutige Zuordnung aller Signale möglich ist.

Die Resonanz der Protonen H2 bei $\delta = 8.97$ ppm spaltet in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von ^4J(HH) = 3.19 Hz auf. Die Resonanzen für die Protonen H3 und H4

überlagern zu einem Multiplett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.28$ ppm. Das Signal für die Protonen H5 spaltet zu einem Dublett von Dubletts mit den Kopplungskonstanten von ^3J(HH)= 5.3 Hz (zu den Protonen H6) und ^3J(HH) = 2.08 Hz (zu den Protonen H4) auf. Das Signal der Protonen H6 spaltet zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstante von ^3J(HH) = 5.3 Hz auf (Kopplung zu den Protonen H5).

Das ^{31}P-NMR-Spektrum zeigt bei –35 °C ein Signal geringer Linienbreite (Halbwertsbreite $\Delta = 10$ Hz) mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.8$ ppm. Bei Raumtemperatur ist auch hier ein Signal gleicher chemischer Verschiebung, aber größerer Linienbreite zu beobachten. Im Vergleich zum freien Liganden **4** ((O)P(N^{Me}Npy)$_3$) ist die Resonanz des P-Atoms infolge der Komplexierung um $\Delta\delta = 8.3$ ppm ins hohe Feld verschoben.

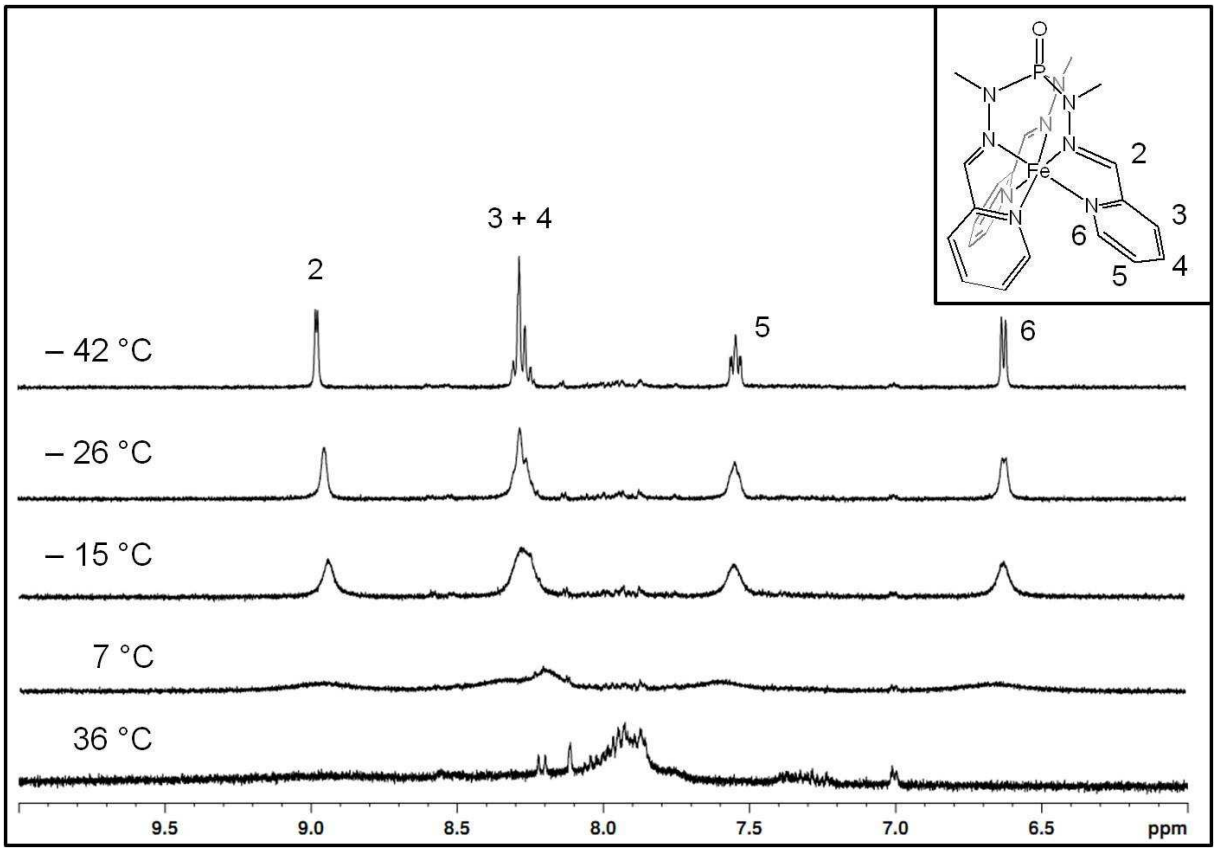


Abb. 20: Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren (400 MHz, [D$_4$]Methanol, –42–36 °C) von Verbindung **6** (Ausschnitt des Aromatenbereiches).

Weniger stark ausgeprägt ist die Zu- (T > RT) bzw. Abnahme (T < RT) der Linienbreite im gemessenen Temperaturbereich bei der mit Schwefel substituierten Verbindung **7** (Abb. 21A). Die Zuordnung der Resonanzen kann den Abbildungen 21B und 21C entnommen werden. Trotz der signifikanten Unterschiede der ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **6** und **7** bei Raumtemperatur sind die Tieftemperaturspektren nahezu identisch. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.53$ ppm ist die Resonanz der Protonen H6 mit Dublett-Multiplizität

zu erkennen. Die Kopplungskonstante beträgt ^3J(HH) = 5.6 Hz und ist durch die Kopplung zu den Protonen H5 zu begründen. Diese Kopplungskonstante entspricht der im analogen Zn-Komplex **5** beobachteten (^3J(HH) = 5.2 Hz). Aufgrund der Überlagerung der Signale der Protonen H3 und H4 können auch hier nicht ohne weiteres Kopplungskonstanten bestimmt werden. Die Protonen der Methylgruppen an den Hydrazon-Einheiten zeigen ein Signal bei δ = 3.47 ppm und spalten aufgrund der Kopplung mit dem Phosphoratom zu einem Dublett auf (^3J(HP) = 12.8 Hz). Die Kopplungskonstante ist damit im Vergleich zum freien Liganden **3** (^3J(HP) = 9.2 Hz) und zum Zn-Komplex **5** (^3J(HP) = 9.9 Hz) deutlich größer. Die chemische Verschiebung dieser Resonanz ist bei allen drei Verbindungen in etwa gleich. Markante Unterschiede werden beim Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren des Zn-Komplexes (trigonal prismatische Koordination) und des Eisen(II)-Komplexes **7** (verzerrt oktaedrische Koordination) im Aromatenbereich beobachtet. In Tabelle 5 sind die chemischen Verschiebungen der Resonanzen zusammengefasst. Der Einfluss der unterschiedlichen Koordinationsgeometrie auf die Kopplungskonstanten wird in Kapitel 3.7 diskutiert.

Tabelle 5: Vergleich der chemischen Verschiebungen im Aromatenbereich der ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **5** und **7**. Die Zuordnung der Protonen entspricht der in den Abbildungen 14 und 20 gezeigten.

Proton	H2	H3	H4	H5	H6
$[Zn(S)P(N^{Me}Npy)_3](ClO_4)_2$ **5**	8.2 ppm	7.8 ppm	8.2 ppm	7.7 ppm	8.1 ppm
$[Fe(S)P(N^{Me}Npy)_3](BF_4)_2$ **7**	8.6 ppm	8.1 ppm	8.1 ppm	7.4 ppm	6.5 ppm

Besonders ausgeprägt ist die unterschiedliche chemische Verschiebung der Protonen H6 (*ortho* zum Pyridinstickstoffatom gebundene Protonen).

Im Folgenden werden die temperaturabhängigen Änderungen in den ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **6** und **7** diskutiert.

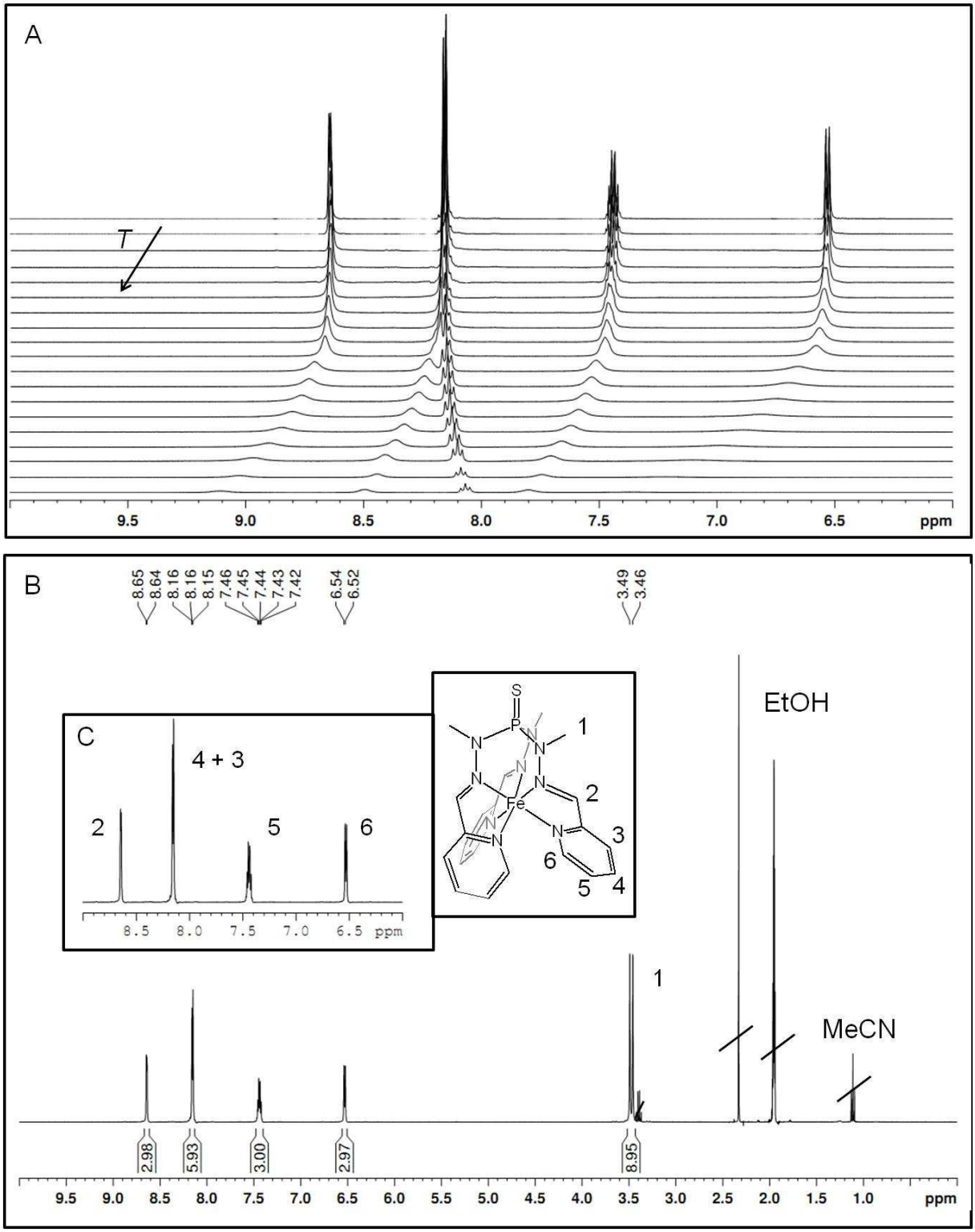


Abb. 21: Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Spektren (400 MHz, [D$_3$]MeCN, –32–72 °C) von Verbindung **7**; **A)** Ausschnitt des Aromatenbereiches (δ = 6-10 ppm) im Temperaturbereich von –32-72 °C; **B)** Spektrum bei –32 °C; **C)** Vergrößerung des Aromatenbereiches von Spektrum B.

Die Änderung der chemischen Verschiebung (δH_i) der Signale im Aromatenbereich des Spektrums (Protonen H2-H6) beider Verbindungen (**6** und **7**) innerhalb des gemessenen

Temperaturbereichs ist in Abbildung 22 dargestellt. Bei allen Resonanzen wird, mit Ausnahme der Resonanz der Protonen H4, eine Entschirmung mit steigender Temperatur beobachtet. Die resultierende Verschiebung ins Tieffeld ist unterschiedlich stark ausgeprägt. Dem entgegen steht eine stärkere Abschirmung der Protonen H4 (*para*-Position zum Pyridinstickstoffatom), wodurch das Signal zu höherem Feld verschoben wird. Unterhalb von 300 K kommt es zu einer Überlagerung der Resonanzen H3 und H4.

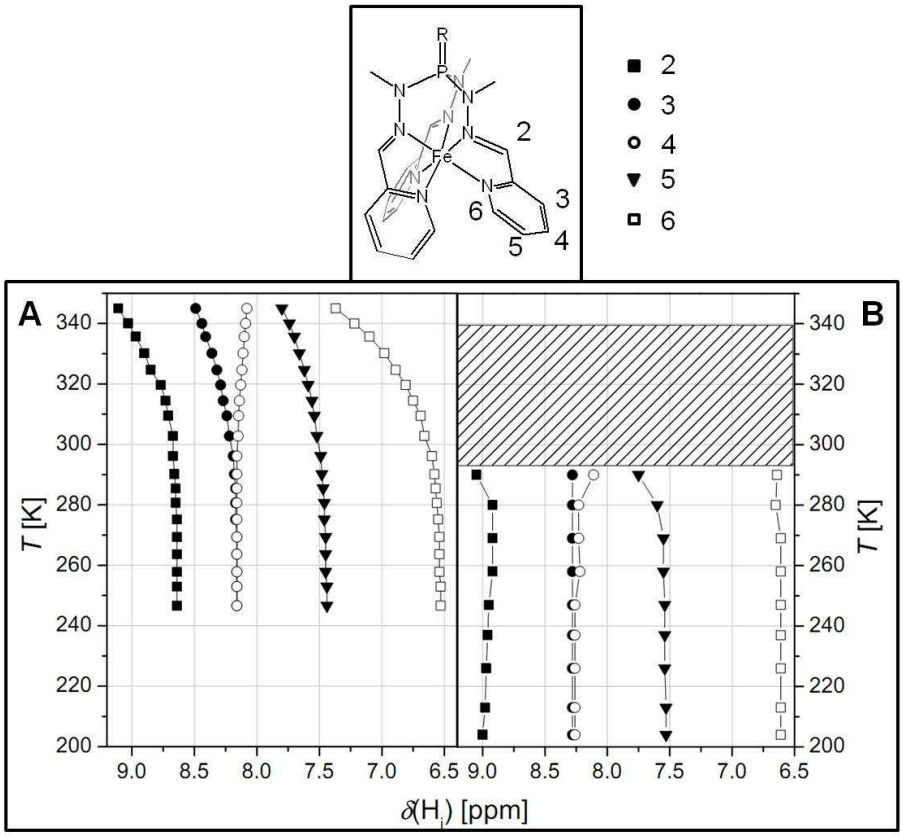


Abb. 22: Änderung der chemischen Verschiebung sämtlicher Resonanzen im Aromatenbereich (δ = 6.5–9.2 ppm) bei verschiedenen Temperaturen (200-340 K); **A)** Verbindung **7** (R = S) in [D_3]MeCN; **B)** Verbindung **6** (R = O) in [D_4]Methanol (markierter Bereich: aufgrund der großen Linienbreite der Resonanzen nicht mehr auswertbarer Temperaturbereich).

Wegen der sprunghaften Linienverbreiterung der Resonanzen im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **6** beim Erwärmen auf Raumtemperatur ist der genaue Verlauf der chemischen Verschiebung nur schwer festzustellen (Abb. 22B). Ein Vergleich mit den Spektren von Verbindung **7** deutet jedoch einen ähnlichen Verlauf an (vergl. Abb. 22A/B).

Um die beschriebenen Änderungen der Linienbreite und der chemischen Verschiebung der Resonanzen bei verschiedenen Temperaturen zu erklären, kommen drei Phänomene in Frage:

- ein Spin-Crossover
- ein Konformationswechsel zwischen der Δ- und der Λ- Form
- teilweise, reversible Dekoordination des Liganden unter Koordination von Lösemittelmolekülen

Im Folgenden wurde überprüft, ob die Beobachtungen schlüssig durch einen dieser drei Vorschläge erklärt werden können.

3.6.1 1. These: Thermisch induzierter Spin-Crossover in Lösung

Dazu wurden temperaturabhängige UV/Vis-Messungen an Verbindung **7** in MeCN durchgeführt (Abb. 23A, Temperaturbereich: 0–75 °C). Da die beobachteten Effekte sehr klein sind, wurde die Dichteänderung des Lösemittels in Abhängigkeit von der Temperatur berücksichtigt. Dafür wurde für jede gemessene Temperatur ein Korrekturfaktor (Q_T) bestimmt. Dieser Term ist durch die Formel $Q_T = \rho_T/\rho_{RT}$ (ρ_T = Dichte des Lösemittels bei Raumtemperatur, ρ_{RT} = Dichte des Lösemittels bei der Messtemperatur) gegeben. Die benötigten temperaturabhängigen Dichten wurden der *Landolt-Börnstein-Datenbank* entnommen. Anschließend wurde die gemessene Absorption durch den entsprechenden Korrekturterm dividiert. Die Änderung der Dichte von Acetonitril im gemessenen Temperaturbereich ist in Abbildung 23B dargestellt.

Mit steigender Temperatur ist im UV/Vis-Spektrum von **7** in MeCN ein Absorptionsverlust der MLCT-Bande bei $\lambda = 505$ nm ($\varepsilon_{0°C} = 6720\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$, $\varepsilon_{75°C} = 5840\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$) und eine Zunahme der Absorption bei 565 nm ($\varepsilon_{0°C} = 366\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$, $\varepsilon_{75°C} = 550\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$) zu erkennen (Abb. 23C). Daraus resultiert ein isosbestischer Punkt bei $\lambda = 528$ nm. Das beobachtete Verhalten entspricht dem literaturbekannten, temperaturabhängigen Verhalten von Metall-zu-Ligand-CT-Übergängen (*charge-transfer*-Übergänge).[41]

Im Folgenden wurde überprüft, ob der in den UV/Vis-Messungen beobachtete Effekt im Zusammenhang mit den in den ^{1}H-NMR-Spektren beobachteten Effekten steht. Dafür wurden die Ergebnisse beider Messungen miteinander korreliert. Die Auftragung der Absorption bei einer bestimmten Wellenlänge ($\lambda = 505$ nm) über den gesamten Temperaturbereich gegen die reziproke Linienbreite der Resonanz von Proton H6 bei gleicher Temperatur sollte einen

linearen Verlauf zeigen, wenn die beobachteten Effekte beider Methoden zusammenhängen. Abbildung 23D zeigt, dass diese Voraussetzung nicht erfüllt ist. Es ist also davon auszugehen, dass der im UV/Vis-Spektrum beobachtete Verlauf allein auf die Temperaturabhängigkeit der MLCT-Bande zurückzuführen ist und in keinem Zusammenhang mit den im ^{1}H-NMR-Spektrum beobachteten Effekten steht.

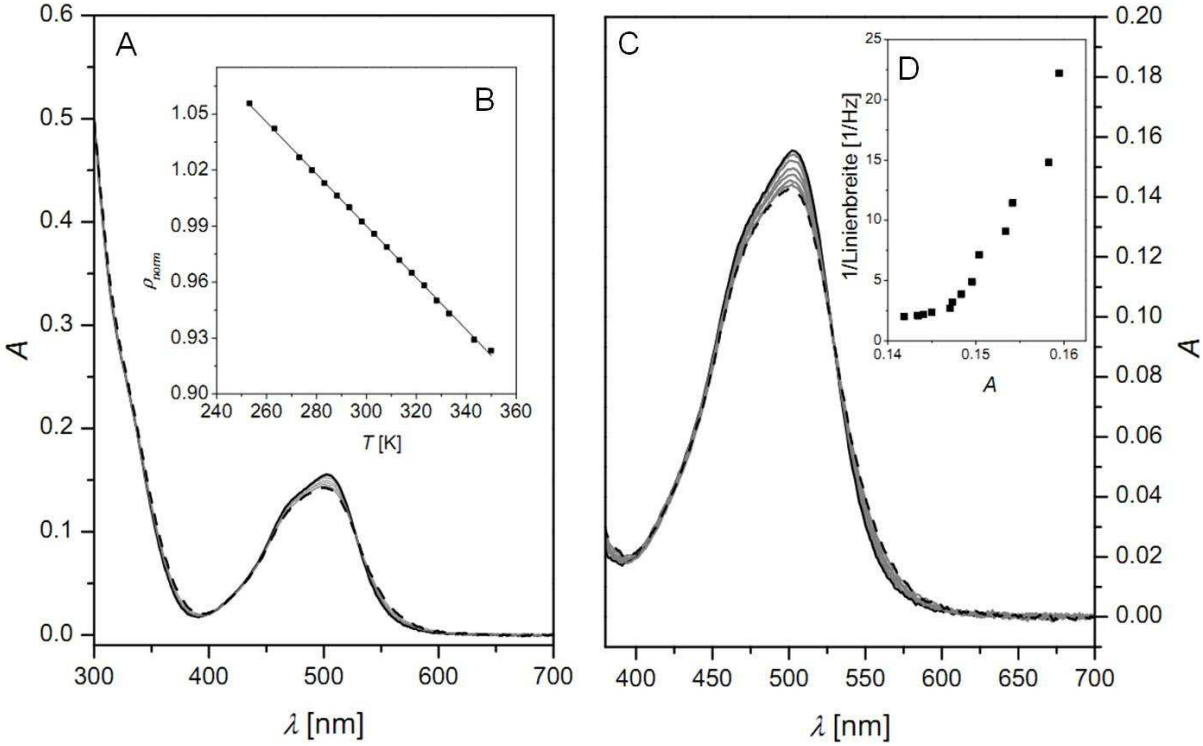


Abb. 23: Temperaturabhängige UV/Vis-Messung von **7** in MeCN (0–75°C); **A)** Spektren über den gesamten gemessenen Spektralbereich unter Berücksichtigung der Dichteänderung des Lösemittels; **B)** Auftragung der berechneten Korrekturfaktoren für Acetonitril gegen die Temperatur; **C)** Ausschnittvergrößerung von A; **D)** Auftragung der Absorption ($\lambda = 505$ nm) bei verschiedenen Temperaturen gegen die reziproke Linienbreite von Proton H6 (HT-^{1}H-NMR-Messungen) bei jeweils derselben Temperaturen.

Um zu untersuchen, ob dieses Ergebnis auf andere Lösemittel übertragbar ist, wurden temperaturabhängige UV/Vis- und ^{1}H-NMR-Messungen in DMF durchgeführt.

Die temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren von Verbindung **7** ([D_7]DMF) sind in Abbildung 24 dargestellt. Bereits bei Raumtemperatur ist zu erkennen, dass die Linienbreite der Resonanzen sehr groß ist (Vergleich Abb. 21A). Die Messungen wurden nach der *Evans*-Methode durchgeführt.[42] Damit ist es möglich, den hier eventuell auftretenden paramagnetischen Anteil in der Lösung zu bestimmen. Das Messprinzip dieser Methode beruht auf der Tatsache, dass im NMR-Spektrometer die Änderung der chemischen

Verschiebung von inerten Referenzsubstanzen durch paramagnetische Substanzen in der Probe, direkt proportional zur magnetischen Suszeptibilität der Substanz ist. Als Standard wurde hier das Lösemittel ([D_7]DMF) verwendet. Sollte sich der paramagnetische Anteil in der Lösung erhöhen, würde sich das durch eine chemische Verschiebung des Lösemittelsignals, in Relation zum Lösemittelsignal in der Referenzkapillare bemerkbar machen. Steigt der paramagnetischen Anteil, kommt es zu einer Verschiebung des DMF-Signals (in der Probenlösung) im Vergleich zum DMF-Signal in der Referenzkapillare.
Wie Abbildung 24 zu entnehmen ist, wird keine signifikante Verschiebung des DMF-Signals beobachtet. Auch bei den DMF-Signalen im aliphatischen Bereich des Spektrums wird keine Änderung festgestellt (Hier nicht dargestellt). Die beobachteten Verschiebungen im ^{1}H-NMR-Spektrum lassen sich demnach nicht durch einen Spin-Crossover erklären.

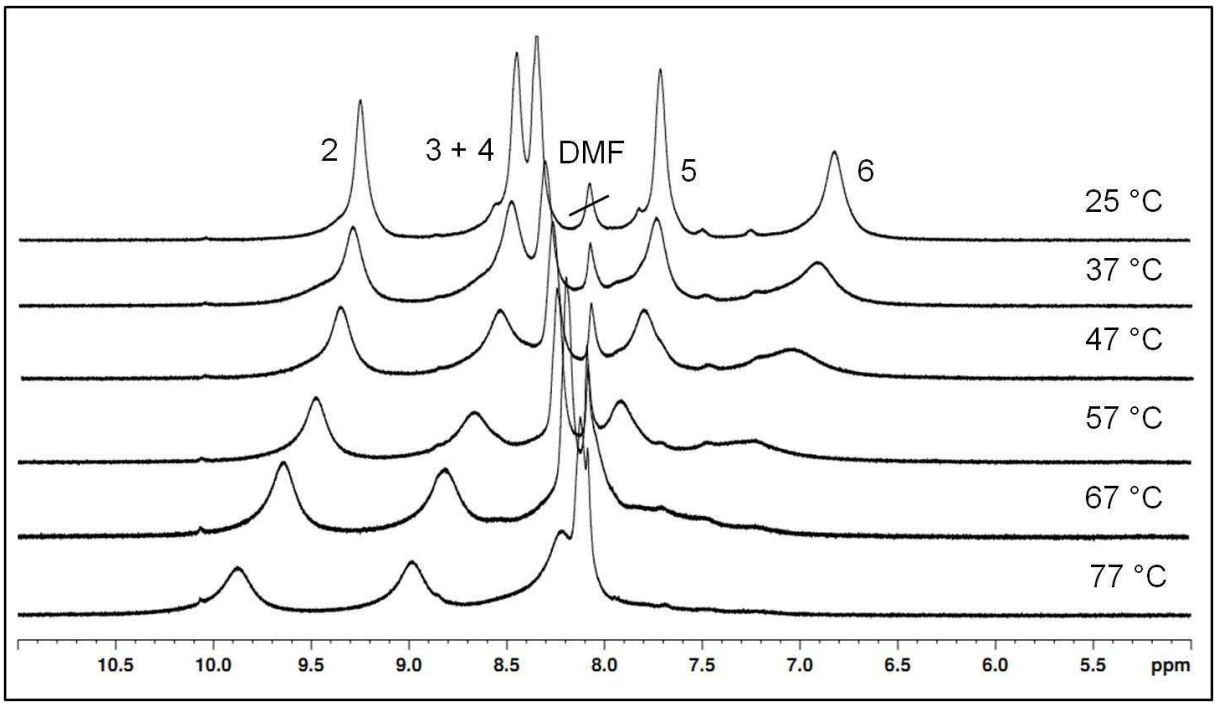


Abb. 24: HT-^{1}H-NMR-Spektren (400 MHz, [D_7]DMF) von Verbindung **7**. Die Zuordnung entspricht der in Abbildung 25 gezeigten.

Die Änderung der chemischen Verschiebung der Resonanzen im Aromatenbereich des Spektrums bei Änderung der Temperatur im Lösemittel DMF (Abb. 25) ist vergleichbar mit der in Acetonitril beobachteten (Abb. 22A) und ein Indiz dafür, dass in beiden Lösemitteln die gleiche Ursache wirkt.

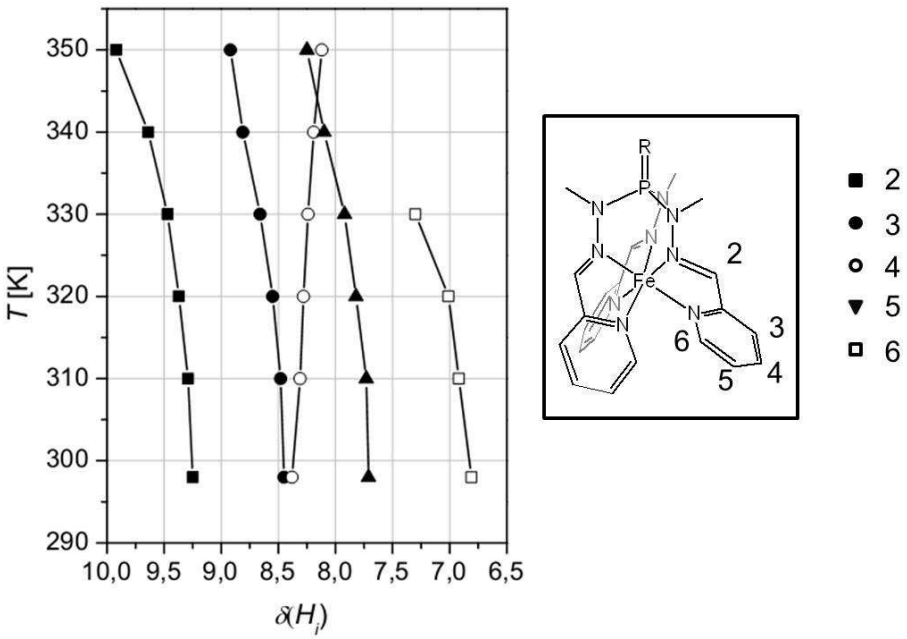


Abb. 25: Änderung der chemischen Verschiebung sämtlicher Resonanzen im Aromatenbereich des Spektrums (δ = 6.5–10 ppm) bei verschiedenen Temperaturen (298–350 K) von Verbindung **7** (R = S) in [D_7]DMF. Wegen der großen Linienbreite konnte die chemische Verschiebung von Proton H6 nur bis 330 K bestimmt werden.

Die Resultate der temperaturabhängigen UV/Vis-Messung von **7** in DMF sind in Abbildung 26 dargestellt. Über den gesamten Temperaturbereich (22–80 °C) werden die bereits für die Messungen in Acetonitril diskutierten Effekte beobachtet (Vergleich Abb. 23A/C). Verbindung **7** verhält sich also in beiden Lösemitteln ähnlich. Weder durch ^{1}H-NMR- noch durch UV/Vis-Spektroskopie wurden Unterschiede festgestellt.

Neben den UV/Vis-Messungen in MeCN und DMF wurde das Verhalten von Verbindung **7** in einem dritten Lösemittel untersucht. Dabei wurde mit Isobutanol ein protisches Lösemittel gewählt (Abb. 27A). Zwischen Raumtemperatur und 50 °C wurden keine Änderungen im UV/Vis-Spektrum beobachtet. Oberhalb von 50 °C wird die stetige Abnahme der Absorption bei λ = 505 nm (MLCT-Bande) beobachtet. Des Weiteren ist eine hypsochrome Verschiebung der Absorptionsbande um 35 nm zu beobachten.

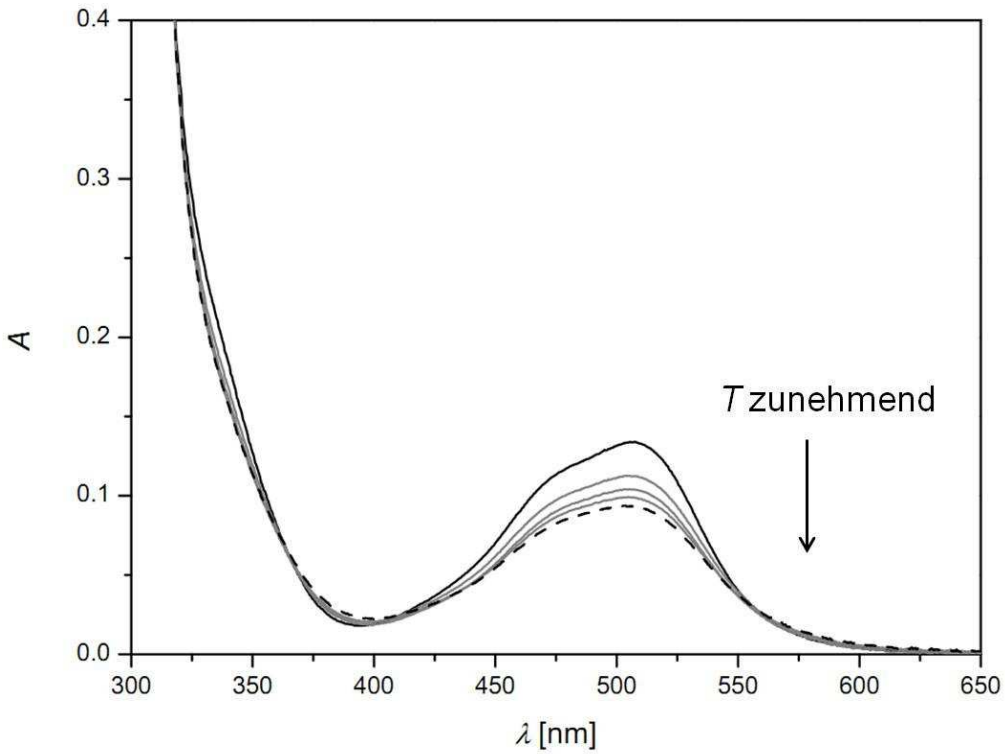


Abb. 26: HT-UV/Vis-Spektren von Verbindung **7** in DMF, ohne Berücksichtigung der Dichteänderung des Lösemittels (schwarze Linie: 22 °C; gestrichelte Linie: 80 °C).

Sollten diese Effekte auf einen ggf. auch nur partiellen Spin-Crossover zurückzuführen sein, so müssen sie reversibel sein. Abbildung 27B zeigt die UV/Vis-Spektren während der Abkühlung der Lösung von 85 °C auf 50 °C. Es wird ein mäßiger Anstieg der Absorption bei $\lambda = 470$ nm beobachtet. Das UV/Vis-Spektrum bei 50 °C ist jedoch nicht mit dem Ausgangsspektrum identisch (Abb. 27B). Die Absorption ist deutlich geringer und es wird immer noch eine hypsochrome Verschiebung der Bande beobachtet. Die Verschiebung des MLCT-Übergangs deutet auf die Bildung einer neuen Verbindung hin.

Ein reversibles Phänomen, wie das des Spin-Crossovers kann damit ausgeschlossen werden. Vielmehr deuten die Spektren auf die irreversible Dissoziation von Verbindung **7** bei Temperaturen oberhalb von 50 °C hin. Um das Zersetzungsprodukt zu identifizieren wurden nach den UV/Vis-Messungen MS-Spektren (LC-MS und Direktinfusion) aufgenommen. In beiden Massenspektren wurden die in Abbildung 28 dargestellten Zerfallsprodukte als Hauptsignale identifiziert.

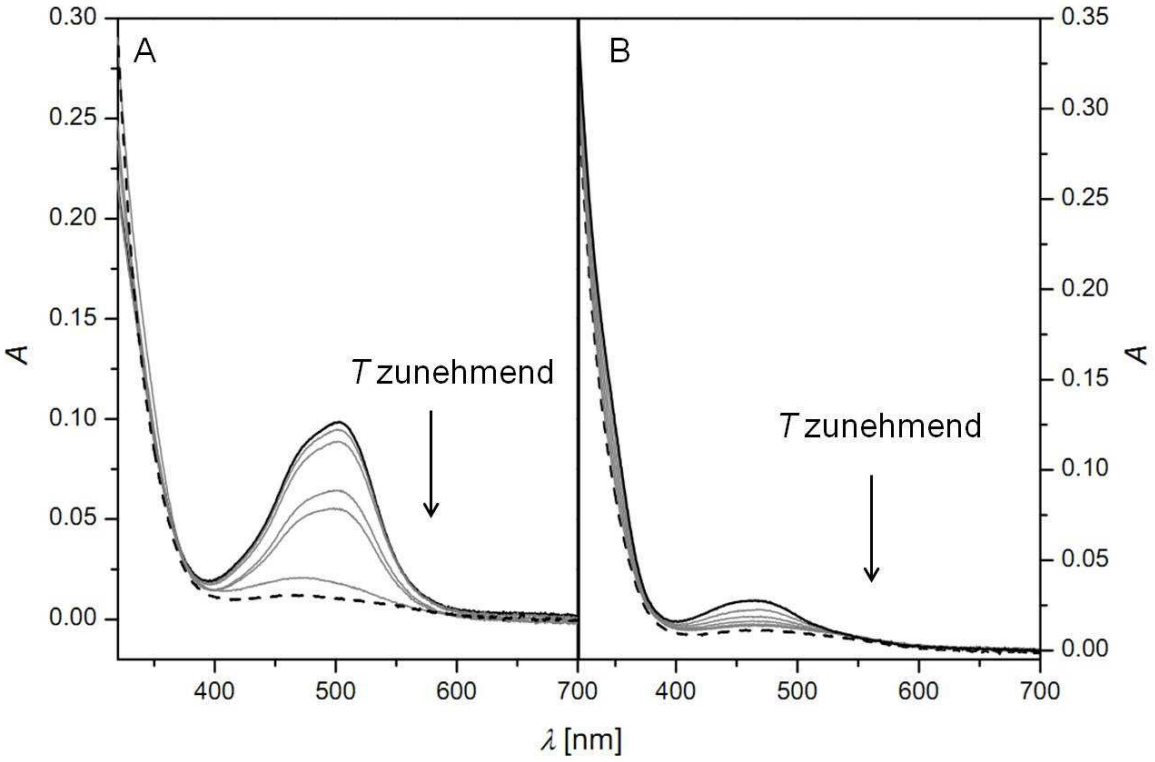


Abb. 27: HT-UV/Vis-Messungen von **7** im Temperaturbereich von 50–85 °C in Isobutanol; **A)** 50 °C (gebrochene schwarze Line) bis 85 °C (schwarze Linie); **B)** Spektren aufgenommen während des Abkühlens von 85 °C (schwarze Linie) auf 50 °C (gebrochene schwarze Linie).

Dabei greift Isobutanol bzw. das entsprechende Alkoholat bei Erhitzen nukleophil das Phosphoratom an und bewirkt damit die Abspaltung von 2-Methyl-1-((pyridin-2-yl)methylen)hydrazin (Abb. 28). Andere Zerfallsprodukte wie zum Beispiel die Abspaltung von 2 Äquivalenten 2-Methyl-1-((pyridin-2-yl)methylen)hydrazin wurde bei den massenspektrometrischen Messungen nicht beobachtet. Eine Eisenverbindung, welche die Farbigkeit der Lösung erklären würde, wurde ebenfalls nicht gefunden. Wird Verbindung **7** in Isobutanol gelöst und ohne zu erhitzen direkt mittels ESI-MS untersucht, so sind diese Zerfallsprodukte nicht zu beobachten.

Sollte die beobachtete thermische Reaktion in protischen Lösemitteln selektiv einen „Arm“ des Liganden abspalten, so könnten auf diesem Weg asymmetrische Liganden synthetisiert werden. Die in den UV/Vis-Spektren beobachtete selektive Dissoziation von Verbindung **7** konnte bisher jedoch nicht im Synthesemaßstab reproduziert werden. Es kam in allen Versuchen zur Bildung nicht identifizierbarer Zersetzungsprodukte. Es ist davon auszugehen, dass die beschriebene Dissoziation in allen alkoholischen Lösemitteln bei ähnlichen Temperaturen einsetzt.

Auch bei Verbindung **6** gibt es Indizien für eine derartige Reaktivität gegenüber alkoholischen Lösemitteln. So ist in den ^{1}H-NMR-Spektren (Abb. 20) bei 36 °C in [D_4]-Methanol bereits das Auftreten zusätzlicher Resonanzen im Aromatenbereich zu beobachten.

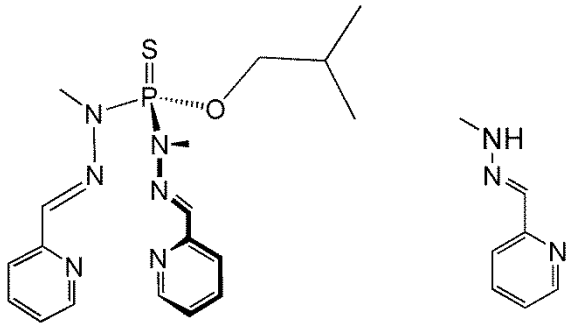


Abb. 28: Zerfallsprodukte von Verbindung **7** bei Temperaturen oberhalb von 50 °C in Isobutanol, nachgewiesen durch Massenspektrometrie.

Zusammengefasst sprechen die gezeigten Daten für Verbindung **7** in Acetonitril, DMF und Isobutanol gegen einen thermisch induzierten Spin-Crossover. Die beobachteten Linienverbreiterungen und Verschiebungen in den temperaturabhängigen ^{1}H-NMR-Spektren sind also nicht durch einen Spin-Crossover erklärbar. Bei hohen Temperaturen könnte alternativ zum Spin-Crossover eine reversible Dekoordination des Liganden stattfinden.

3.6.2 2. These: Reversible Dekoordination des Liganden unter Koordination von Lösemittelmolekülen

Bei einer teilweisen Dekoordination des Liganden sollte sich das ^{1}H-NMR-Spektrum bei hohen Temperaturen –in Bezug auf die chemische Verschiebung der Resonanzen– in Richtung des freien Liganden ändern. Die beobachteten chemischen Verschiebungen zeigen nicht den erwarteten Verlauf. Es würde eine Hochfeldverschiebung aller Signale mit Ausnahme von H6 erwartet werden. Dieses sollte eine starke Tieffeldverschiebung erfahren (Vergl. Abb. 12A mit Abb. 22A und 25).

Auch die temperaturabhängigen UV/Vis-Spektren zeigen keine Anzeichen für eine reversible Dekoordination des Liganden. Hier sollte eine deutliche Verschiebung der MLCT-Bande durch die Koordination des Lösemittels zu beobachten sein. Die reversible Dekoordination des Liganden unter Koordination von Lösemittelmolekülen wird daher ausgeschlossen.

3.6.3 3. These: Konformationswechsel zwischen Δ- und Λ- Form

Eine andere Erklärung für die beobachteten Effekte könnte der Wechsel zwischen der Δ- und der Λ-Form des chiralen Komplexes sein (Abb. 29). Dass solche Konformationsänderungen auf der NMR-Zeitskala bei ähnlichen Komplexen zu einer Linienverbreiterung führen, ist in der Literatur beschrieben (z.B. $[Fe'tamepy_3']^{2+}$ oder $[Fe'tameim_3']^{2+}$).[43, 44] In diesen beiden Verbindungen gibt es diastereotope Protonen, die eine Aufklärung des Effektes vereinfachen.

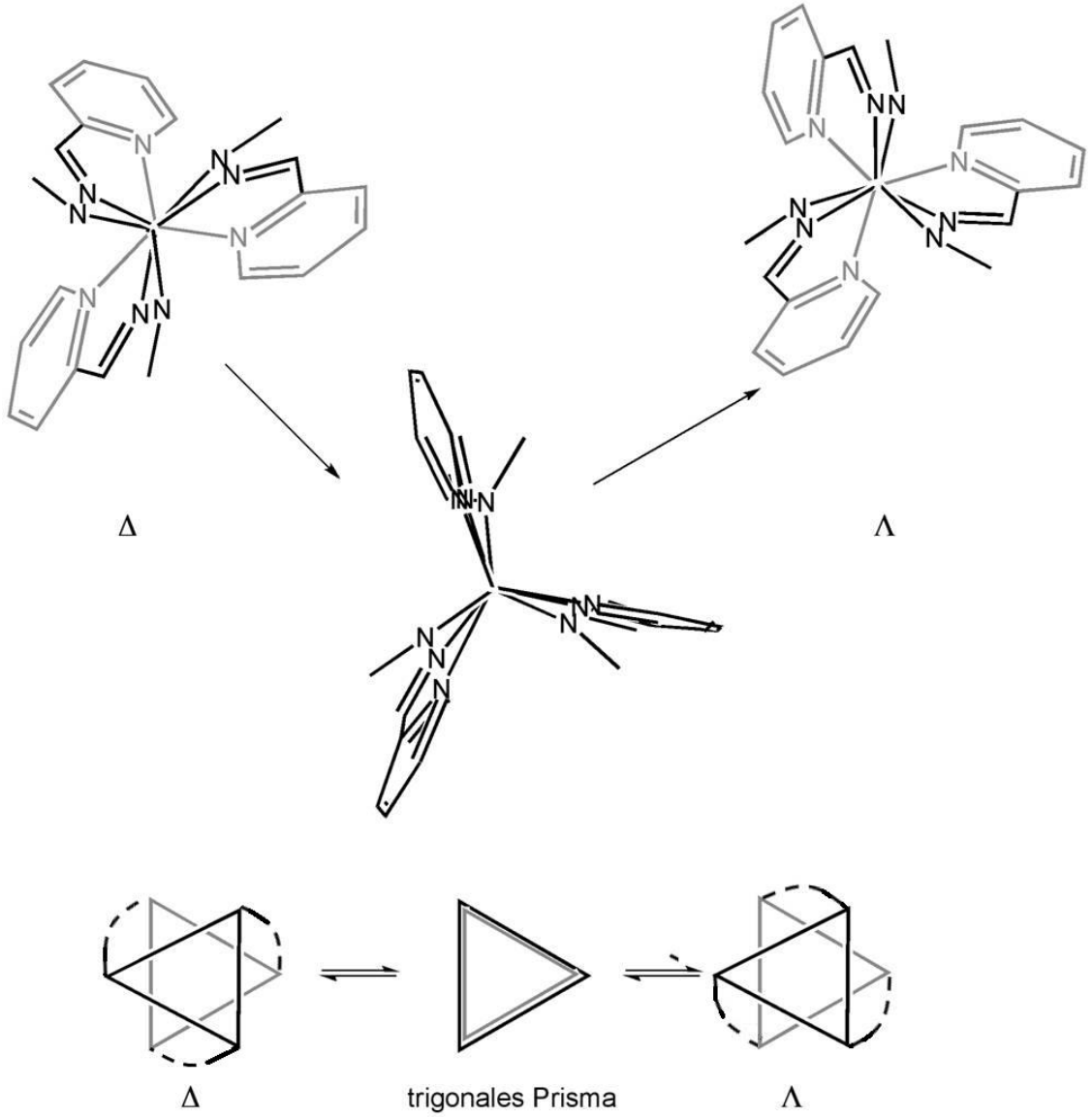


Abb. 29: Schematische Darstellung des Übergangs zwischen der Δ und der Λ Form von Verbindung **6** und **7** nach dem Konzept von Bailar (Fe-, S- bzw.O-Atome nicht dargestellt).[45]

Da weder Verbindung **6** noch Verbindung **7** über diastereotope Protonen verfügen, kann die Enantiomerisierung zwischen Δ- und Λ-Form nicht unmittelbar anhand der ^{1}H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die beobachtete Änderung der Linienbreite in den ^{1}H-NMR-

Spektren bei verschiedenen Temperaturen lässt sich jedoch mit dem Konformationswechsel in Einklang bringen.

Bei tiefen Temperaturen wird das Molekül in der Δ- bzw. der Λ-Form eingefroren. Beide Konformere können nicht unterschieden werden. Es werden Signale geringer Linienbreite beobachtet. Wird die Temperatur erhöht, so wandeln sich beide Konformere reversibel ineinander um. Da diese Umwandlung auf der NMR-Zeitskala relativ langsam stattfindet, resultiert daraus eine Verbreiterung der Signale.

Beim Wechsel von der Δ- in die Λ-Form und zurück muss die Verbindung die Koordinationsgeometrie des trigonalen Prismas durchlaufen. Die dafür nötige Bewegung der „Arme“ des Liganden würde sich besonders auf die Linienbreite der Resonanzen der Protonen an den Pyridinringen auswirken. Die Linienbreite dieser Protonen sollte mit steigender Temperatur stärker zunehmen, als die Linienbreite der am Stickstoff gebundenen Methylgruppen. Abbildung 19 zeigt, dass diese Erwartung erfüllt ist.

Schwieriger ist es, die unterschiedliche chemische Verschiebung bei Änderung der Temperatur zu erklären.

Sind die Temperaturen hoch genug, wird im ^{1}H-NMR-Spektrum der Übergangszustand beider Konformere, in dem das Eisenion vom Liganden trigonal prismatisch koordiniert ist, detektiert. Untersuchungen, ob die Änderung der Koordinationsgeometrie tatsächlich die Verschiebung der Resonanzen zur Folge hat, stehen noch aus. Ein Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **5** (trigonal prismatische Koordination) und **7** (verzerrt oktaedrische Koordination) legt einen solchen Zusammenhang nahe (Tab. 5).

Bei einem Konformationswechsel zwischen Δ- und Λ-Form werden keine Änderungen im UV/Vis-Spektrum erwartet und tatsächlich auch nicht beobachtet (Abb. 23).

Die Beobachtungen in den ^{1}H-NMR-Spektren von Verbindung **6** sollten auch im Sinne des Konformationswechsels erklärbar sein. Warum die Linienbreite bei Raumtemperatur bereits deutlich größer ist als bei Verbindung **7**, bleibt zu klären. Hier könnten unterschiedliche Aktivierungsenergien für den Konformationswechsel entscheidenden Einfluss haben.

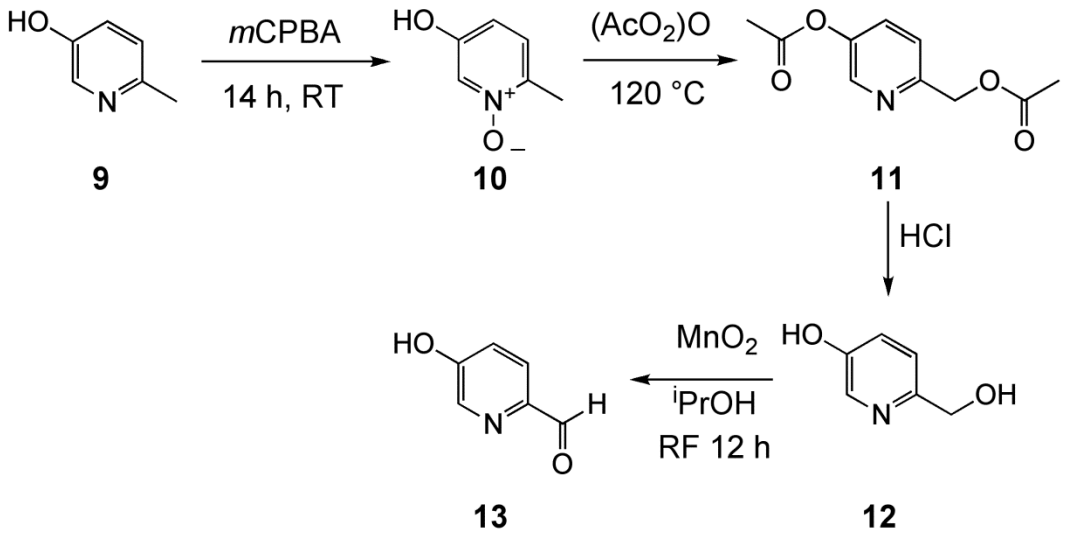
Der Konformationswechsel zwischen Δ- und Λ-Form der chiralen Verbindungen **6** und **7** ist demnach die wahrscheinlichste der drei untersuchten Thesen für die beobachteten temperaturabhängigen Änderungen in den ^{1}H-NMR-Spektren beider Verbindungen.

3.7 Darstellung von 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (13)

Um den Einfluss von Substituenten an den Pyridinringen auf die Eisenkomplexe näher zu untersuchen, wurden die Pyridinringe in 5-Position mit Hydroxylgruppen substituiert. Diese Position am Ring wurde ausgewählt, da das für die Kondensationsreaktion benötigte Edukt (5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**)) gut zugänglich ist. Des Weiteren handelt es sich um die Position am Pyridinring, an die im weiteren Verlauf der Synthese die Distanzstücke mit Ankergruppen geknüpft werden sollen.

Die Synthese geht von 5-Hydroxy-2-methylpyridin (**9**) aus und ist in der Literatur bereits beschrieben (Schema 4).[27] Sie wurde im Rahmen dieser Arbeit in den Aufarbeitungsschritten modifiziert. Im ersten Schritt wird aus 5-Hydroxy-2-methylpyridin (**9**) durch Umsetzung mit Metachlorperbenzoesäure (*m*CPBA) das entsprechende *N*-Oxid (**10**) hergestellt. Die Umsetzung gelingt in guter Ausbeute (70–80 %), das Produkt fällt als gelbes Öl an.

Im *N*-Oxid ist die in *ortho*-Position befindliche Methylgruppe für die folgende Umsetzung mit Essigsäureanhydrid aktiviert. Das Acetylierungsprodukt **11** fällt als braunes Öl an. Das Produkt wird durch Kieselgelfiltration und anschließendes Waschen mit Acetonitril gereinigt (hellgelbes Öl; 60 % Ausbeute).



Schema 4: Darstellung von 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**) ausgehend von 5-Hydroxy-2-methylpyridin (**9**).

Verbindung **11** wird anschließend durch Kochen in Salzsäure (25 %, v/v) hydrolysiert. Das Produkt **12** wird als weißer Feststoff isoliert (60 % Ausbeute).

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **12** (200 MHz, [D$_6$]DMSO, RT) ist in Abbildung 30 dargestellt. Die Resonanzen der Protonen am Pyridingerüst sind mit den Ziffern 3, 5 und 6

gekennzeichnet. Bei $\delta = 4.42$ ppm befindet sich das Dublett der Methylenprotonen H2. Diese Resonanz spaltet aufgrund der Kopplung zum Alkoholproton H1 zu einem Dublett auf. Die Zuordnung der Protonen an den Hydroxylgruppen (H1 und H4) wurde durch D_2O-Austausch bestätigt (Abb. 30).

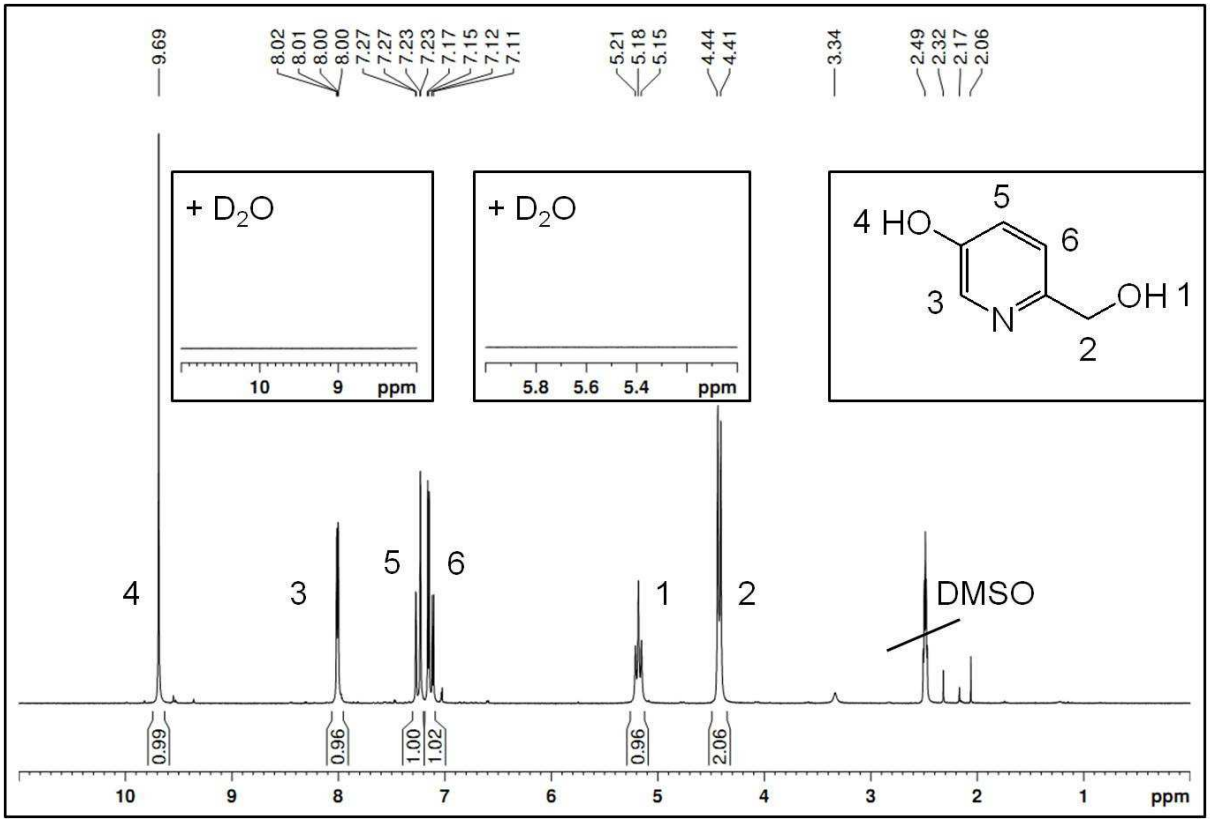


Abb. 30: ^{1}H-NMR-Spektrum (200 MHz, [D_6]DMSO, RT) von **12.**

Im letzten Syntheseschritt wird **12** mit MnO_2 zum entsprechenden 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**) oxidiert. Die Aufarbeitung erfolgt durch Filtration über Kieselgel, um überschüssigen Braunstein abzutrennen.

Drei Äquivalente des isolierten Aldehyds **13** wurden im Folgenden mit **1** oder **2** umgesetzt und der *in situ* erzeugte Ligand mit $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ komplexiert. Die Bildung von Nebenprodukten, wie bei der Synthese von Verbindung **7** wurde hier nicht beobachtet.

3.8 Darstellung von $[Fe'(S)P(N^{Me}NpyOH)_3'](BF_4)_2$ 14 und $[Fe'(O)P(N^{Me}NpyOH)_3'](BF_4)_2$ 15

Die Reaktionsbedingungen wurden im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen (**6** und **7**) nicht verändert (EtOH, RT). In beiden Fällen wird das Produkt als rotes Pulver nach

Filtration und Trocknen am Hochvakuum isoliert. Einkristalle zur röntgenkristallographischen Untersuchung beider Verbindungen wurden durch isotherme Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus **14** bzw. **15** in Acetonitril bei 3 °C erhalten. Die Strukturen der Dikationen (**14** und **15**) sind in Abbildung 31 dargestellt.

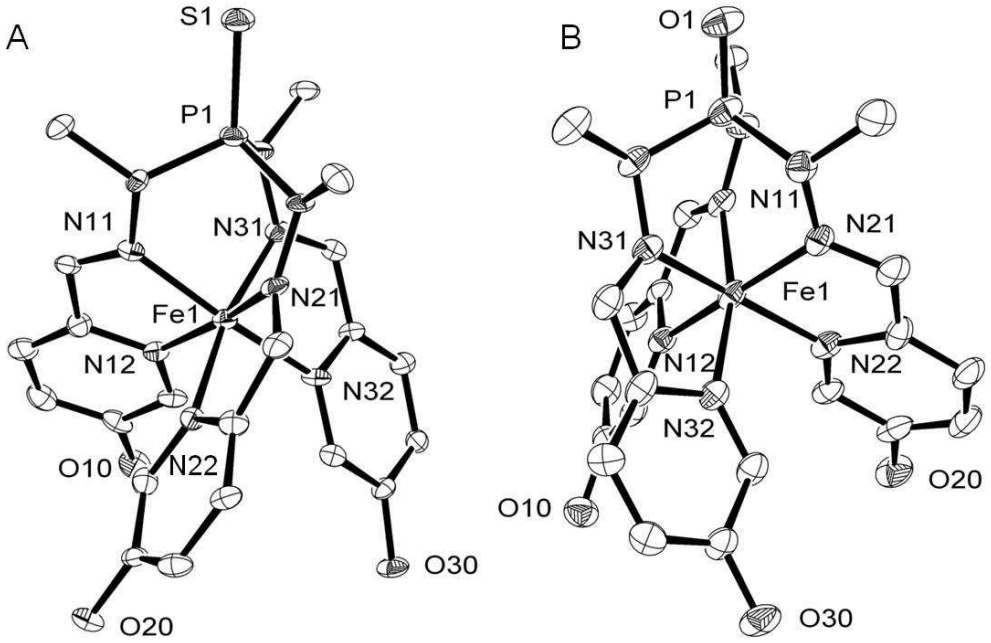


Abb. 31: Strukturen der Komplexdikationen von **A)** Verbindung **14**; **B)** Verbindung **15** (Nur eines der chiralen Molekülkationen ist jeweils dargestellt, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide; Wasserstoffatome, Diethylether, Acetonitril und Gegenionen sind nicht dargestellt).

Beide Verbindungen sind chiral und kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ jeweils als Racemat. Neben den zwei Molekülkationen und den entsprechenden vier Tetrafluoridoborat-Anionen befindet sich in beiden Elementarzellen jeweils ein Molekül Diethylether. Der Vergleich beider Moleküldikationen mit den Strukturen der unsubstituierten Verbindungen (**6** und **7**) zeigt mit Ausnahme der an die Pyridinringe gebundenen Hydroxylgruppen, keine signifikanten Unterschiede. Alle vier Liganden koordinieren das Eisenion jeweils in verzerrt oktaedrischer Geometrie. Die Fe–N-Bindungslängen befinden sich mit durchschnittlich 1.94 Å im Bereich für *Low-Spin*-Eisen(II)-Verbindungen (Tab. 6).[4] Der Bisswinkel liegt mit 80.7 ° (**14**) bzw. 80.9 ° (**15**) im Bereich für eine verzerrt oktaedrische Koordination.

Die ^{1}H-NMR-Spektren beider Komplexe deuten aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und Signalbreite auf die diamagnetischen Eigenschaften der Verbindungen hin. Alle Protonen zeigen chemische Verschiebungen zwischen $\delta = 0$ ppm und $\delta = 9.5$ ppm (Abb. 32A/B).

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für die Komplexe **14** und **15** (Standardabweichung in Klammern).

$[Fe(S)P(N^{Me}NpyOH)_3](BF_4)_2$ **14**		$[Fe(O)P(N^{Me}NpyOH)_3](BF_4)_2$ **15**	
Fe1–N31	1.919(6)	Fe1–N31	1.925(4)
Fe1–N32	1.978(5)	Fe1–N32	1.979(4)
Fe1–N11	1.923(5)	Fe1–N11	1.918(4)
Fe1–N12	1.985(6)	Fe1–N12	1.973(5)
Fe1–N21	1.922(6)	Fe1–N21	1.931(5)
Fe1–N22	1.987(6)	Fe1–N22	1.973(4)
N21–Fe1–N22	81.1(2)	N21–Fe1–N22	81.2(2)
N11–Fe1–N12	80.7(2)	N11–Fe1–N12	80.80(19)
N31–Fe1–N32	80.4(2)	N31–Fe1–N32	80.85(18)

Der Vergleich der ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **14** und **15** (aufgenommen bei Raumtemperatur) mit den entsprechenden ^{1}H-NMR-Spektren der unsubstituierten Verbindungen (**6**: Abb. 20 und **7**: Abb. 21B) zeigt, dass hier die starke Linienverbreiterung bei Raumtemperatur nicht zu beobachten ist.

Es sind zwei Möglichkeiten vorstellbar, wie der +M-Effekt der Hydroxyl-Gruppen den Konformationswechsel der chiralen Moleküle **14** und **15** beeinflusst:

Der Wechsel zwischen Δ- und Λ-Form ist so schnell, dass er auf der NMR-Zeitskala nicht mehr auflösbar ist. In diesem Fall sollte die gemittelte Struktur aus Δ- und Λ-Form (trigonales Prisma) detektiert werden. Die daraus resultierende, veränderte Geometrie sollte Einfluss auf die Kopplungskonstanten haben. Besonders deutlich sollte der Einfluss auf die ^3J(CP)-Kopplung von C-Atom C2 im ^{13}C-NMR-Spektrum sein. Hier kommt es beim Vergleich zwischen trigonal prismatischer und oktaedrischer Koordination zu einer Änderung des C–N–N–P-Diederwinkels. Diese kommt durch die „Entschraubung“ der 2-Methyl-1-((pyridin-2-yl)methylen)hydrazin-Arme des Liganden beim Wechsel in die trigonal prismatische Koordination zustande (Planarisierung der Einheit C2–N–N–P). Sollte also bei den

Verbindungen **14** und **15** der Übergangszustand zwischen der Δ- und der Λ-Form detektiert werden, so sollte sich die ^3J(CP)-Kopplung der C-Atome C2 im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen deutlich unterscheiden. Der Vergleich zwischen Verbindungen **7** (unsubstituiert) und **14** (OH-substituiert) zeigt, dass es keine Unterschiede bei der entsprechenden Kopplungskonstante gibt. Diese beträgt bei beiden Verbindungen 8 Hz. Ein Vergleich der ^3J(CP)-Kopplung von Verbindung **7** (verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie) und dem Zinkkomplex **5** (trigonal prismatische Koordinationsgeometrie) zeigt hingegen unter den gleichen Messbedingungen einen Unterschied von Δ^3J(CP) = 1 Hz.

Eine alternative Erklärung ist eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für den Konformationswechsel, wodurch dieser bei Raumtemperatur nicht mehr stattfinden kann. Das Molekül wird in der durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie nicht voneinander unterscheidbaren Δ- oder Λ-Form detektiert. In Anbetracht der gleichen Kopplungskonstanten und ähnlichen chemischen Verschiebung der Resonanzen beim Vergleich der Verbindungen **7** und **14** ist dies die wahrscheinlichere Erklärung.

Der Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen zum Lösemittel kann nahezu ausgeschlossen werden, da Verbindung **21** (in 5-Position am Pyridinring mit Ethergruppen funktionalisierte Verbindung) ebenfalls keine Linienverbreiterung bei Raumtemperatur zeigt (Abb. 38). Hier ist die Möglichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen deutlich geringer. Temperaturabhängige ^{1}H-NMR-Messungen die zeigen, ob bei höheren Temperaturen eine Verbreiterung der Resonanzen auftritt, stehen noch aus.

Die ^{1}H-NMR-Spektren der Verbindungen **14** und **15** zeigen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.41$ ppm ein Signal mit Dublettmultiplizität, welches den Methylgruppen H1 zuzuordnen ist (Abb. 32A/B). Die Kopplungskonstanten liegen mit ^3J(HP) = 13.14 Hz (**14**) und ^3J(HP) = 13.19 Hz (**15**) im gleichen Bereich. Das breite Singulett bei $\delta = 6.23$ ppm (**14**) bzw. $\delta = 6.22$ ppm (**15**) resultiert von den *ortho* zum Pyridinstickstoffatom stehenden Protonen H6. Die Resonanzen bei $\delta = 7.55$ ppm (**14**) bzw. $\delta = 7.52$ ppm (**15**) sind den Protonen H3 zuzuordnen. Die Resonanz bei $\delta = 8.51$ ppm (**14**) bzw. $\delta = 8.49$ ppm (**15**) kann den Protonen H2 zugeordnet werden. Die Signale der Protonen H4 befinden sich bei $\delta = 8.02$ ppm (**14**) bzw. $\delta = 7.99$ ppm (**15**). Die Integralstufenhöhe aller Resonanzen im Aromatenbereich ist jeweils drei und bestätigt damit die Bildung der Verbindungen **14** und **15**. Bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.26$ ppm (**14**) bzw. $\delta = 8.22$ ppm (**15**) befindet sich die den drei aziden OH-Protonen zuzuordnende Resonanz. Die Zuordnung wurde für Verbindung **14** durch einen D_2O Austausch bestätigt (Abb. 32A).

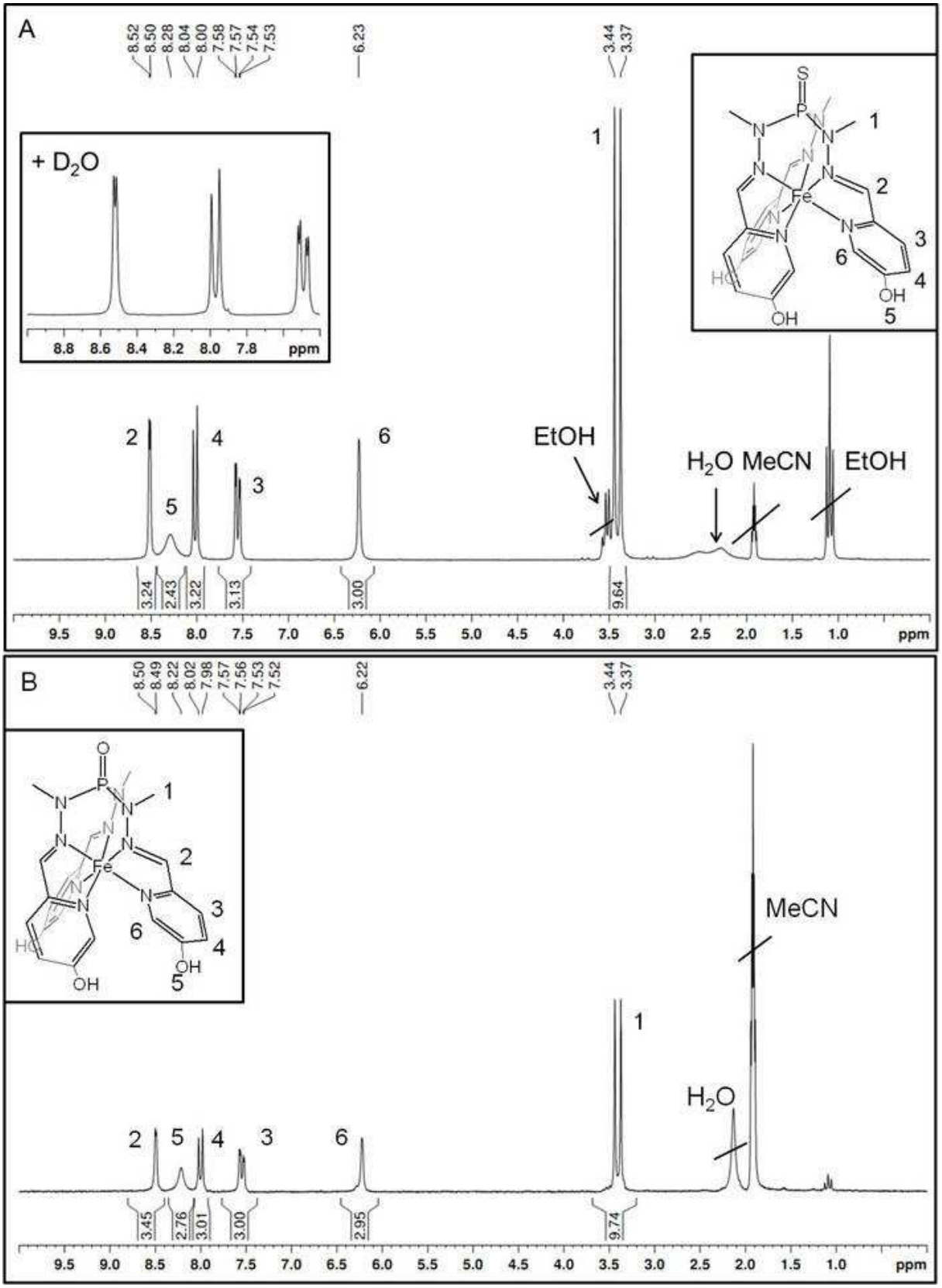


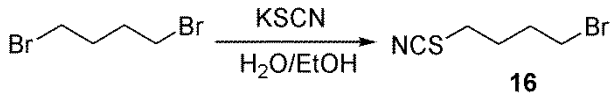
Abb. 32: ^{1}H-NMR-Spektrum (200 MHz, [D$_3$]MeCN, RT) von **A)** Verbindung **14** (eine Ausschnittvergrößerung zeigt das Spektrum im Aromatenbereich (δ = 7.4–8.9 ppm) nach D$_2$O-Austausch); **B)** Verbindung **15**.

Die ^{31}P-NMR-Spektren beider Verbindungen (200 MHz, [D_3]MeCN, RT) zeigen jeweils ein Signal mit Singulettmultiplizität bei $\delta = 6.4$ ppm (**15**) bzw. $\delta = 68.0$ ppm (**14**). Ein Vergleich mit den unsubstituierten Verbindungen **6** und **7** zeigt, dass die Substitution des Pyridinringes in 5-Position keinen signifikanten Einfluss auf das Phosphoratom hat.

3.9 Darstellung des Distanzstücks mit Ankergruppe

Um die Eisen(II)-Komplexe an Gold(111) kovalent binden zu können, müssen diese mit Ankergruppen substituiert werden. Als Ankergruppen wurden dafür in dieser Arbeit Thiocyanatgruppen ausgewählt. Diese sollen über ein Distanzstück an die Eisen(II)-Komplexe geknüpft werden. Die Ankergruppen und Distanzstücke sollten so an die Eisenkomplexe gebunden werden, dass sie in eine Raumrichtung zeigen (Kap. 2). Unter Berücksichtigung der bisher besprochenen Eisen(II)-Komplexe **6** und **7** kommt dafür ausschließlich die 5-Position an den Pyridinringen in Frage. Im Folgenden werden die Synthese der in Kapitel 2 vorgeschlagenen tripodalen Liganden und deren Eisen(II)-Komplexe beschrieben. Dafür wird zunächst das Distanzstück mit Ankergruppe hergestellt. Dieses wird im nächsten Schritt mit 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**) verknüpft. Das Reaktionsprodukt (5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd, **17**) wird anschließend mit den symmetrischen Triaminen zum Zielliganden umgesetzt.

Die Synthese des Distanzstückes wird ausgehend von Dibrombutan und Kaliumrhodanid in einer S_N2-Reaktion durchgeführt (Schema 5).[46] Es wurde eine Kettenlänge von vier C-Atomen gewählt, da zu kurze Distanzstücke infolge geringer Flexibilität Monolagen geringer Qualität erwarten lassen. Längere Distanzstücke haben zur Folge, dass die Moleküle zu flexibel sind.



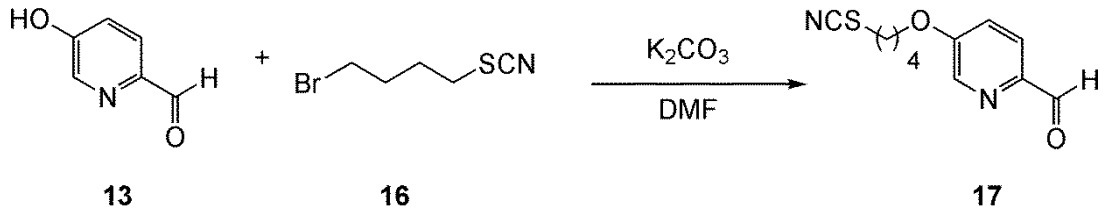
Schema 5: Synthese des Distanzstückes mit Thiocyanat-Ankergruppe **16**.

Die Synthese erfolgt im Ethanol/Wasser-Gemisch unter Rückfluss. Das erhaltene Produkt wird durch Destillation gereinigt (Ausbeute: 72 %). Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 111$ ppm die erwartete Resonanz des Thiocyanat-C-Atoms. Im aliphatischen Bereich finden sich vier Resonanzen der C_4-Kette.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum weist drei Signale auf, wobei die Signale der beiden „inneren“ Methylengruppen zu einem Multiplett überlagert sind.
Das IR-Spektrum, aufgenommen in Methanol, zeigt die für R–SCN typische CN-Streckschwingung bei 2157 cm^{-1}.

3.10 Darstellung von 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd (17)

Reaktionsschema 6 zeigt die Darstellung von Verbindung **17**. Die Etherbildung erfolgt nach Williamson unter Verwendung von Kaliumcarbonat als Base.[27]



Schema 6: Synthese von 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd (**17**) ausgehend von 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**) und 1-Brom-4-thiocyanatobutan (**16**).

Das Produkt fällt nach säulenchromatographischer Reinigung als hellgelbes Öl an. Die Ausbeute beträgt 40 %.
Im ^{1}H-NMR-Spektrum ist bei $\delta = 9.83$ ppm (Integralstufenhöhe: 1) die dem Aldehyd zuzuordnende Resonanz zu finden. Die Aufspaltung zu einem Dublett (^{4}J(HH) = 0.78 Hz) ist durch die Kopplung mit Proton H2 zu erklären (Abb. 33A). Dieses zeigt neben besagter Kopplung zum Aldehydproton auch eine Kopplung mit Proton H3 (^{3}J(HH) = 9.31 Hz). Neben dieser Kopplung zeigt Proton H3 eine Kopplung mit H4 (^{4}J(HH) = 0.54 Hz). Die Integralstufenhöhe beträgt in beiden Fällen jeweils 1. Aufgrund ihrer ähnlichen chemischen Umgebung ergeben die Protonen H6 und H7 ein Multiplett (Integralstufenhöhe: 4). Die Protonen H5 (^{3}J(HH) = 6.95 Hz) und H8 (^{3}J(HH) = 5.53 Hz) spalten zu Tripletts mit einer Integralstufenhöhe von jeweils 2 auf. Da die Kopplungspartner von H5 und H8 zum Multiplett aufspalten (Protonen H6 und H7), wurden die ermittelten Kopplungskonstanten im Spektrum nicht wiedergefunden.
Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 112$ ppm die C-Resonanz des Thiocyanat-Restes (Abb. 33B). Die chemische Verschiebung ist gegenüber **16** praktisch unverändert. Des Weiteren markant im Spektrum ist die charakteristische Resonanz des Aldehyd-kohlenstoffatoms bei $\delta = 192$ ppm.

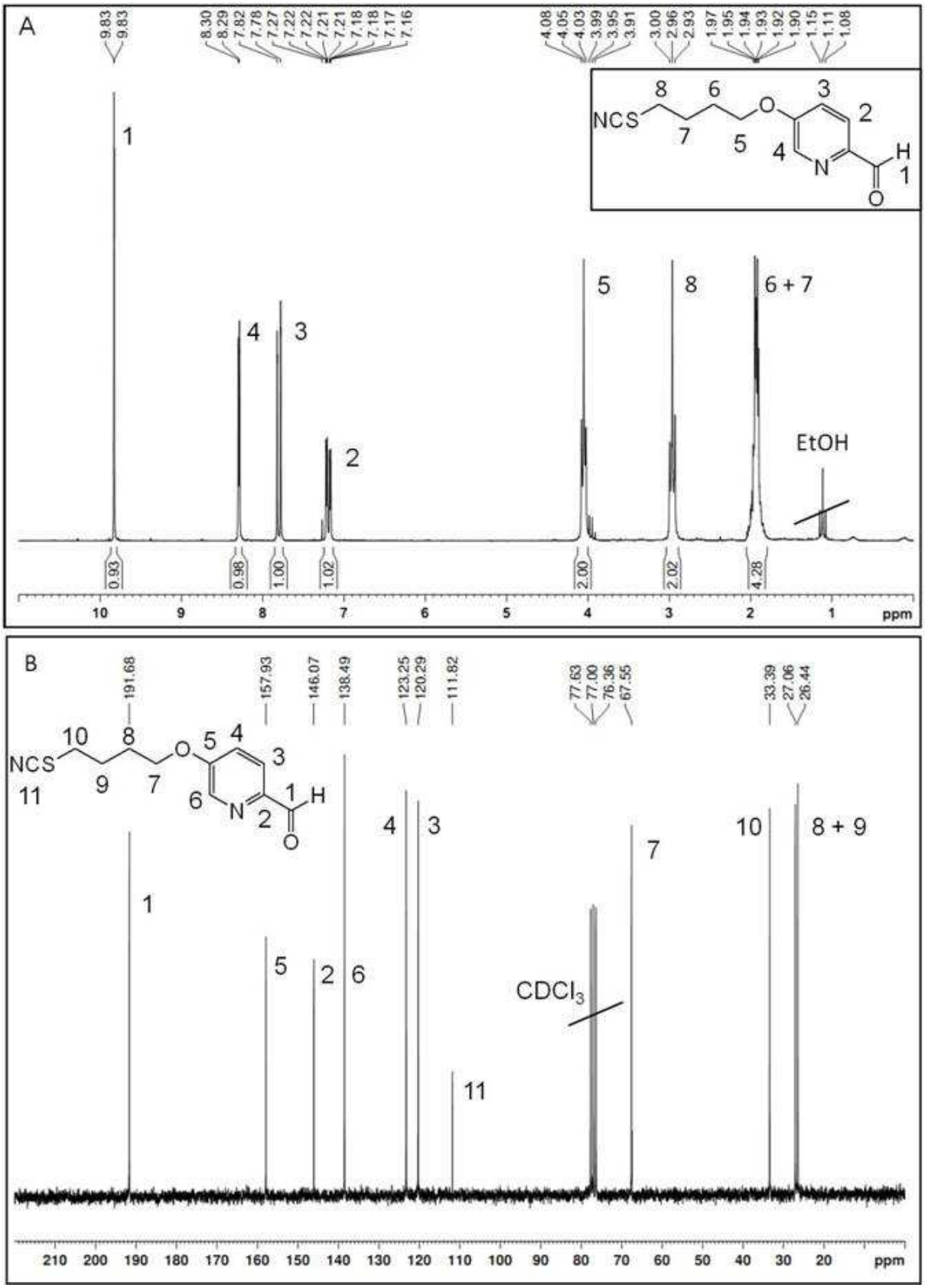


Abb. 33: A) ^{1}H-NMR-Spektrum (200 MHz, $CDCl_3$, RT) von **17**; **B)** ^{13}C-NMR-Spektrum (50.32 MHz, $CDCl_3$, RT) von **17**.

Im Bereich der aliphatischen Kohlenstoffatome befinden sich vier Resonanzen. Zwischen $\delta = 26$ und 27 ppm befinden sich die den Kohlenstoffatomen C8 und C9 zuzuordnenden Signale. Eine genauere Zuordnung ist hier nicht möglich. Aufgrund der Entschirmung wird das dem Kohlenstoffatom C10 zuzuordnende Signal weiter ins tiefe Feld verschoben ($\Delta\delta = 33$ ppm). Eine noch stärkere Entschirmung durch das benachbarte Sauerstoffatom erfährt das Kohlenstoffatom C7.

Im Tieffeldbereich (110–160 ppm) des Spektrums sind neben der bereits diskutierten Resonanz des Thiocyanatkohlenstoffatoms C11 die fünf Resonanzen zu finden, die den Pyridinkohlenstoffatomen zuzuordnen sind (Abb. 33B).

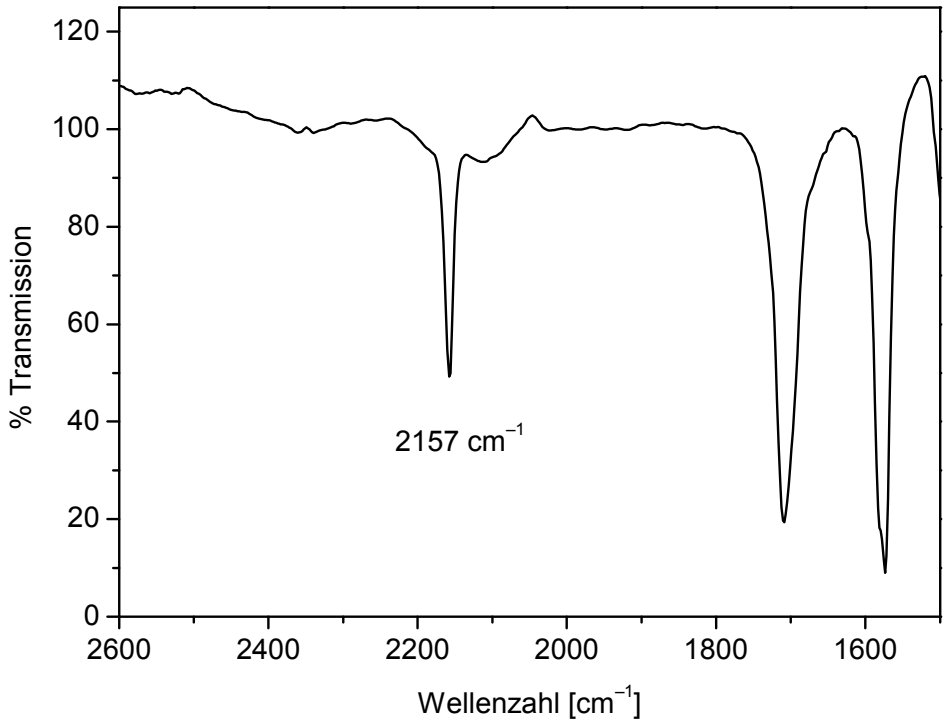


Abb. 34: Ausschnitt des in MeOH gemessen IR-Spektrums von Verbindung **17**.

Der in Abbildung 34 dargestellte Ausschnitt des IR-Spektrums von **17** zeigt analog zu **16** die CN-Streckschwingung bei 2157 cm^{-1} als Absorption geringer Linienbreite. Dies belegt zweifelsfrei, dass SCN als Thiocyanat und nicht als Isothiocyanat (R–NCS) gebunden ist. Isothiocyanate weisen im gleichen Wellenzahlenbereich eine breite Bande auf.[18] Das IR-Spektrum zeigt außerdem zwei intensive Banden zwischen 1550 cm^{-1} und 1750 cm^{-1}, welche den C–C- und C–N-Valenzschwingungen im Pyridinring zuzuordnen sind.

Um die Anzahl der Aufarbeitungsschritte so gering wie möglich zu halten, wurde im Folgenden überprüft, ob die dreifache Kondensationsreaktion zwischen den „Kopfgruppen“ (**tren** und **1**) und Verbindung **17** vollständig abläuft.

3.11 Darstellung der Liganden $N[(CH_2)_2NpyO(CH_2)_4SCN]_3$ 18 und $(S)P[N^{Me}NpyO(CH_2)_4SCN]_3$ 19

Dazu wurde **1** bzw. **tren** mit drei Äquivalenten **17** eine Stunde unter Rühren bei Raumtemperatur in Ethanol umgesetzt (Abb. 35). Danach wurde das Lösemittel abgezogen und das Produkt ^{1}H-NMR-spektroskopisch auf seine Homogenität untersucht.

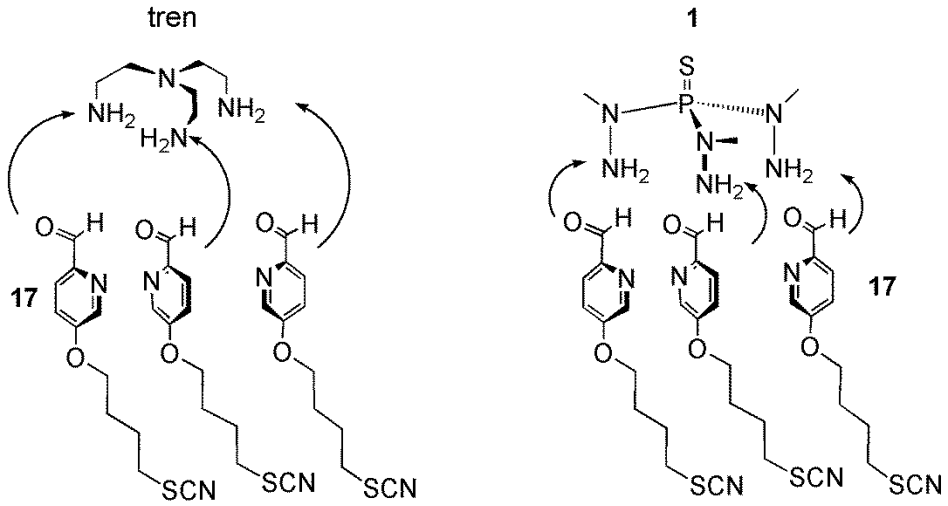


Abb. 35: Kondensationsreaktion von **tren** (links) bzw. **1** (rechts) mit 3 Äquivalenten **17** zu den Liganden $tren(pyO(CH_2)_4SCN)_3$ **18** und $(S)P(N^{Me}NpyO(CH_2)_4SCN)_3$ **19**.

Läuft die dreifache Kondensation vollständig ab, sollte im ^{1}H-NMR-Spektrum des Produktes kein Signal des Eduktes **17** zu finden sein. Als Sonde eignet sich das Aldehydproton wegen seiner charakteristischen chemischen Verschiebung besonders gut. Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **18** zeigt tatsächlich keine Resonanz für ein Aldehydproton (9–10 ppm, Abb. 36A). Einen weiteren Hinweis geben die Amin-Protonen der tren-Kopfgruppe. Sollte die Kondensation an nur einer der Amin-Funktionen stattgefunden haben, so würde eine Resonanz mit einer Integralstufenhöhe von 4 erwarten sein. Läuft die Kondensation an zwei der drei Amingruppen ab, so würde eine Resonanz mit einer Integralstufenhöhe von 2 zu erwarten sein. Im ^{1}H-NMR-Spektrum von **18** befinden sich lediglich zwei Resonanzen für die Protonen H1 und H2 (Abb. 36A). Diese haben jeweils Triplett-Multiplizität (Integralstufenhöhe: jeweils 6). Beide Beobachtungen bestätigen die dreifache Kondensation von **17** mit den NH_2-Gruppen der Kopfgruppe **tren**.

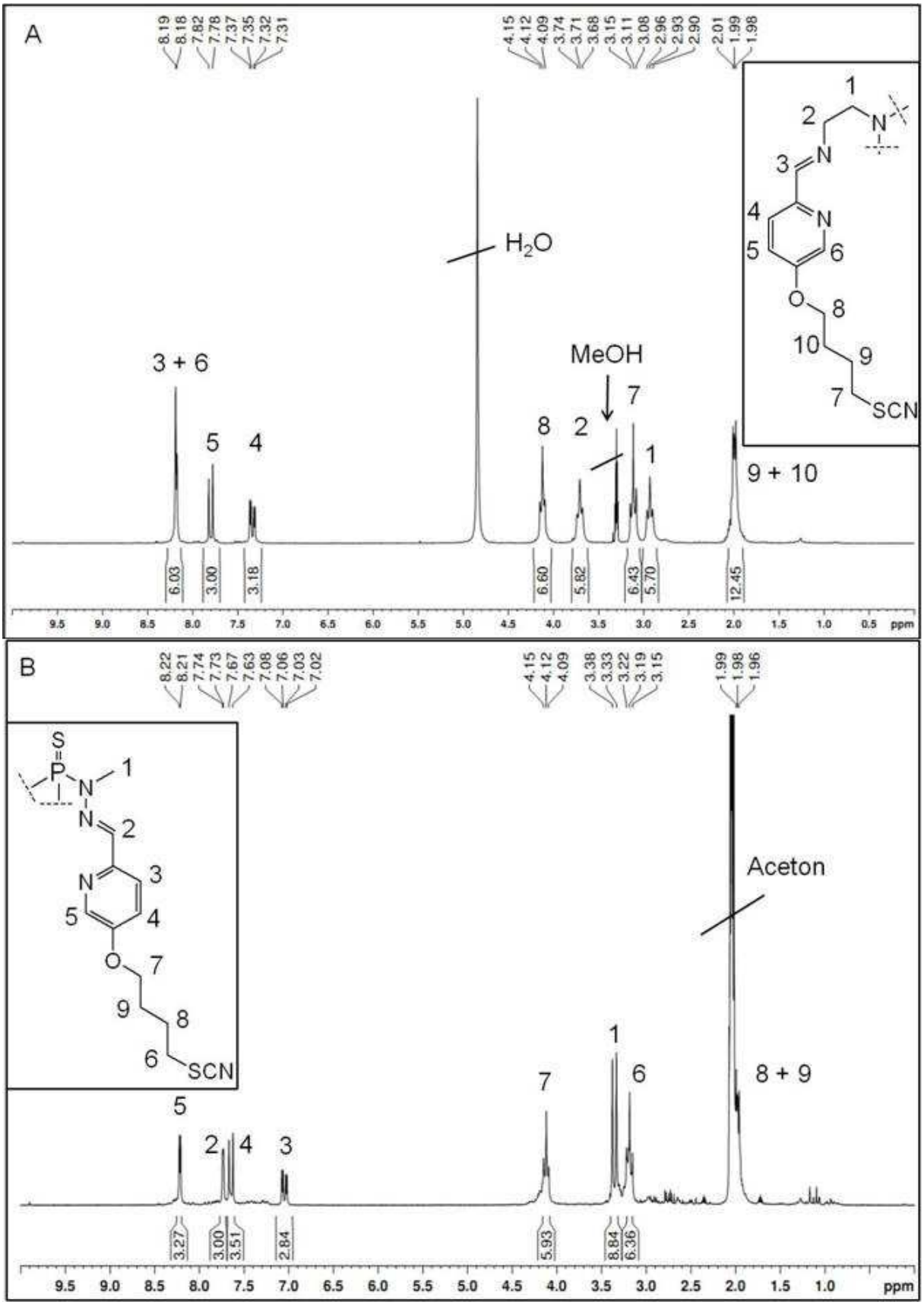


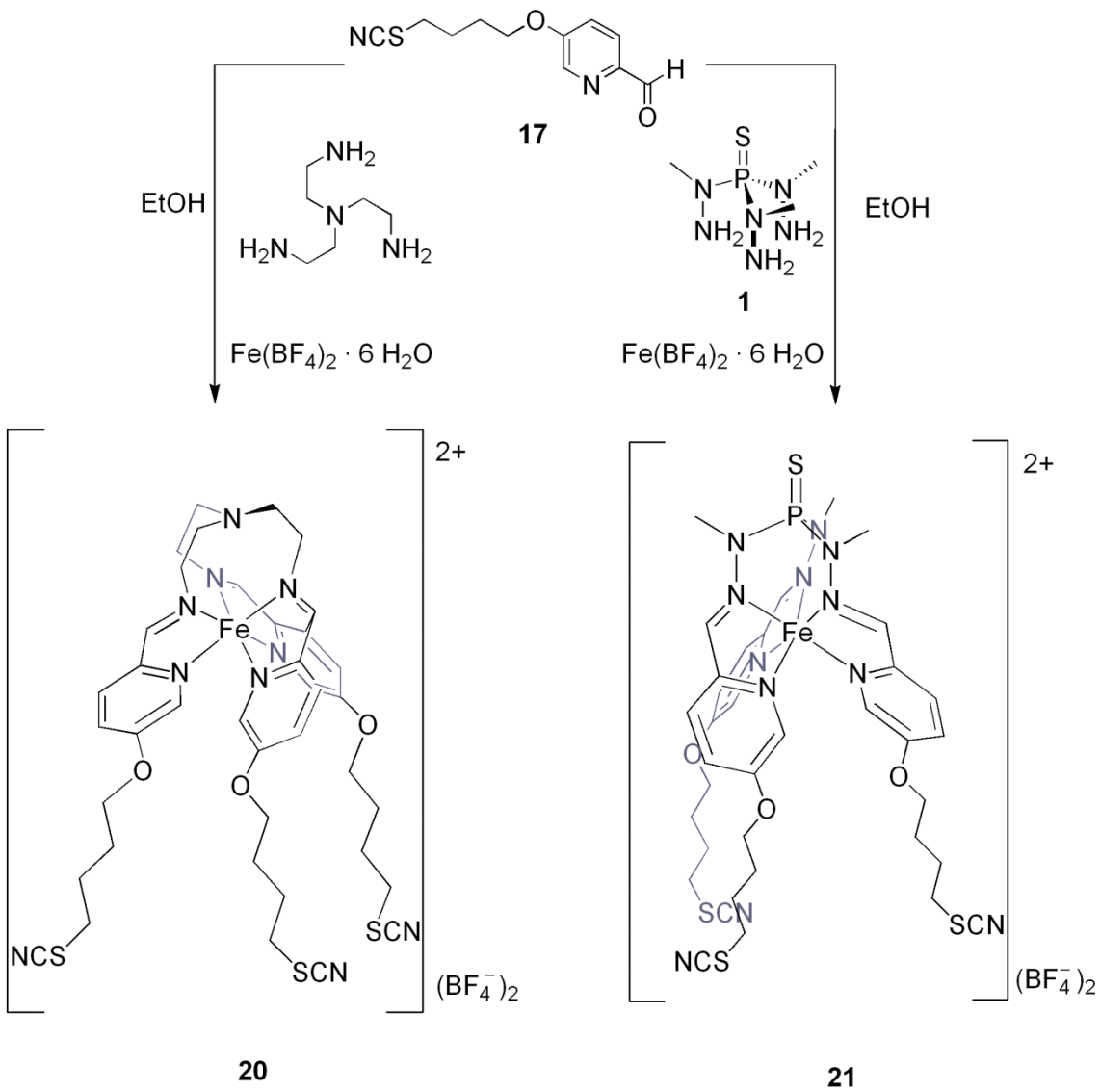
Abb. 36: ^{1}H-NMR-Spektrum **A)** des tripodalen Liganden **18** (200 MHz, [D_4]Methanol, RT); **B)** des tripodalen Liganden **19** (200 MHz [D_6]Aceton, RT).

Die Resonanzen im Aromatenbereich des Spektrums (δ = 7–8.5 ppm, Abb. 36A) zeigen eine Kopplung zwischen den Protonen H4 und H5 (^3J(HH) = 8.81 Hz). Im aliphatischen Bereich des Spektrums (δ = 1.5–4.5 ppm) werden neben den bereits diskutierten Resonanzen H1 und H2 drei weitere Resonanzen gefunden, welche den Protonen H7, H8, H9 und H10 zuzuordnen sind. Die Resonanzen der Protonen H7 und H8 zeigen Triplett-Multiplizität. Die Resonanzen der Protonen H9 und H10 überlagern und liegen als Multiplett vor.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von Verbindung **19** befindet sich ebenfalls keine Resonanz für ein Aldehydproton (δ = 9–10 ppm, Abb. 36B). Bei δ = 3.35 ppm (^3J(HP) = 9.02 Hz) befindet sich ein Dublett, welches dem Proton H1 der Methylgruppe zugeordnet wird (Abb. 36B). Bei unvollständiger Kondensation sollten hier zwei Signale zu sehen sein. Des Weiteren ist bei δ = 7.68 ppm die Resonanz der Hydrazon-Protonen zu sehen. Die Integralstufenhöhe (3) dieses Signals ist neben dem Fehlen eines Aldehyd-Restsignals ein eindeutiger Beleg für den quantitativen Ablauf dieser Reaktion. Die Kopplungskonstanten der aromatischen Protonen (H5 ^4J(HH) = 2.8 Hz; H4 ^3J(HH) = 8.8 Hz, H3 ^3J(HH) = 8.8 Hz, ^4J(HH) = 2.8 Hz) entsprechen den im unsubstituierten Liganden (**3**) beobachteten (Abb. 12A). Die Signale der beiden aliphatischen Methylengruppen H8 und H9 liegen sehr nah am Lösemittelsignal und wurden daher nicht integriert. Beide Liganden wurden im Folgenden *in situ* hergestellt und mit einem Eisensalz komplexiert.

3.12 Darstellung der Eisen(II)-Komplexe [Fe'tren(pyO(CH$_2$)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ 20 und [Fe'(S)P(N^{Me}NpyO(CH$_2$)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ 21

Die Synthese von **20** und **21** erfolgt durch Umsetzung der tripodalen Liganden mit $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ (Schema 7). Dazu wird ein Äquivalent des Eisensalzes in entgastem Ethanol gelöst, zu einer Lösung des isolierten Liganden im gleichen Lösemittel getropft und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt fällt als rot-violetter (**20**) bzw. roter Feststoff (**21**) aus, wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Wird der Ligand nicht isoliert, so wird die Kopfgruppe (**tren** bzw. **1**) mit drei Äquivalenten **17** 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt, bevor ein Äquivalent des Eisensalzes zugetropft wird.



Schema 7: Umsetzung von 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd (**17**) mit **1** bzw. **tren** und anschließende Reaktion mit $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ zu den Komplexen $[Fe'tren(pyO(CH_2)_4SCN)_3'](BF_4)_2$ **20** und $[Fe'(S)P(N^{Me}NpyO(CH_2)_4SCN)_3'](BF_4)_2$ **21**.

Einkristalle zur röntgenkristallographischen Untersuchung von **21** wurden durch isotherme Diffusion von Diethylether in eine Lösung aus **21** in Acetonitril bei 3 °C erhalten. Die Struktur des Dikations ist in Abbildung 37 dargestellt.

Verbindung **21** kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Das Eisenzentrum ist verzerrt oktaedrisch durch drei Hydrazon- und drei Pyridin-Stickstoffatome koordiniert. Die Fe–N-Bindungslängen und Bindungswinkel entsprechen der unsubstituierten Verbindung **7** und liegen damit im Bereich für *Low-Spin*-Eisen(II)-Verbindungen.[4] Die Tetramethylen-Ketten sind stark fehlgeordnet. Dennoch ist deutlich zu erkennen, dass die drei Ankergruppen eine

ähnliche räumliche Ausrichtung haben und somit eine Bindung dieser an eine Oberfläche theoretisch möglich ist.

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 7 dargestellt.

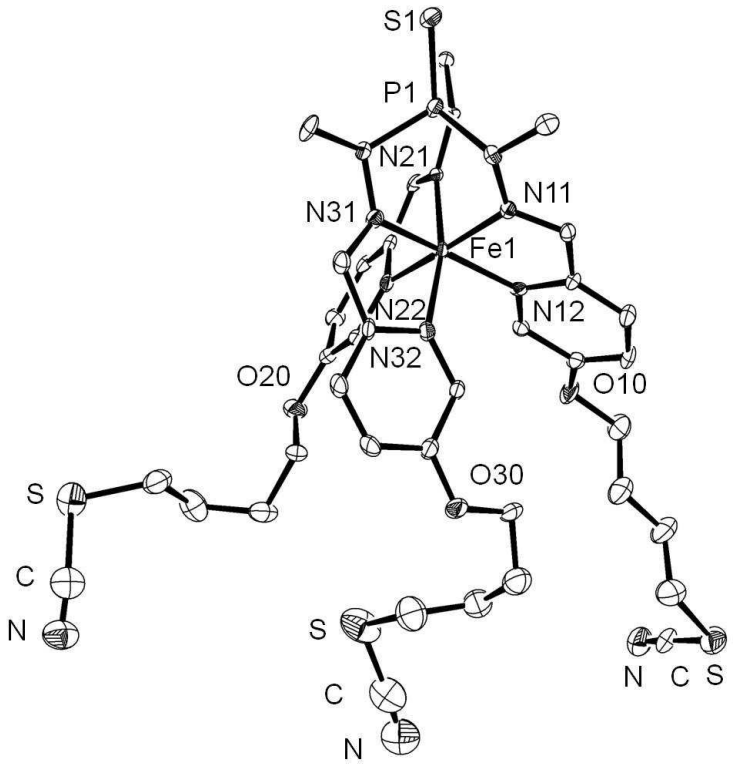


Abb. 37: Struktur des Komplexdikations von **21** (Nur eines der Molekülkationen dargestellt, Gegenionen und Wasserstoffatome sind nicht dargestellt).

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Komplex **7** (Standardabweichung in Klammern).

Bindungslänge		Winkel	
Fe1–N31	1.917(5)	N21–Fe1–N22	81.02(19)
Fe1–N32	1.978(4)	N11–Fe1–N12	81.02(19)
Fe1–N11	1.921(4)	N31–Fe1–N32	80.73(19)
Fe1–N12	1.978(5)	N12–Fe1–N31	167.13(19)
Fe1–N21	1.909(4)	N11–Fe1–N22	167.46(19)
Fe1–N22	1.969(5)	N21–Fe1–N32	167.05(18)

Das IR-Spektrum von **20** (KBr) zeigt bei 2152 cm^{-1} eine scharfe, intensive Bande, die der charakteristischen CN-Streckschwingung des Thiocyanats zuzuordnen ist (Abb. 49B). Die gleiche Bande ist im IR-Spektrum von **21** (KBr) bei 2149 cm^{-1} zu finden. Weitere charakteristische Banden beider Verbindungen sind bei 1054 cm^{-1} (**20**) bzw. 1077 cm^{-1} (**21**) zu finden. Diese können der B–F-Schwingung der BF_4^--Gegenionen zugeordnet werden. Des Weiteren sind die C=C-Valenzschwingungen der im Pyridinring befindlichen Kohlenstoffatome sehr markant. Diese sind bei 1561 cm^{-1} und 1587 cm^{-1} (**20**) bzw. bei 1547 cm^{-1} und 1577 cm^{-1} (**21**) zu finden (Abb. 49A).

Die ^{1}H-NMR-Spektren beider Komplexe deuten aufgrund ihrer chemischen Verschiebung und der Signalbreite auf die diamagnetischen Eigenschaften beider Verbindungen hin. Alle Protonen zeigen chemische Verschiebungen zwischen $\delta = 0$ ppm und $\delta = 9.5$ ppm (Abb. 38A/B). Das Spektrum von **20** (Abb. 38A) zeigt bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.11$ ppm die Resonanz der Protonen an den Imin-Kohlenstoffatomen H3 als Singulett (Integralstufenhöhe: 3). Die Protonen H4 und H5 koppeln miteinander, wodurch H5 zu einem Dublett (^3J(HH) = 8.64 Hz) aufspaltet. Neben der Kopplung zu H5 ist für das Proton von H4 eine weitere Kopplung (^5J(HH) = 1.82 Hz) zu beobachten, welche auf die Kopplung zu H6 zurückzuführen ist (Zuordnung aufgrund der Beobachtungen bei der unsubstituierten Verbindung **6**). Die Protonen H6 werden dem scheinbaren Singulett bei 6.6 ppm zugeordnet. Die Kopplung zu 4 wurde hier nicht aufgelöst. Im aliphatischen Bereich des Spektrums sind die Resonanzen der Protonen H8 bei $\delta = 4.19$ ppm (Integralstufenhöhe: 6) zu finden. Die Resonanzen der weiteren aliphatischen Protonen (H7, H9 und H10) befinden sich bei $\delta = 3.09$ ppm (H7) und $\delta = 1.78$ ppm (H9 und H10; Integralstufenhöhe: 12). Die Integralstufenhöhe von H7 wurde aufgrund der Überlagerung mit H1 nicht bestimmt. Die Integralstufenhöhe beider Resonanzen liegt mit 12 jedoch im erwarteten Bereich. Aufgrund der Chiralität des Moleküls (Δ- und Λ-Form) kommt es zu einer 1:1-Aufspaltung der Resonanz, die den diastereotopen Protonen H2 zuzuordnen ist. Die Integralstufenhöhe beider Resonanzen zusammen entspricht dem erwarteten Wert von 6.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum von **21** ist in Abbildung 38B dargestellt. Beim Vergleich der Spektren von **20** und **21** werden im Aromatenbereich beider Spektren ($\delta = 6.5$–9.5 ppm) keine signifikanten Unterschiede beobachtet (Unterschiede in der chemischen Verschiebung sind hauptsächlich auf die unterschiedlichen Lösemittel zurückzuführen). Im aliphatischen Bereich des Spektrums ist die Resonanz bei $\delta = 3.43$ ppm, welche den Protonen H1 zuzuordnen ist, am markantesten.

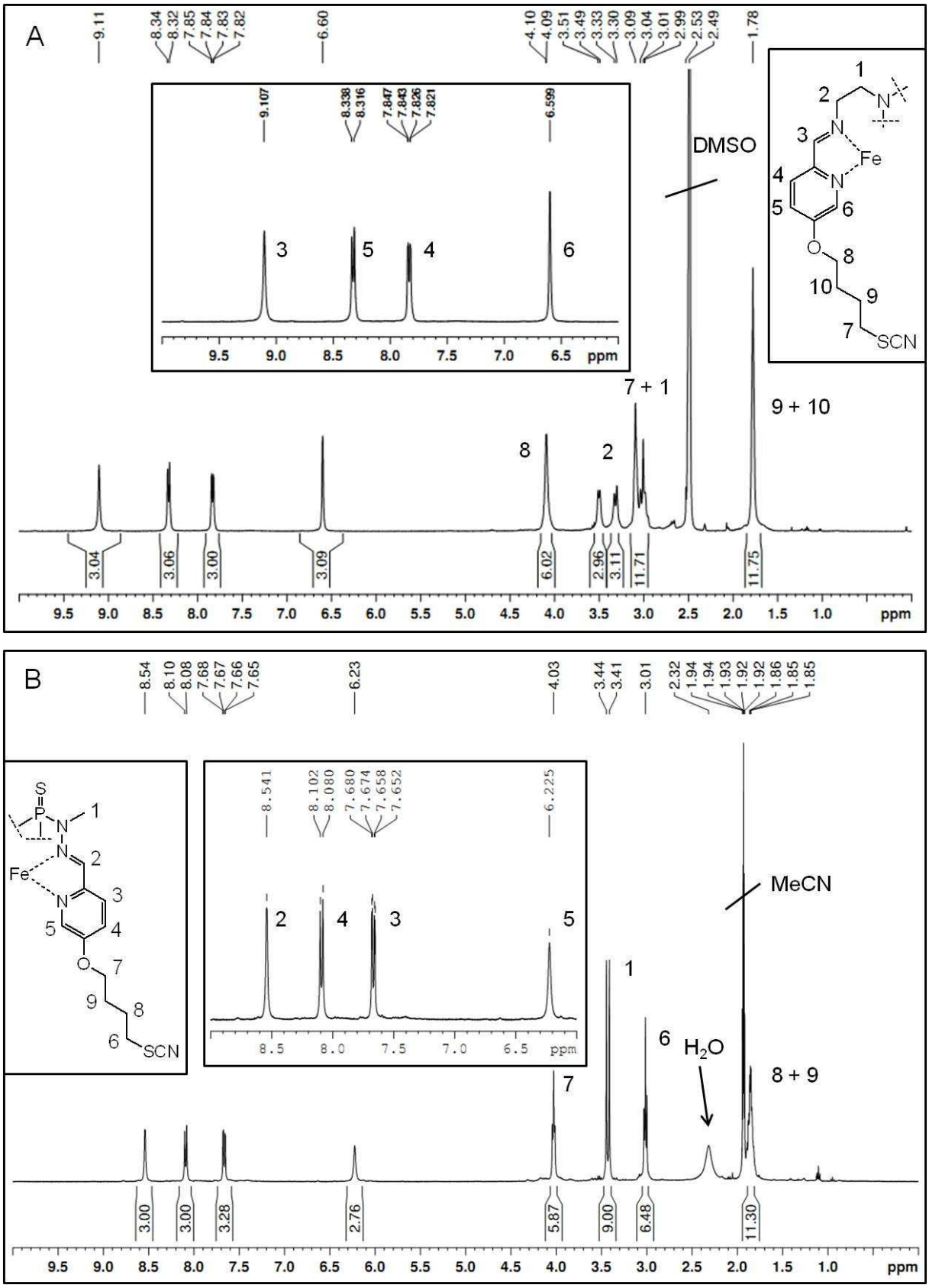


Abb. 38: ^{1}H-NMR-Spektren von **A)** Verbindung **20** (200 MHz, [D_6]DMSO, RT); **B)** Verbindung **21** (200 MHz, [D_3]MeCN, RT).

Die Aufspaltung zum Dublett ist analog zur unsubstituierten Verbindung **7** durch die Kopplung zum Phosphoratom zu erklären (^3J(HH) = 13.17 Hz). Die Größenordnung der Kopplungen liegt im gleichen Bereich. Die Resonanzen der Protonen H7 (δ = 4.03 ppm; Integralstufenhöhe: 6), H6 (δ = 3.01 ppm, Integralstufenhöhe: 6), H8 und H9 (δ = 1.85 ppm, Integralstufenhöhe: 11) liegen im erwarteten Bereich. Die Integralstufenhöhe weicht bei den Protonen H8 und H9 ab, da die Überlagerung des Lösemittels die Integration erschwert.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum befindet sich bei δ = 112 ppm **20** bzw. δ = 113 ppm **21** das Signal des im Thiocyanat-Rest gebundenen Kohlenstoffatoms. Dieser Wert entspricht der bereits zuvor genannten chemischen Verschiebung von **17**. Die Resonanzen für das Hydrazon-Kohlenstoffatom (δ = 151 ppm; ^3J(CP) = 6.7 Hz) und die Kohlenstoffatome der Methylgruppen (δ = 27 ppm; ^2J(CP) = 3.2 Hz) spalten aufgrund ihrer Kopplung mit dem Phosphorkern in Verbindung **21** zum Dublett auf.

Im ^{31}P-NMR-Spektrum von **21** liegt die Resonanz des P-Atoms bei δ = 67 ppm. Verglichen mit der unsubstituierten Verbindung **7** (δ = 74 ppm) liegt die chemische Verschiebung im ähnlichen Bereich.

3.13 Thermisch induzierter Spin-Crossover im Festkörper

Zur Untersuchung des temperaturabhängigen Spin-Verhaltens im Festkörper wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität mittels eines SQUID-Magnetometers durchgeführt.

Die Messungen erfolgten bei einem angelegten magnetischen Feld von 0.1 T in einem gerätespezifischen Temperaturbereich von 2–320 K (Verbindung **7** und **20**) bzw. 2–400 K (Verbindung **21**). Abbildung 39A zeigt die Ergebnisse dieser Messungen für die Verbindungen **7** und **21** in der Auftragung von χT gegen T und Abbildung 40B in der Auftragung χ gegen T für Verbindung **20**.

Die temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität von Verbindung **7** (Abb. 39A) steigt mit zunehmender Temperatur von 0.4 cm^3 K mol^{-1} (20 K) auf 1.2 cm^3 K mol^{-1} (255 K). Oberhalb von 255 K deutet sich ein steilerer Anstieg an. Bei 320 K wird eine magnetische Suszeptibilität von 1.5 cm^3 K mol^{-1} gemessen. Da bei einem Spin-Crossover eine Änderung der molaren magnetischen Suszeptibilität von 0.5 cm^3 K mol^{-1} auf 3.2 cm^3 K mol^{-1} erwartet wird[4], kann im Fall von Verbindung **7** höchstens von einem unvollständigen Spin-Crossover, bei dem sich ca. 50 % der Moleküle im *High-Spin*-Zustand befinden, ausgegangen werden. Wird dieses Ergebnis mit strukturell ähnlichen, literaturbekannten Verbindungen, wie zum

Beispiel den Verbindungen $[Fe\{'trenpy_3'\}]^{2+}$, [5] $[Fe\{'tamepy_3'\}]^{2+}$ [47] oder $[Fe\{'tachpy_3'\}]^{2+}$ [36] verglichen, so ist festzustellen, dass diese Verbindungen im gemessenen Temperaturbereich (2–400 K) diamagnetisch sind. Diese Verbindungen unterscheiden sich in Bezug auf ihre Festkörperstrukturen (Bindungslängen und Bindungswinkel) kaum von Komplex **7**. So besitzen alle genannten Verbindungen drei Pyridinringe, die in gleicher Art und Weise an der Koordination des Eisenions beteiligt sind. Das unterschiedliche magnetische Verhalten könnte auf die veränderten elektronischen Eigenschaften, hervorgerufen durch die zusätzlichen Heteroatome (Stickstoff- und Phosphoratome), begründet werden.

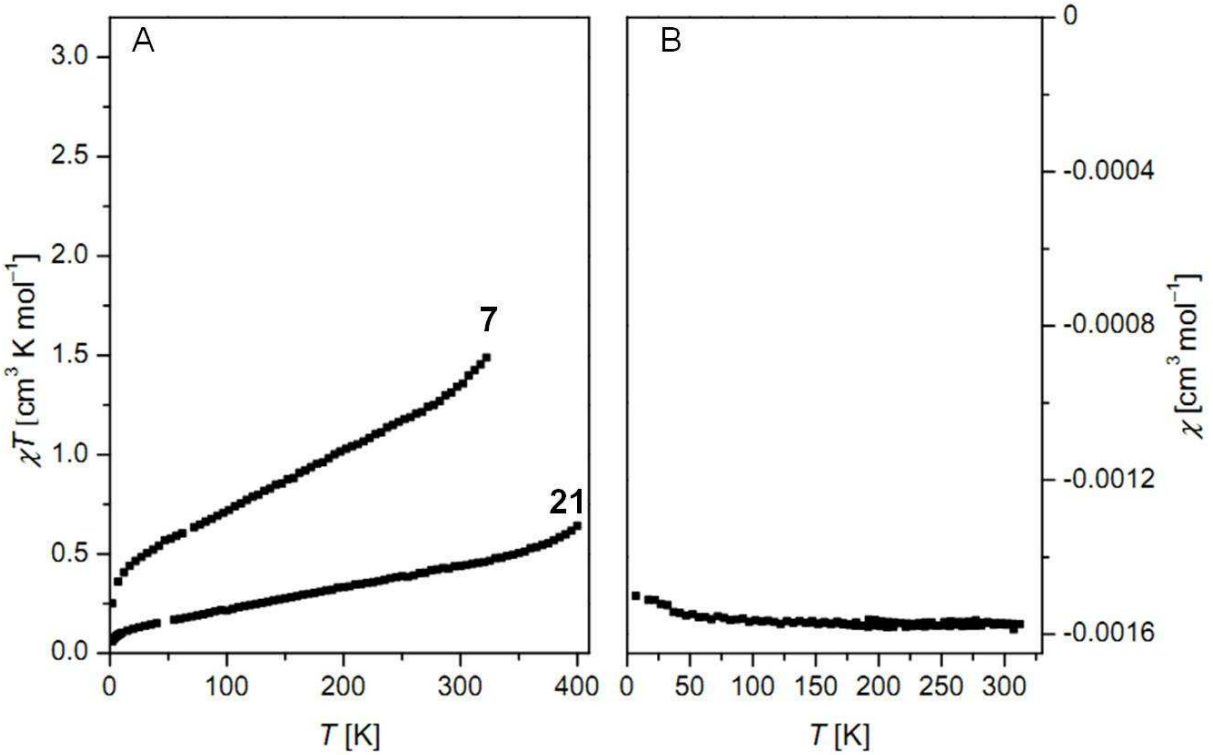


Abb. 39: Magnetische Suszeptibilität von **A)** Verbindungen **7** und **21** in der Auftragung χT gegen T (**21**: 2–400 K; **7**: 2–320 K); **B)** Verbindung **20** in der Auftragung χ gegen T (2–320 K).

Die temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität von Verbindung **21** steigt von 0.15 $cm^3\ mol^{-1}\ K$ (20 K) auf 0.5 $cm^3\ mol^{-1}\ K$ (350 K) und anschließend mit einer größeren Steigung auf 0.65 $cm^3\ mol^{-1}\ K$ bei 400 K. Der Anstieg der molaren magnetischen Suzseptibilität ist insgesamt jedoch zu vernachlässigen. Die Verbindung ist im gemessenen Temperaturbereich diamagnetisch. Das starke Absinken der molaren magnetischen Suszeptibilität unterhalb einer Temperatur von 20 K ist auf die Nullfeldaufspaltung zurückzuführen.

Verbindung **20** zeigt über den gesamten gemessenen Temperaturbereich diamagnetisches Verhalten (Abb. 39B). Die molare magnetische Suszeptibilität liegt im gesamten Temperaturbereich zwischen –0.0014 $cm^3\ mol^{-1}$ und –0.0016 $cm^3\ mol^{-1}$. Diese Werte sind typisch für diamagnetische Verbindungen.[27] Das magnetische Verhalten von Verbindung **20** entspricht dem der unsubstituierten Verbindung $[Fe\{'trenpy_3'\}]^{2+}$.[48]

3.14 Lichtinduzierter Spin-Crossover

Wie in der bisherigen Arbeit gezeigt wurde, ist ein vollständiger thermisch induzierter Spin-Crossover weder für den unsubstituierten Eisen(II)-Komplex **7** noch für den mit Distanzstück und Ankergruppe substituierten Komplex **21** im gemessenen Temperaturbereich möglich.
Neben dem thermisch induzierten Spin-Crossover gibt es eine weitere Methode zur Besetzung des *High-Spin*-Zustandes. Dabei wird mit einem Laser die Metall-Ligand-*charge-transfer*-Bande (MLCT) des Eisen(II)-*Low-Spin*-Komplexes angeregt. So ist die Besetzung des *High-Spin*-Zustandes weit unterhalb der hypothetischen Temperatur des thermischen Schaltens möglich.
Im Festkörper wird bei hinreichend tiefen Temperaturen (generell unter 150 K), nach Anregung mit einem Laser, die dauerhafte Besetzung des *High-Spin*-Zustandes erreicht. Dieser angeregte Zustand hat häufig eine Lebensdauer von mehreren Tagen. In der Literatur wird dieser Effekt als LIESST bezeichnet (engl.: **l**ight-**i**nduced **e**xcited **s**pin **s**tate **t**rapping).[49, 50]
1986 beschrieben *Hauser et al.* die Möglichkeit, durch Verwendung eines zweiten Lasers anderer Wellenlänge den Quintett-Zustand wieder in den Grundzustand zu schalten. Dieser Effekt wird als Reverse-LIESST-Effekt bezeichnet.[51] Durch diese Möglichkeit der gezielten Steuerung des Spin-Zustandes des Eisenzentrums rückte die Anwendung dieser Verbindungen als opto-magnetische Schalter ein Stück näher. Das größte Problem liegt derzeit in den tiefen Temperaturen, die zur Stabilisierung des *High-Spin*-Zustandes benötigt werden. Welche strukturellen Parameter die LIESST-Temperatur beeinflussen, ist Gegenstand der aktuellen Forschung.[52]
Auch für das lichtinduzierte Schalten zwischen dem *Low-Spin*- und dem *High-Spin*-Zustand eines Eisen(II)-Komplexes in Lösung finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele.[53–55] Die typische Lebensdauer (τ) dieser angeregten Zustände liegt hier im Bereich von unter 1 ns bis 200 ns.[56–60] Die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes liegt im Bereich von 5–10 kJ/mol.[58, 61] Es gibt derzeit keine Ansätze, wie die Lebensdauer des

angeregten Zustandes in Lösung verlängert werden kann. Das Temperaturfenster ist durch den Gefrierpunkt des Lösemittels beschränkt. Messungen unterhalb von 100 K wie beim LIESST-Effekt sind hier nicht möglich. Aufgrund der geringen Lebensdauern der angeregten Zustände und der mangelnden Perspektive, diese zu verlängern, wird derzeit wenig auf diesem Gebiet geforscht. Wie im Folgenden gezeigt wird, eröffnen die hier vorgestellten Eisen(II)-Komplexe die lange vermisste Perspektive auf diesem Gebiet.

Für die Untersuchung solch kurzlebiger Spezies in Lösung wird die Blitzlichtphotolyse verwendet.[62] Bei dieser Methode handelt es sich um eine transiente Absorptionsspektroskopie, d. h. um eine Differenzspektroskopie, bei der das UV/Vis-Spektrum der entsprechenden Verbindung vor der Belichtung als Bezugspunkt verwendet wird. Ist der Extinktionskoeffizient der gemessenen Verbindung in ihrem angeregten Zustand größer als der Extinktionskoeffizent der Verbindung im Grundzustand, so wird im transienten Absorptionsspektrum eine positive Absorptionsdifferenz beobachtet. Ist das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten genau umgekehrt, ist die Absorptionsdifferenz folglich negativ.

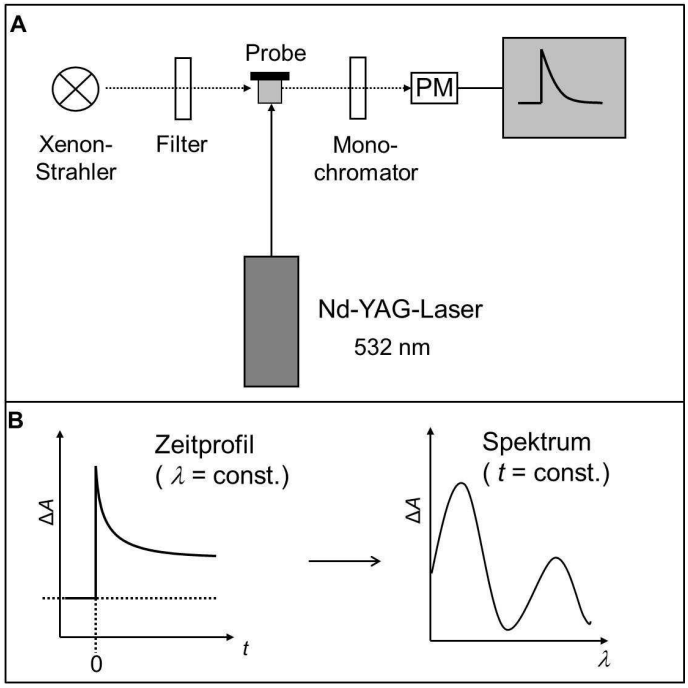


Abb. 40: A) Vereinfachte schematische Anordnung zur Blitzlichtphotolyse. (PM = Photomultiplier)[63] **B)** vereinfachte Darstellung eines Zeitprofils (links) und eines Transienten-Absorptionsspektrums (rechts).

Bei der Messung wird die in einer Küvette befindliche gelöste Probe durch einen Blitz, mit einer Blitzlichtlampe (hier Nd-YAG-Laser), angeregt. Durch einen zwischengeschalteten

Filter können unerwünschte Spektralbereiche (hier λ < 320 nm) aus dem polychromatischen Licht gefiltert werden (Abb. 40A). Durch einen Monochromator wird die Wellenlänge des Lichtes, welches auf den Photomultiplier trifft, eingestellt. Am Ausgabegerät (Computer) wird die zeitliche Zu- bzw. Abnahme des Transienten in Form von Abklingkurven dargestellt (Abb. 40B, links). Absorptionsspektren von Transienten können anschließend durch Wiederholung der beschriebenen Messung bei verschiedenen Wellenlängen erstellt werden. Dabei wird aus den gemessenen Abklingkurven die Änderung der optische Dichte zu einer bestimmten Zeit gegen die Wellenlänge aufgetragen (Abb. 40B, rechts).
Zur Untersuchung von Spin-Crossover-Verbindungen wurde diese Methode erstmals im Jahr 1982 von *McGarvey* und *Lawthers* erfolgreich angewendet.[64]
Im Folgenden wird die Lebensdauer des angeregten Zustandes von Verbindung **7** untersucht. Vorversuche an methanolischen Lösungen dieser Verbindung deuteten auf außergewöhnliche photophysikalische Eigenschaften hin, was eine detaillierte Studie dieser Verbindung auslöste.

3.14.1 Photochemische Untersuchungen von $[Fe'(S)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ 7

Transiente Absorptionsspektren von Verbindung **7** sind in Abbildung 41A zusammen mit dem UV/Vis-Spektrum der Verbindung (MeOH) gezeigt.
Die Absorptionen sind im Bereich von 315–600 nm bei verschiedenen Zeiten nach dem Laserpuls (0.2 µs, 0.8 µs, 1.5 µs und 2.6 µs) aufgenommen. Im Spektrum wird eine negative Absorptionsdifferenz bei 505 nm beobachtet (Abb. 41A). Diese resultiert aus der Löschung der MLCT-Bande des Grundzustandes. Des Weiteren ist eine positive Absorptionsdifferenz bei 381 nm zu erkennen, d.h. hier absorbiert der angeregte Zustand stärker als der Grundzustand. Diese Rotverschiebung der Absorption im UV-Bereich des Spektrums steht im Einklang mit einem photochemisch induzierten Spin-Crossover vom *Low-Spin*- in den *High-Spin*-Zustand.[65]
In Abbildung 41B ist das kinetische Abklingprofil für Verbindung **7** in MeOH gezeigt. Das Abklingen des Signals bis zur Nulllinie zeigt, dass der photochemisch induzierte Prozess vollständig reversibel ist.
Wiederholungen der Messung bei verschiedenen Probenkonzentrationen zeigten keine Unterschiede im Verlauf der Abklingprofile. Eine unterschiedliche Lebensdauer des angeregten Zustandes wurde demnach nicht gemessen. Es kann daher von einer

Konzentrationsunabhängigkeit der beobachteten Lebensdauer des angeregten Zustandes ausgegangen werden.

Die beschriebenen Charakteristika, Verlauf des transienten Absorptionsspektrums, vollständige Reversibilität und Konzentrationsunabhängigkeit des photochemisch induzierten Prozesses entsprechen denen eines photochemisch induzierten LS→MLCT→HS→LS-Übergangs. Alle im weiteren Verlauf photochemisch untersuchten Verbindungen zeigen diese Charakteristika ebenfalls.

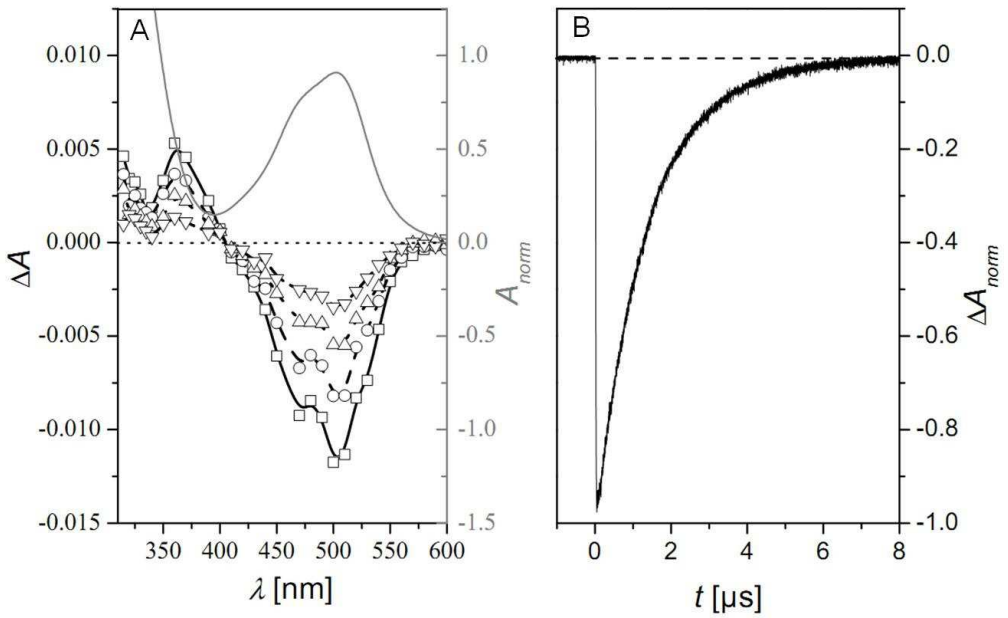


Abb. 41: A) Transientenspektrum von Komplex **7** in MeOH für verschiedene Zeiten nach dem Laserpuls (532 nm, 5 mJ/Puls, □ = 0.2 µs, ○ = 0.8 µs, **Δ** = 1.5 µs, **Δ** = 2.6 µs nach dem Puls). Graue Linie: auf eine Absorption von 1 normiertes UV/Vis-Spektrum von **7** in MeOH; **B)** Abklingprofil nach Anregung von **7** in MeOH bei λ_{Obs} = 500 nm.

Während in der Literatur generell im Falle von Eisen(II)-Verbindungen eine Lebensdauer des Quintett-Zustandes von $\tau < 1$ bis 200 ns beschrieben wird (bei RT), wird bei $[Fe'(S)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ **7** eine deutlich längere Lebensdauer gemessen. Die Lebensdauer des angeregten Zustandes beträgt hier 1700 ns. Ein derart langlebiger angeregter Zustand ist unter den angegebenen Bedingungen in der Literatur für andere Eisen(II)-Komplexe noch nicht beschrieben.

Aufgrund dieser ungewöhnlich langen Lebensdauer des angeregten Zustandes wurde die Temperaturabhängigkeit des Abklingprozesses bestimmt. Sollte hier eine starke

Temperaturabhängigkeit festgestellt werden, könnte durch Kühlen der Lösung die Lebensdauer des *High-Spin*-Zustandes nochmals deutlich verlängert werden.

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit wurden die Messungen bei verschiedenen Temperaturen wiederholt (Temperaturbereich: 313–258 K; Abb. 42A). Die Lebensdauer des angeregten Zustandes stieg dabei bis auf 6840 ns bei 258 K. Es wird also eine starke Temperaturabhängigkeit beobachtet. Der gerätetechnische Aufbau erlaubte Messungen bei noch tieferen Temperaturen nicht. Da der Gefrierpunkt von MeOH mit –98 °C noch lange nicht erreicht ist, scheint bei entsprechenden Temperaturen eine Lebensdauer des angeregten Zustandes im hohen µs-Bereich möglich.

Durch Anwendung der Arrhenius-Gleichung (Gl. 1) war es möglich, die Aktivierungsenergie für die Wiederbesetzung des Grundzustandes zu bestimmen.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E_A}{RT}\right)} \qquad \text{(Gl. 1)}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \qquad \text{(Gl. 2)}$$

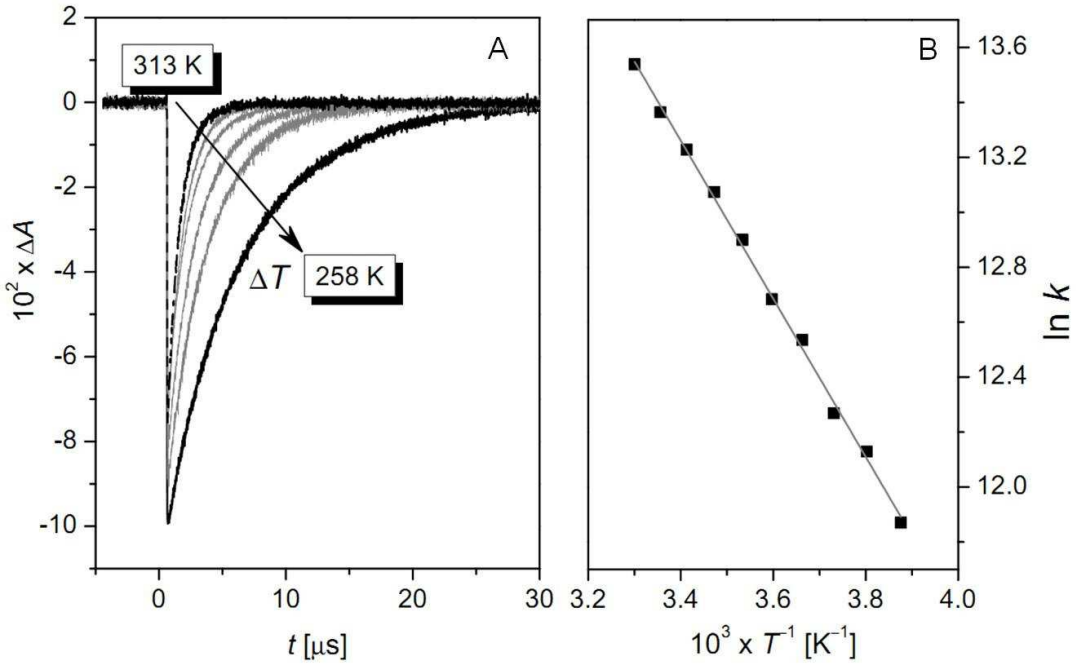


Abb. 42: A) Abklingprofile nach Anregung von Verbindung **7** in MeOH im Temperaturbereich von 313–258 K, λ_{Obs} = 500 nm. **B)** Arrhenius-Auftragung (ln *k* gegen 1/*T*) zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Durch die Arrhenius-Auftragung (ln k gegen $1/T$, Gl. 2) wurde eine Aktivierungsenergie von 22 kJ/mol bestimmt (Abb. 42B). Eine derart hohe Aktivierungsenergie ist für den Prozess des Spin-Crossovers in der Literatur noch nicht beschrieben.

Wie in Kapitel 3.14.4 gezeigt wird, ist diesbezüglich Verbindung **7** kein Einzelfall. Vielmehr scheint die spezielle Ligandenumgebung die Ursache für die hohen Aktivierungsenergie zu sein. Ansätze zur Deutung der hohen Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes und die ungewöhnliche lange Lebensdauer des *High-Spin*-Zustandes werden in Kapitel 3.14.5 ausführlich diskutiert.

3.14.2 Lösemittelabhängigkeit des photochemischen Prozesses

Im Festkörper werden die Spin-Crossover-Eigenschaften von salzartigen Eisen(II)-Komplexen durch das Gegenion beeinflusst.[4, 66] Auch Einschlüsse von Lösemittelmolekülen haben auf das Phänomen des Spin-Crossover großen Einfluss, hier insbesondere auf die Sprungtemperatur ($T_{1/2}$, Abb. 3).[67, 68] Im Wesentlichen werden dafür Packungseffekte, welche die Kooperativität zwischen den Molekülen beeinflussen, verantwortlich gemacht.[3, 4, 69]

In Lösungen mit submillimolarer Probenkonzentration (wie hier bei den photochemischen Untersuchungen verwendet) sollten kooperative Effekte hingegen keinen großen Einfluss haben; es werden die Eigenschaften von Ensembles isolierter Moleküle untersucht. Welchen Einfluss das umgebende Medium (das Lösemittel) auf das Verhalten des einzelnen Moleküls hat, wurde bei Verbindungen deren Spin-Crossover photochemisch induzierbar ist, bisher nicht systematisch untersucht.

Ein erster Schritt, den Einfluss verschiedener Lösemittel auf die photochemischen Eigenschaften von Verbindung **7** systematisch zu untersuchen, wurde im Rahmen dieser Arbeit unternommen. Eine Übersicht der verwendeten Lösemittel ist in Tabelle 8 zusammengefasst. Für einige Lösemittel wurde bereits die Aktivierungsenergie des Abklingprozesses bestimmt. Für die übrigen Lösemittel stehen die temperaturabhängigen Messungen noch aus.

Es wurde festgestellt, dass die Lebensdauer des angeregten Zustandes lösemittelabhängig ist. Je nach Lösemittel variiert diese zwischen 1.1 µs und 2.2 µs (bei Raumtemperatur). Besonders groß ist der Einfluss von Ethylacetat auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes (3.4 µs). Warum die Lebensdauer des angeregten Zustandes von Verbindung **7** in Ethylacetat länger ist als in allen anderen Lösemitteln, ist Gegenstand aktueller Arbeiten.

Tabelle 8: Lebensdauer des angeregten Zustandes bei Raumtemperatur und die ermittelten Aktivierungsenergien (nach dem Arrhenius-Modell) für Komplex **7**, in verschiedenen Lösemitteln.

Lösemittel	τ^a [µs]	E_A [kJ/mol]
Methanol	1.7	21.9±0.3
Glycerin	1.1	-
Dichlormethan	1.9	21.6±0.4
Ethylacetat	3.4	-
Chloroform	2.2	-
Acetonitril	2.1	-
Dimethylformamid	1.5	-
Hexafluoro-2-propanol	1.4	-
Wasser	1.4	20.9±0.6

[a] Abschätzung des relativen Fehlers $\Delta\tau \pm 7$ %

Die drei bestimmten Aktivierungsenergien liegen maximal 1 kJ/mol auseinander. Von einem großen Einfluss des Lösemittels auf die Aktivierungsenergie kann nach Lage der bisherigen Daten folglich nicht gesprochen werden. Um eine endgültige Aussage über den Einfluss des Lösemittels auf die Aktivierungsenergie zu treffen, ist die Datenmenge noch zu gering.

3.14.3 Femtosekunden-Laserlichtphotolyse

Verbindung **7** zeigt nach photochemischer Anregung eine außergewöhnlich lange Lebensdauer des Quintett-Zustandes. Auf Grundlage dieser Beobachtung wurde überprüft, ob auch auf der Femtosekunden-Zeitskala nach photochemischer Anregung ein ungewöhnliches Verhalten zu beobachten ist.

Bei der Femtosekunden-Laserlichtphotolyse wird nicht wie bei der Nanosekunden-Laserlichtphotolyse die Repopulation des Grundzustandes, sondern die Besetzung des Quintett-Zustandes aus dem ^{3}MLCT-Zustand untersucht (Abb. 43A).

Analog zu Beispielen literaturbekannter Eisen(II)-Verbindungen ist zu vermuten, dass die Besetzung des ^{3}MLCT-Zustandes von Verbindung **7** aus dem ^{1}MLCT-Zustand innerhalb von 80 fs abgeschlossen ist und damit für diese Methode zu schnell sein wird. Es wird also eine Abklingkurve aus dem ^{3}MLCT-Zustand in den Quintett-Zustand erwartet. Das Abklingen sollte nach ca. 1 ps vollständig abgeschlossen sein. Der besetzte Quintett-Zustand ist auf der ps-Zeitskala stabil.

In der Literatur sind primär zwei Eisen(II)-*Low*-*Spin*-Verbindungen auf der Femtosekunden-Zeitskala untersucht worden: Zum einen die Eisenkomplexe von Bipyridylliganden ($[Fe(bpy)_3]^{2+}$) und zum anderen die $[Fe'tren(py)_3']^{2+}$-Komplexe.[70] Der Verlauf der Abklingkurven aus dem Triplett- in den Quintett-Zustand entspricht bei beiden Verbindungen den zuvor beschriebenen Erwartungen.[71]

Um die literaturbekannten Daten zu reproduzieren und damit ggf. auftretende Messfehler zu erkennen, wurde die Verbindung $[Fe'trenpy_3'](BF_4)_2$ unter den gleichen Bedingungen wie Verbindung **7** untersucht.

Die Abklingkurven der Referenzverbindung und von Verbindung **7** ähneln sich stark (Abb. 43B) und entsprechen dem in der Literatur beschriebenen Verlauf. Bei beiden Verbindungen erfolgt das Abklingen aus dem Triplett-Zustand in den Quintett-Zustand tatsächlich in einem Zeitfenster von ca. 500 fs. Dieser ist auf der gemessenen Zeitskala bei beiden Verbindungen stabil.

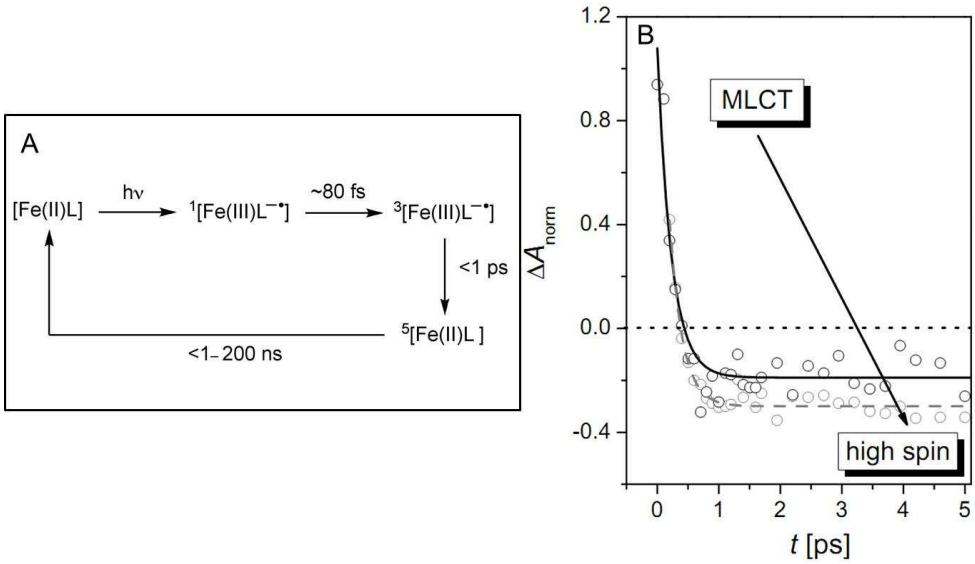


Abb. 43: A) Schematischer Reaktionsverlauf eines Fe(II)-Spin-Crossover-Komplexes nach photochemischer Anregung **B)** Transientes Absorptionsprofil von Verbindung **7** auf der Picosekunden-Zeitskala (gestrichelte graue Linie/graue Punkte, bei 570 nm) und $[Fe'trenpy_3'](BF_4)_2$ (schwarze Linie/schwarze Punkte, bei 620 nm) in MeOH. Die Anregung erfolgte bei 387 nm.

Auf der fs-Zeitskala verhält sich Verbindung **7** also genau wie die wenigen bisher untersuchten Eisen(II)-Komplexe.

Im Folgenden werden die bisherigen Ergebnisse der photochemischen Messungen an Verbindung **7** kurz zusammengefasst, bevor im Anschluss der Einfluss verschiedener Substituenten am Liganden untersucht wird.

Verbindung **7** zeigt nach photochemischer Anregung (532 nm) auf der ns-Zeitskala bei Raumtemperatur mit 1700 ns die längste bisher beobachtete Lebensdauer des Quintett-Zustandes. Alle Ergebnisse stehen im Einklang mit einem photochemisch induzierten LS→MLCT→HS→LS-Zyklus:

- die Löschung der MLCT-Bande
- Prozess ist vollständig reversibel
- Konzentrationsunabhängigkeit

Untersuchungen zur Lösemittelabhängigkeit des Prozesses zeigen, dass die Lebensdauer je nach Lösemittel bei Raumtemperatur zwischen 1.1 µs und 2.2 µs variiert.

Durch Wiederholung der Messung bei verschiedenen Temperaturen wurde die Aktivierungsenergie des Abklingprozesses bestimmt. Diese ist mit 22 kJ/mol in einer Größenordnung, wie sie für das Phänomen des Spin-Crossovers bei Eisen(II)-Komplexen noch nicht beschrieben wurde.

Die Femtosekunden-Laserlichtphotolyse zeigt beim Vergleich der Ergebnisse von Verbindung **7** mit dem literaturbekannten System ($[Fe'trenpy_3'](BF_4)_2$) keine markanten Unterschiede. Das bedeutet, dass bei der Bildung des Quintett-Zustandes von Verbindung **7** keine signifikante Hemmung vorliegt.

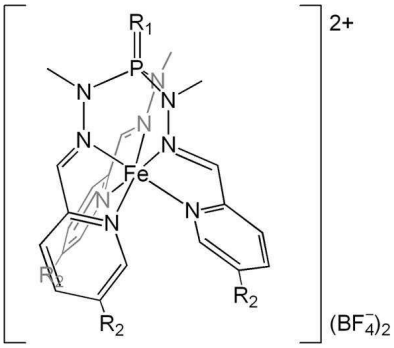
3.14.4 Substituenteneinfluss auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes

Im Folgenden wird der Einfluss verschiedener Substituenten am Grundgerüst (Verbindung **7**) auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes untersucht. Gerade in der Photochemie von Ruthenium-Komplexen wurde gezeigt, dass durch unterschiedliche Substituenten am Liganden die Lebensdauer des angeregten Zustandes (^{3}MLCT) beeinflusst wird.[72]

Über den Einfluss von Substituenten auf die Lebensdauer des Quintett-Zustandes von Eisen(II)-Komplexen ist bisher wenig bekannt. Hier wurden bisher lediglich Eisen(II)-Komplexe unterschiedlich substituierter 2,6-Dipyridyl-4-phenyl-*s*-triazin-Liganden und Sal_2trien-Liganden (Sal = salen = Bis(salycyliden)ethylendiaminato) untersucht.[57, 73] Diese

Arbeit zeigt, dass verschiedene Substituenten am Ligandengerüst die Lebensdauer des Quintett-Zustandes beeinflussen. Um Substituenteneinflüsse so zu systematisieren, dass Vorhersagen über deren Einfluss getroffen werden können, wurden bisher zu wenige Verbindungen untersucht.

Die in Abbildung 44 dargestellten Eisen(II)-Verbindungen wurden photochemisch untersucht, um den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten auf die Lebensdauer des Quintett-Zustandes und auf die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes festzustellen.



Verbindung:	R1	R2
6	O	H
7	S	H
14	S	OH
15	O	OH
21	S	$O(CH_2)_4SCN$

Abb. 44: Im Rahmen dieser Arbeit photochemisch untersuchte Eisen(II)-Komplexe.

Der Komplex $[Fe'(S)P(N^{Me}NpyOH)_3'](BF_4)_2$ **14** unterscheidet sich von Verbindung **7** lediglich durch die Hydroxyl-Gruppen in 5-Position an den Pyridinringen. Hier wurde eine deutlich kürzere Lebensdauer gemessen. Bei Raumtemperatur in Methanol ist die Lebensdauer des angeregten-Zustandes 1.23 µs kürzer als bei der unsubstituierten Verbindung **7** (vergl. Tab. 9).

Die Messung der Verbindung $[Fe'(S)P(N^{Me}NpyO(CH_2)_4SCN)_3'](BF_4)_2$ **21**, welche in 5-Position an den Pyridinringen mit Etherfunktionen substituiert ist, zeigt im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung **7** ebenfalls eine kürzere Lebensdauer (0.93 µs) des angeregten Zustandes. Die Aktivierungsenergien liegen in beiden Fällen unter der bei Verbindung **7** beobachteten.

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes von Verbindung **6** (R_1 = O) ist dagegen die längste bisher gemessene. Sie ist bei Raumtemperatur sogar noch fünf Mal länger als die bei Verbindung **7** gemessene.

Hier stellt sich die Frage, wie dieser Unterschied zu begründen ist. Der einzige strukturelle Unterschied zwischen den Verbindungen **6** und **7** liegt im Substituenten am Phosphoratom. Die Festkörperstrukturen beider Verbindungen (Kapitel 3.4), sowie die ^{1}H-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen, zeigen keine signifikanten Unterschiede. Die längere Lebensdauer des

angeregten Zustandes von **6** kann also nicht durch Unterschiede beider Verbindungen im Grundzustand begründet werden.

Wird Verbindung **6** wiederum in 5-Position an den Pyridinringen mit Hydroxyl-Gruppen substituiert (Verbindung **15**), so wird auch hier, verglichen mit der unsubstituierten Verbindung $[Fe'(O)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ **6**, eine geringere Lebensdauer des angeregten Zustandes gemessen. Dieses Resultat entspricht der Tendenz, die zwischen den Verbindungen **7** und **14** festgestellt wurde.

Das lässt die Vermutung zu, dass der +M-Effekt der Hydroxylgruppen in 5-Position an den Pyridinringen einen negativen, die Lebensdauer des Quintett-Zustandes verkürzenden Einfluss auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes hat.

Die Synthese eines Liganden mit einem –M-Effekt in 5-Position der Pyridinringe lässt also einen positiven, die Lebensdauer des Quintett-Zustandes verlängernden Einfluss erwarten.

Die durch eine Arrhenius-Auftragung bestimmten Achsenabschnitte sind in allen Verbindungen nahezu gleich ($\ln k$ = 22.5–22.3). Die unterschiedlichen Lebensdauern der angeregten Zustände müssen daher durch die unterschiedlichen Steigungen erklärt werden. Daher ist der Einfluss der Substituenten auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes hauptsächlich durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien zu erklären (Tab. 9). Eine genauere Erklärung, wie die Substituenten die Aktivierungsenergie der Repopulation des Grundzustandes beeinflussen, wird im Kapitel 3.14.5 gegeben.

Die Lebensdauern der angeregten Zustände bei Raumtemperatur und –15 °C sowie die ermittelten Aktivierungsenergien sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Lebensdauer des angeregten Zustandes τ bei exemplarischen Temperaturen, sowie die ermittelten Aktivierungsenergien (nach dem Arrhenius-Modell) in Methanol.

Verbindung:	τ^a bei RT [µs]	τ^a bei –15°C [µs]	E_A [kJ/mol]
$[Fe(S)P(NMeNpy)_3](BF_4)_2$ **7**	1.70	6.8	21.9±0.3
$[Fe(S)P(NMeNpyOH)_3](BF4)_2$ **14**	0.47	1.3	18.0±0.2
$[Fe(S)P(NMeNpyOC_4SCN)_3](BF_4)_2$ **21**	0.77	2.5	20.0±0.3
$[Fe(O)P(NMeNpy)_3](BF_4)_2$ **6**	8.50	31.9	23.8±0.2
$[Fe(O)P(NMeNpyOH)_3](BF_4)_2$ **15**	2.00	6.2	20.5±0.1

[a] Abschätzung des relativen Fehlers der Lebensdauer τ: ± 3 %; aufgrund der Verwendung eines Thermostats zur Temperaturkontrolle sind die abgeschätzten Fehler hier deutlich geringer als bei den Daten aus Tabelle 8.

3.14.5 Diskussion

Beim Übergang vom *Low-Spin*- in den *High-Spin*-Zustand kommt es zu einer Änderung der Fe–N-Bindungslängen von ca. 1.9 Å auf ca. 2.2 Å (Abb. 45). Diese Gesetzmäßigkeit reicht in der Regel aus, um zum Beispiel die ermittelten Kinetiken, Reaktionsenthalpien, Reaktionsentropien oder beobachteten Volumenänderungen beim Spin-Crossover zu erklären. Auf diese Art und Weise können auch die bei photochemischen Messungen bestimmten Aktivierungsenergien für die Repopulation des Grundzustandes im Bereich von 5–12 kJ/mol und das enge Zeitfenster, in dem sich die Lebensdauer der angeregten Zustände der Eisen(II)-Komplexe befindet, erklärt werden.

Wird dieses Konzept als Grundlage verwendet, sind weder deutlich längere Lebensdauern der angeregten Zustände noch deutlich höhere Aktivierungsenergien für die Wiederbesetzung des Grundzustandes zu erwarten, als die in der Literatur für andere Eisen(II)-Komplexe beschriebenen. Die unterschiedlichen Aktivierungsenergien und Lebensdauern des angeregten Zustandes verschiedener Eisen(II)-Komplexe werden in erster Näherung durch den energetischen Unterschied zwischen dem *Low-Spin*- und dem *High-Spin*-Zustand erreicht (Verschiebung der Potenzialtöpfe auf der Ordinate, Abb. 45).

Alle untersuchten Verbindungen (**6**, **7**, **14**, **15** und **21**, Abb. 44) zeigen jedoch nach photochemischer Anregung eine außergewöhnlich lange Lebensdauer des Quintett-Zustandes. Die Aktivierungsenergien sind, verglichen mit den Literaturwerten anderer Eisen(II)-Komplexe, bemerkenswert hoch.

Diese Ergebnisse stehen im Wiederspruch zu den beschriebenen Erwartungen. Die Annahme, dass es durch die photochemische Anregung lediglich zu einer Änderung der Fe–N-Bindungslängen kommt, reicht hier nicht aus. Gerade die hohen Aktivierungsenergien für die Wiederbesetzung des Grundzustandes sind durch dieses Konzept nicht schlüssig erklärbar. Einen solch drastischen Anstieg der Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes einzig durch eine Verschiebung der Potenzialtöpfe auf der Ordinate zu erklären, ist nicht möglich.

In der Literatur werden bisher nur wenige Beispiele beschrieben, in denen es zu einem vergleichbaren Widerspruch kam.

So beschrieben *Hauser et al.* bei Komplexen des Typs $[Fe'terpy_2']^{2+}$ neben der Änderung der Fe–N-Bindungslängen auch eine „Biegebewegung“ der tridentaten Liganden.[74] Daraus resultiert die Einführung einer weiteren Dimension für die Darstellung der Potenzialkurven.

Bei photochemischen Untersuchungen verschiedener Eisen(II)-Komplexe stellten *McGarvey et al.* bei dem Eisen(II)-Komplex des Liganden Tetrakis(2-pyridylmethyl)-trans-1,2-cyclohexandiamin im Vergleich zu den anderen untersuchten Verbindungen ungewöhnlich hohe Aktivierungsparameter ($\Delta H^{\ddagger}$, $\Delta S^{\ddagger}$) fest. Sie begründeten dieses Ergebnis mit der Änderung des trigonalen Verzerrungswinkels Θ (Abb. 15) beim Wechsel zwischen Grund- und angeregtem Zustand.[75] Das in Abbildung 45 dargestellte Schema der Potenzialkurven würde sich auf eine dritte Dimension, die Änderung des trigonalen Verzerrungswinkels ($\Delta\Theta$), erweitern (Abb. 46).

Grundlage für diese Annahme waren Arbeiten von *Purcell* (1979) und *Vanquickenborne* (1981), welche eine Verbindung zwischen der Koordinationsgeometrie von d^6-Übergangsmetallkomplexen und dem Phänomen des Spin-Crossovers in theoretischen Arbeiten beschrieben.[76, 77]

In einer weiteren Arbeit von *McCusker et al.* wurde dieser Zusammenhang systematisch untersucht. In dieser Arbeit wurden Eisen(II)-Komplexe hexadentater Liganden untersucht, bei denen es beim Übergang vom *Low-Spin*- in den *High-Spin*-Zustand neben der Änderung der Fe–N-Bindungslängen zu einer Vergrößerung des trigonalen Verzerrungswinkels kommt, also eine Geometrieänderung in Richtung eines „idealeren“ Oktaeders.[78]

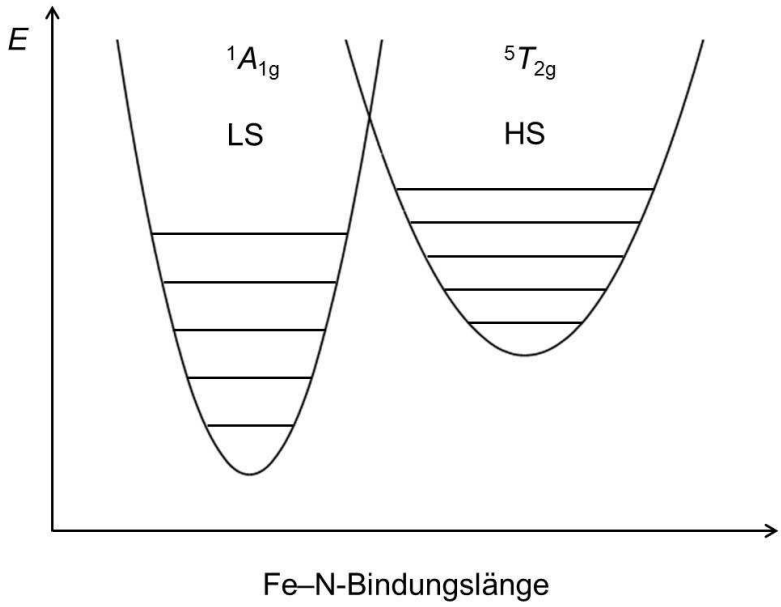


Abb. 45: Schematische Darstellung der Potenzialtöpfe des *Low-Spin*-($^1A_{1g}$, ls) und des *High-Spin*-($^5T_{2g}$, hs)-Zustandes eines Eisen(II)-Spin-Crossover-Komplexes.[5]

Ähnliche drastische Auswirkungen auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes oder die Aktivierungsenergien für die Wiederbesetzung des Grundzustandes, wie bei den hier untersuchten Verbindungen, wurden jedoch nicht beobachtet.

Alle diese Arbeiten liefern jedoch die Grundlage für eine Hypothese, welche die ungewöhnlich lange Lebensdauer des angeregten Zustandes der hier untersuchten Verbindungsklasse erklärt.

Im Fall von Verbindung **7** beträgt der trigonale Verzerrungswinkel im Festkörper 43 °. Wird der entsprechende Zink-Komplex (**5**) als Modellsystem für den *High-Spin*-Zustand von Verbindung **7** verwendet, können wertvolle Rückschlüsse auf die Struktur des angeregten Zustandes gezogen werden. Der trigonale Verzerrungswinkel beträgt hier 19 ° und ist damit deutlich kleiner als bei Verbindung **7**.

Es wird also neben der Änderung der Fe–N-Bindungslängen eine massive Strukturänderung beim Wechsel vom *Low-Spin*- in den *High-Spin*-Zustand erwartet. Diese Strukturänderung kann durch die Änderung der Koordinationsgeometrie von oktaedrisch zu trigonal prismatisch am besten beschrieben werden. Dadurch wird die Einführung einer dritten Dimension (die Änderung des trigonalen Verzerrungswinkels Θ) analog zu den Arbeiten von *McGarvey et al.* unabdingbar.

Die Änderung des trigonalen Verzerrungswinkels ist hier jedoch deutlich größer als in allen bisher in der Literatur beschriebenen Eisen(II)-Verbindungen und würde damit die hohen

Aktivierungsenergien und langen Lebensdauern der angeregten Zustände erklären. Erste Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen deuten darauf hin, dass sich die Strukturen des *High-Spin*- und des *Low-Spin*-Zustandes von Verbindung **7** in ihren Koordinationsgeometrien auf die zuvor beschriebene Art und Weise unterscheiden.[79]

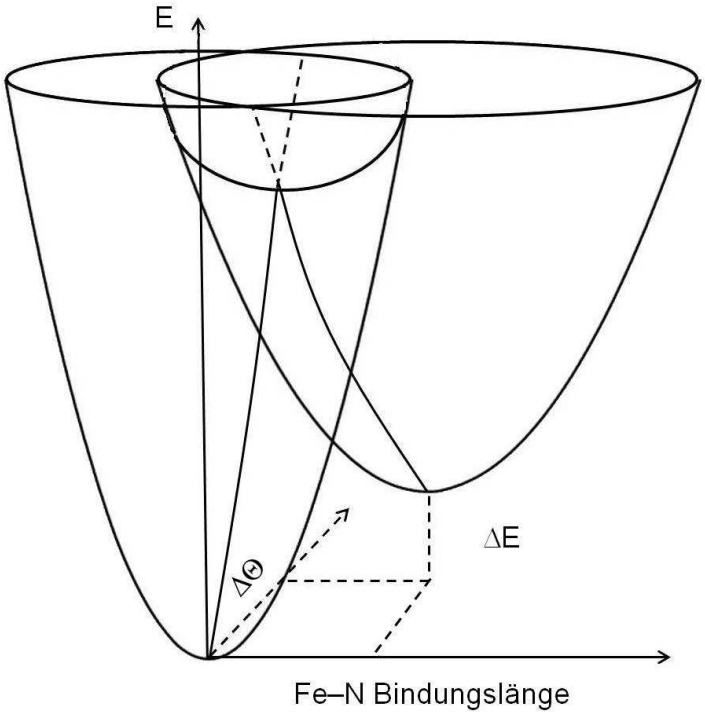


Abb. 46: Schematische Darstellung der Potenzialflächen eines Fe(II)-Spin-Crossover-Komplexes als Funktion der Fe–N-Bindungslänge und des trigonalen Verzerrungswinkels Θ.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen (Tab. 9) sind in Bezug auf ihre Fe–N-Bindungslängen und Bindungswinkel im Grundzustand sehr ähnlich. Die Arrhenius-Parameter k_0 sind bei allen hier untersuchten Eisen(II)-Komplexen sehr ähnlich. Diese Parameter stellen ein Maß für entropische Faktoren dar. Die Ähnlichkeit ist ein Hinweis darauf, dass die strukturellen Änderungen beim Wechsel der Moleküle in den *High-Spin*-Zustand sehr ähnlich sind. Auch erste DFT-Rechnungen bestätigen, dass die Strukturen der *High-Spin*-Zustände der Verbindungen **6** und **7** sehr ähnlich sind. Daher liegt die Schlussfolgerung nahe, dass die für Verbindung **7** aufgestellte Hypothese für alle in Tabelle 9 dargestellten Verbindungen gilt.

Wie bereits beschrieben, ist davon auszugehen, dass ΔFe–N und ΔΘ bei allen untersuchten Verbindungen in der gleichen Größenordnung liegen. Die Substituenten beeinflussen demnach lediglich den energetischen Unterschied der Potenzialkurven zueinander. Dies geschieht durch eine Verschiebung der Potenzialtöpfe auf der Ordinate (Abb. 44).

Das bedeutet für den Vergleich der Verbindungen **6** und **7**, dass es durch den Austausch des Schwefelatoms gegen ein Sauerstoffatom zu einer Annäherung der Potenzialtöpfe des *Low-Spin*- und des *High-Spin*-Zustandes auf der Ordinate kommt. Dadurch ist die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes bei Verbindung **6** größer als bei Verbindung **7**. Der Unterschied beträgt zwar lediglich 1.9 kJ/mol, erklärt jedoch die unterschiedliche Lebensdauer der angeregten Zustände beider Verbindungen.

Der gegenteilige Effekt, also ein größerer Abstand zwischen den Potenzialtöpfen von *Low-Spin*- und *High-Spin*-Zustand, ist demnach bei der Substitution der Pyridinringe mit Hydroxylgruppen anzunehmen. Dadurch wird die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes gesenkt (Vergleich: Verbindung **7** mit **14** bzw. **6** mit **15**) und eine geringe Lebensdauer des angeregten Zustandes gemessen.

Auf Grundlage dieser Annahme sind allein durch unterschiedliche Substitution des Liganden keine Sprünge bei der Lebensdauer des angeregten Zustandes im Bereich mehrerer Zehnerpotenzen zu erwarten. Ausgenommen davon sind vermutlich Substituenten, die durch sterische Wechselwirkung die „Drehbewegung“ des Liganden beeinflussen und damit die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes weiter erhöhen könnten. Dies könnte zum Beispiel durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung bei prismatischer Koordination erfolgen. Dafür würden jedoch schwierig zu synthetisierende asymmetrische Liganden benötigt werden.

3.15 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs) der Verbindungen 20 und 21

Die Verbindungen **20** und **21** sind mit spezifischen Ankergruppen für Goldsubstrate ausgestattet. In der Folge wurde versucht, diese Verbindungen in Form von SAMs auf ein Goldsubstrat aufzubringen.

Die Oberflächenbeschichtung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit durch Abscheidung aus einer Lösung. Ein Aufdampfen der Verbindungen (**20** und **21**) ist in Anbetracht ihres ionischen Charakters nicht möglich. Die folgenden Verbindungen wurden untersucht: $[Fe'tren(pyO(CH_2)_4SCN)_3'](BF_4)_2$ (**20**) und $[Fe'(S)P(N^{Me}NpyO(CH_2)_4SCN)_3'](BF_4)_2$ (**21**). Das für beide Eisen(II)-Komplexe anvisierte Bindungsmodell ist in Abbildung 47 dargestellt. Wie in Kapitel 2 beschrieben, sollen alle drei Ankergruppen am Substrat gebunden werden.

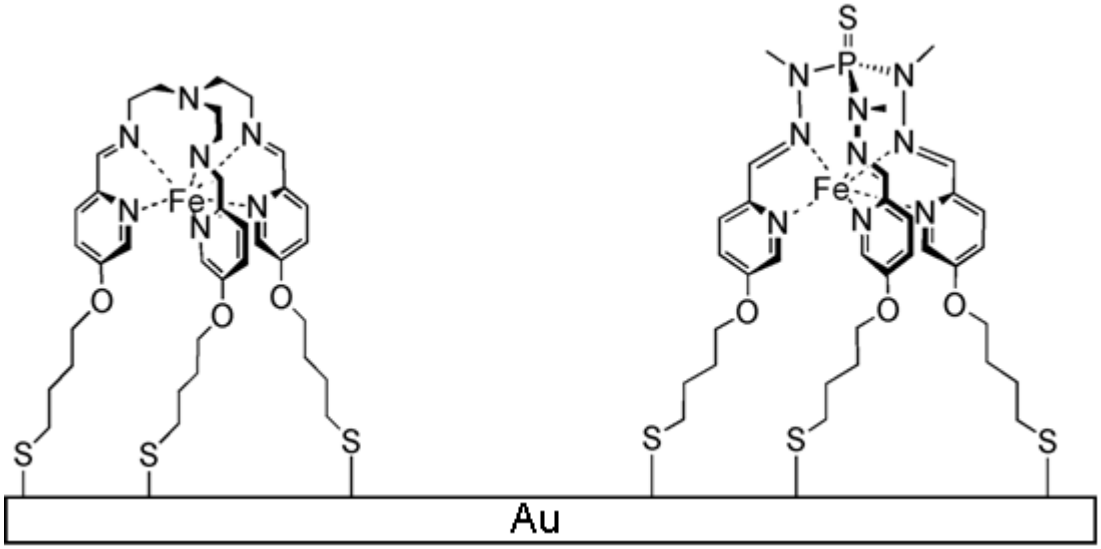


Abb. 47: Bindungsmodell für **20** (links) und **21** (rechts); Oberfläche: Au(111).

Neben der Problematik, die Verbindungen in geordneten Monolagen am Substrat zu binden, stellt sich die Frage, wie viele der drei Ankergruppen pro Molekül jeweils gebunden werden. Dass in einem tripodalen System nicht alle drei Ankergruppen an das Substrat binden, wurde bereits in der Literatur beschrieben.[80] Im Folgenden wird auf die Präparation der Monolagen und deren Charakterisierung mittels STM, IRRAS-Spektren (engl.: **i**nfra**r**ed **r**eflectance **s**pectroscopy) und XPS-Messungen (XPS: engl.: **X**-Ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy) eingegangen.

3.15.1 Herstellung der Monolagen

Das zur Präparation der Monolagen verwendete Ethanol wurde vor Verwendung mit Stickstoff entgast. Dazu wurde 15 min lang Stickstoff durch das Lösemittel geleitet. Als Substrat wurde in allen Versuchen auf Glimmerträger epitaktisch aufgewachsenes Gold (Dicke 300 nm) verwendet.

Die Substrate wurden vor der Verwendung in einer Flamme ausgeglüht. Die Monolagen der Eisenkomplexe (**20** und **21**) wurden durch Einlegen des Substrates bei 338 K (Reaktionszeit 1 h) in eine Lösung von Verbindung **20** in Ethanol (c = 0.4 mmol/l) bzw. in eine Lösung von Verbindung **21** in DMF (c = 0.4 mmol/l) hergestellt. Anschließend wurden die Substrate mit Ethanol gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Beschichtung des Substrats mit den Verbindungen **20** und **21** erfolgte bei allen Oberflächenuntersuchungen durch die beschriebene Prozedur.

3.15.2 Charakterisierung mittels STM

Zur Untersuchung von Oberflächen ist die Rastertunnelmikroskopie die Methode der Wahl.[81] Sie ermöglicht die Charakterisierung auf der Substratoberfläche von Strukturen mit molekularer Auflösung, ohne diese dabei zu zerstören. Durch STM-Messungen werden also Informationen über die Beschaffenheit der Oberfläche erhalten.

Messprinzip: Es wird eine Spannung (< 1 V) zwischen der Substratoberfläche und einer metallischen Spitze angelegt. Diese befindet sich wenige Å von der Oberfläche entfernt. Daraus resultiert unter der Voraussetzung, dass Substrat und adsorbierte Moleküle leitfähig sind, ein Tunnelstrom zwischen Probenoberfläche und STM-Spitze.

Die Spitze wird nun über die Probe gefahren, wobei der Stromfluss konstant gehalten wird (constant current mode). Dafür werden Höhenunterschiede auf der Substratoberfläche durch Auslenkung der Spitze kompensiert. Es wird ein „topographisches“ Bild der Oberfläche erzeugt.

Befinden sich also Moleküle geordnet auf der Substratoberfläche, werden auch in den STM-Bildern hochgeordnete Strukturen beobachtet.

Das STM-Bild von Verbindung **20** zeigt Vertiefungen der Oberfläche, welche durch Pfeile in Abbildung 46A markiert sind. Diese „Löcher“ sind ca. 2.5 Å tief und von unterschiedlichem Durchmesser. Des Weiteren sind auf der Oberfläche Strukturen gleichen Durchmessers zu erkennen. Verglichen mit dem Durchmesser von Verbindung **20** (ca. 7 Å) sind diese deutlich größer. Für dieses Phänomen gibt es mehrere Erklärungen, zum Beispiel die Gruppierung mehrerer Moleküle von Verbindung **20** zu kleinen Inseln.[82] Sollte dies der Fall sein, wäre keine begrenzte Größenverteilung zu erwarten, da spezifische Geometrien an der Oberfläche lediglich durch intermolekulare Wechselwirkungen hervorgerufen werden, für die es in diesem Fall jedoch keinerlei Anzeichen gibt. Eine zweite Möglichkeit, den unterschiedlichen Durchmesser der Strukturen auf der Substratoberfläche zu erklären wäre, dass es sich dabei um bei der Aufnahme entstandene Artefakte handelt. Sollten die Moleküle nicht starr an das Substrat gebunden sein, so könnten sie durch die STM-Spitze in Rotation versetzt werden. Dadurch würden die Moleküle auf den STM-Bildern größer wirken als sie in Wirklichkeit sind.

Die hohe Flexibilität der Moleküle auf der Substratoberfläche könnte alternativ auch daraus resultieren, dass nicht alle drei Ankergruppen an das Substrat gebunden sind (siehe Kap. 3.15.2 und 3.15.3). Die Bindung von Verbindung **20** über lediglich ein oder zwei der drei zur Verfügung stehenden Ankergruppen an das Substrat würde auch die beobachteten

Höhenunterschiede erklären. Die aus STM-Messungen bestimmte Höhe der Moleküle auf dem Substrat setzt sich aus der Überlagerung der geometrischen Höhe der Moleküle und der Tunnelwahrscheinlichkeit zusammen. Unterschiede in der Anzahl der gebundenen Ankergruppen würden dadurch nicht nur eine geometrische Höhenänderung bedeuten, sondern hätten auch Einfluss auf die Tunnelwahrscheinlichkeit.

Im Gegensatz zu Verbindung **20** ist es überraschenderweise nicht gelungen, geeignete Bedingungen zur Herstellung von Monolagen für Verbindung **21** zu finden, die vergleichbare STM-Bilder (Abb. 48B) ermöglicht haben. Die beobachteten Strukturen sind in ihrer Anzahl deutlich geringer und die Höhe auf dem Substrat ist im Vergleich zu Verbindung **20** deutlich geringer. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den XPS-Messungen (XPS: engl.: **X**-Ray **p**hotoelectron **s**pectroscopy). Diese zeigen, dass etwaige Signale von Verbindung **21** unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Da die Geometrie beider Verbindungen (**20** und **21**) sehr ähnlich ist, deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass Verbindung **21** nicht intakt am Substrat adsorbiert wird.

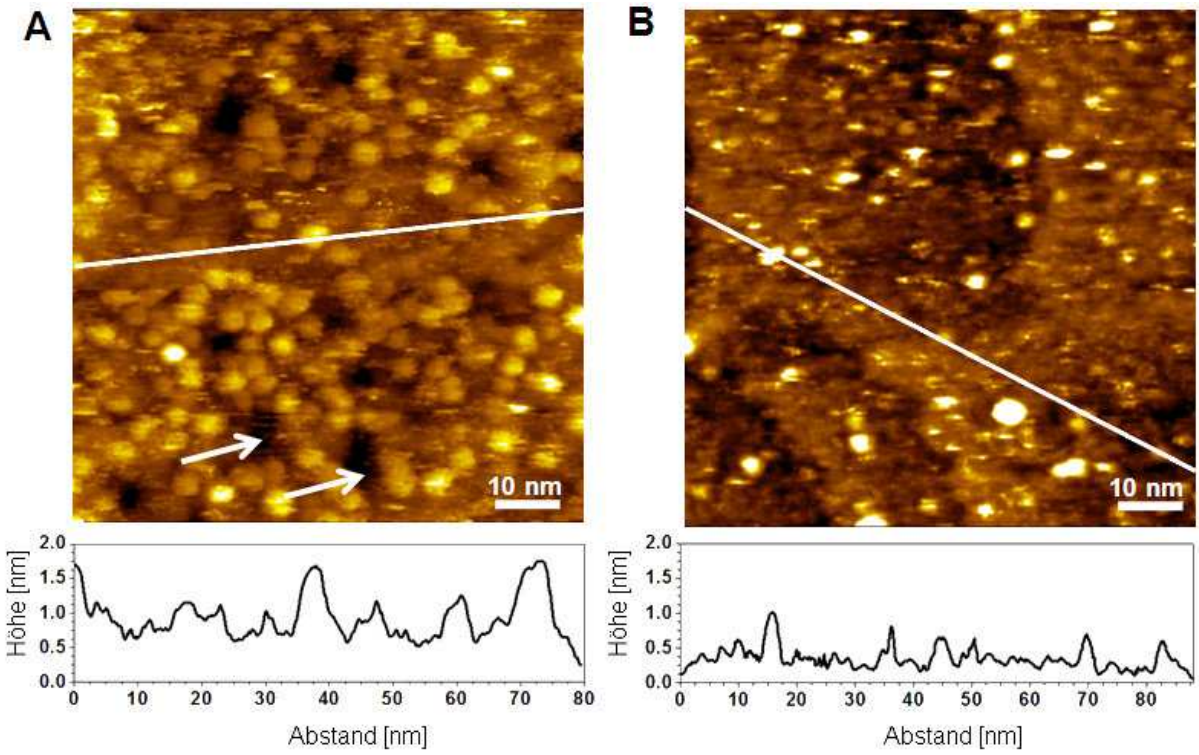


Abb. 48: STM-Bilder **A)** von Verbindung **20** und **B)** von Verbindung **21** auf Au(111)/Glimmer mit den entsprechenden Höhenprofilen (gekennzeichnet durch weiße Linien in der Abbildung).

3.15.3 Oberflächen-IR-Spektroskopie

Um den Bindungscharakter von **20** und **21** am Au-Substrat zu überprüfen und festzustellen, ob sich die Verbindungen an der Oberfläche zersetzen, wurden IRRAS-Spektren aufgenommen und mit den in KBr aufgenommenen Transmissionsspektren verglichen. Das IR-Spektrum von Verbindung **21** nach Adsorption auf dem Substrat zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum in KBr gemessenen Spektrum (Abb. 49B). Diese deuten auf eine Zersetzung von **21** bei Kontakt mit dem Substrat hin und stehen damit in Einklang mit den STM-Messungen (Kap. 3.15). Die Zersetzung könnte durch die ungewollte Reaktion der Thiophosphorylgruppe mit dem Au-Substrat begründet werden.

Alternative Lösemittel, wie zum Beispiel Ethanol, wurden für die Beschichtung des Substrats wegen der beobachteten Zersetzung der unsubstituierten Verbindung **7** in protischen Lösemitteln (Kap.3.6.1) nicht verwendet.

Anders verhält es sich mit Verbindung **20**: Das IR-Spektrum von Verbindung **20** gebunden am Substrat zeigt ein kleines dispergierendes Signal bei 2152 cm^{-1}, welches der CN-Streckschwingung der Thiocyanatgruppen zugeordnet wird (Abb. 49A).

Eine Interpretation dieses Signals ist, dass die Thiolatbildung auf der Au-Oberfläche unter Abspaltung von $[Au(CN)_2]^-$ nicht quantitativ abläuft. Damit wird die Vermutung bestätigt, dass nicht alle Ankergruppen am Substrat gebunden sind (Kap. 3.15). Die gute Übereinstimmung der IR-Spektren (**20** an das Substrat adsorbiert und **20** in KBr) im „Fingerprint-Bereich“ sowie die Anwesenheit der BF-Schwingung (1054 cm^{-1}; resultierend aus den BF_4^--Gegenionen) deuten[83] darauf hin, dass Verbindung **20** während der Adsorption an das Substrat nicht zersetzt wird (Abb. 49A). Um diese Interpretation der Daten zu untermauern und weitere Hinweise auf die Anzahl der gebundenen Ankergruppen zu erhalten, wurden XPS-Messungen von Verbindung **20**, nach Adsorption an die Au(111)-Oberfläche, durchgeführt.

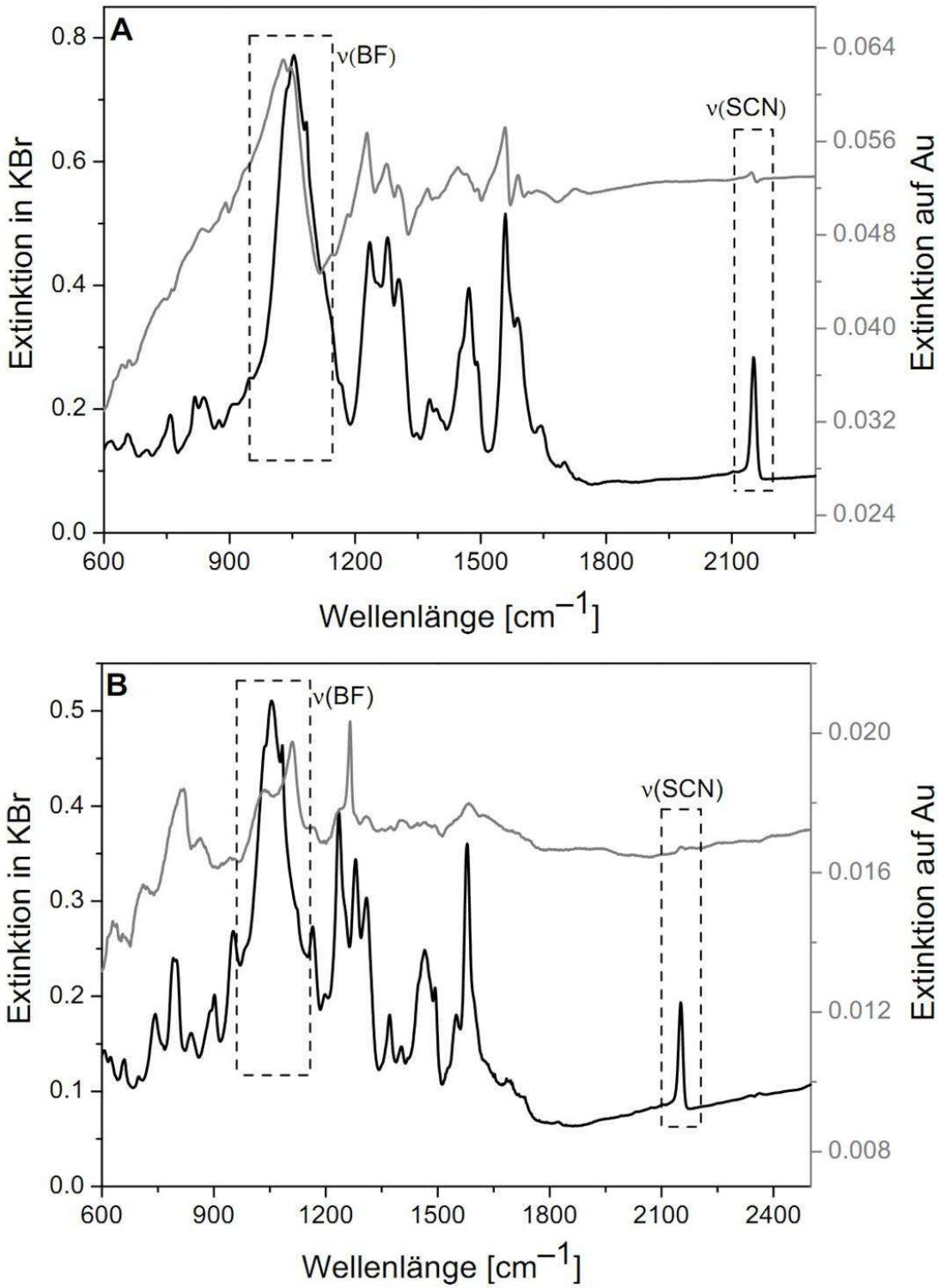


Abb. 49: IR-Spektren von **A)** Verbindung **20**; **B)** Verbindung **21**. Charakteristische Schwingungen wurden durch gestrichelte Linien hervorgehoben. Grau: mit Probe beschichtete Au-Oberfläche. Schwarz: Probe gemessen als KBr-Pressling.

3.15.4 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Neben der Bestimmung der Elementarzusammensetzung von Monolagen wird diese Methode vor allem zur Detektion des gebundenen Schwefels bei Oberflächenuntersuchungen von SAMs verwendet.

Messprinzip: Die XPS-Methode beruht auf dem Photoeffekt. Die Probe wird hierbei mit energiereicher Röntgenstrahlung angeregt, so dass Elektronen aus den Rumpfniveaus der Atome freigesetzt werden. Die Bindungsenergie wird anschließend aus der detektierten kinetischen Energie der Photoelektronen berechnet.[84]

Die berechneten Bindungsenergien sind elementspezifisch, wodurch einzelne Elemente identifiziert und aus den Intensitätsverhältnissen ihre Konzentration an der Oberfläche bestimmt werden kann. Aussagen zur chemischen Umgebung und damit zum Bindungszustand des untersuchten Elements auf der Oberfläche können durch die genaue Lage der Bindungsenergien getroffen werden.

Neben der bereits angesprochenen Möglichkeit, die Bindungsmodi des Schwefels zu untersuchen, ist für Eisenkomplexe natürlich die Oxidationsstufe des Eisenzentrums an der Substratoberfläche besonders interessant. So kann mit dieser Methode zunächst die Anwesenheit von Eisen an der Oberfläche bestätigt und darüber hinaus überprüft werden, ob das Metallzentrum während der Adsorption oxidiert wurde.

Das einzelne Signal in Form eines Dubletts im Fe $2p_{3/2}$-Spektrum zeigt, dass lediglich eine Eisenspezies adsorbiert und deutet auf die intakte Adsorption von Verbindung **20** auf dem Substrat hin. Die ermittelte Bindungsenergie entspricht den in der Literatur beschriebenen Werten für Eisen(II)-Komplexe mit N-Donor-Liganden (z. B. Phthalocyanine oder Porphyrine).[85–87]

Die Komplexität des S 2p-Spektrums von Verbindung **20** deutet darauf hin, dass mehr als eine Schwefelsorte an der Substratoberfläche vorhanden ist. Zur quantitativen Beschreibung des Spektrums werden vier Dubletts benötigt. Neben einer Thiolatspezies (Dublett bei 161.8 eV, 163 eV; 1 in Abb. 50A)[88–91] werden weitere Schwefelspezies bei 161 eV (2 in Abb. 50A), 163.4 eV (3 in Abb. 50A) und 164.8 eV (4 in Abb. 50A) im entfalteten Spektrum gefunden. Das Signal bei 161 eV wurde bereits mehrfach in unterschiedlicher Intensität bei Messungen von Thiol-SAMs beobachtet.[80, 88–90, 92] Es gibt unterschiedliche Ansätze der Interpretation.[93] Eine Möglichkeit der Interpretation ist die Zuordnung zu atomarem Schwefel, was aber unter den gegebenen Präparationsbedingungen der Schichten sehr unwahrscheinlich ist.[94] Viel wahrscheinlicher ist, dass es sich um verschiedene Bindungskonfigurationen des Thiolats

handelt.[80, 88–90, 92] In der Literatur wird dieses Signal nur zu Beginn der Thiol-Adsorption beschrieben, zu einem Zeitpunkt, bei dem die SAM-Bildung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Zu diesem Zeitpunkt kann davon ausgegangen werden, dass noch keine vollständige Ordnung auf der Substratoberfläche hergestellt ist.[89, 92, 93] Diese Interpretation steht in Einklang mit den STM-Bildern (Kap. 3.15). Auch hier sind die Moleküle ungeordnet und nicht sonderlich dicht gepackt auf dem Substrat angeordnet.

Die anderen Signale im S 2p-Spektrum befinden sich bei deutlich höheren Bindungsenergien (163.4 eV, 164.8 eV) und sind damit im typischen Bereich für Alkan-Thiocyanate.[91, 95] Alternativ können die Banden auch Disulfiden zugeordnet werden. Diese haben ebenfalls Bindungsenergien in derselben Größenordnung. Eine exakte Zuordnung der Signale ist aufgrund ihrer Breite nicht möglich. Daher sind Kurvenanpassungen in diesem Bereich eher dazu geeignet, das beobachtete Phänomen zu beschreiben und weniger dazu, eine präzise Zuordnung zu treffen. Die Anwesenheit der Banden verdeutlicht, dass nicht ausschließlich Thiolatschwefel, sondern auch ungebundene Schwefelspezies auf dem Substrat zu finden sind. Disulfide, welche intra- oder intermolekular gebildet werden, sind dabei die wahrscheinlichste Erklärung der beobachteten Signale. Das S 2p-Spektrum zeigt eindeutig, dass nicht alle drei Ankergruppen am Substrat gebunden sind.

Das F 1s-Spektrum zeigt lediglich eine Fluorspezies mit einer Bindungsenergie von 685.7 eV (Abb. 50B) und das B 1s-Spektrum ein Signal mit einer Bindungsenergie von 194.2 eV (Abb. 50D). Die Bindungsenergien entsprechen in beiden Fällen den in der Literatur bekannten Werten für BF_4^--Anionen.[96] Das F:B-Atomverhältnis entspricht nahezu dem theoretisch erwarteten Verhältnis von 4:1 und unterstützt damit die Annahme, dass das Anion ebenfalls an der Substratoberfläche co-adsorbiert. Dennoch entspricht das stöchiometrische Gesamtverhältnis von Bor und Fluor nicht dem erwarteten Wert (Tab. 10). Es können jedoch im Verhältnis zum Eisen lediglich 50 % des erwarteten stöchiometrischen Gesamtwertes wiedergefunden werden. Es liegt daher die Vermutung nahe, dass nur eines der beiden BF_4^--Anionen an der Oberfläche adsorbiert. Der Ladungsausgleich erfolgt wahrscheinlich durch Hydroxylionen (siehe O 1s-Spektrum).

Die Vermutung, dass Verbindung **20** intakt an der Oberfläche adsorbiert, wird auch durch das entfaltete N 1s-Spektrum bestätigt. Das stöchiometrische N:Fe-Verhältnis des Signals ist hier sehr nah am theoretischen Wert (Tab. 10). Das Signal kann durch ein Singulett, welches aus einer Superposition von mindestens zwei verschiedenen Stickstoffsignalen gebildet wird, beschrieben werden (Abb. 50E). Das Maximum liegt bei 399.7 eV. Die Bindungsenergie liegt dabei deutlich höher als bei Pyridinstickstoffatomen.[97, 98]

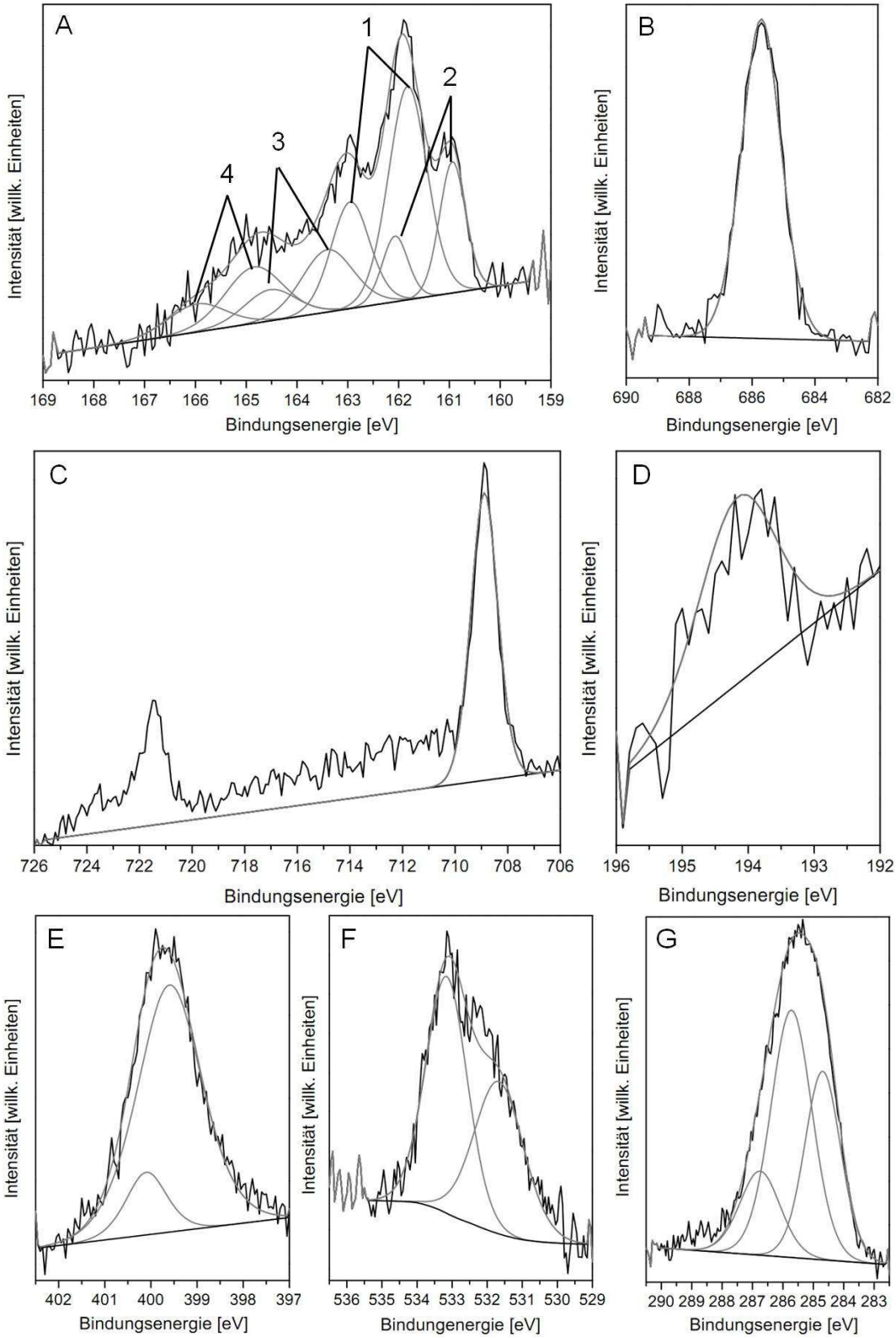


Abb. 50: XPS-Spektren einer Lage von **20** adsorbiert auf Au(111): **A)** S 2p; **B)** F 1s; **C)** Fe 2p; **D)** B 1s; **E)** N 1s; **F)** O 1s; **G)** C 1s. In allen Spektren ist die zur Berechnung der Intensität benutzte Basislinie dargestellt.

Die Linienform/breite ist mit der Anzahl der unterschiedlichen N-Spezies (Imin, tertiäres Amin und aromatischer Stickstoff) gut vereinbar. Es wäre sicher problemlos möglich, eine Kurvenanpassung für drei verschiedene Stickstoffspezies in das Spektrum zu legen. Aufgrund der nahezu identischen Bindungsenergie dieser drei Spezies und dem Wissen, dass dadurch keine neuen Informationen gewonnen werden, wurde darauf verzichtet.

Das O 1s-Spektrum zeigt zwei Signale mit einer Bindungsenergie von 533.2 eV und 531.7 eV (Abb. 50F). Der Gesamtanteil des Sauerstoffs liegt deutlich über dem aus der Stöchiometrie erwarteten Wert (Tab. 10). Wird die Intensität des Signals bei 533.2 eV, welches den Ethergruppen zuzuordnen ist,[99, 100] mit der Intensität des Eisen(II)-Signals verglichen, so wird ein O:Fe-Verhältnis nahe dem erwarteten Wert von 3:1 gefunden. Das Signal mit einer Bindungsenergie von 531.7 eV liegt im typischen Bereich für OH^--Spezies.[53] Da im beobachteten stöchiometrischen Gesamtverhältnis ein Tetrafluoridoboratanion fehlt, kann davon ausgegangen werden, dass dieses durch Hydroxylionen verdrängt wurde.

Tabelle 10: Zuordnung der spektralen Ereignisse in den XPS-Spektren für Verbindung **20** auf Au(111).

Kern-Niveau	Bindungsenergie [eV] (Beitrag der Einzelkomponente in Klammern)	Theoretisches stöchiometrisches Verhältnis der Atome zueinander	Gefundenes stöchiometrisches Verhältnis der Atome zueinander
Fe $2p_{3/2}$	708.9	1	1.0
O 1s	533.2 (56.3) 531.7 (43.7)	3	5.0
B 1s	194.2	2	0.9
F 1S	685.7	8	3.8
S $2p_{3/2}$	161.8 (45.4) 163.4 (17.8) 164.8 (18.0)	3	2.6
C 1s	284.7 (33.3) 285.7 (50.0) 286.6 (16.7)	39	36.3

Das C 1s-Spektrum zeigt ein breites Singulett, welches aus einer Superposition von mindestens drei verschiedenen Kohlenstoffsignalen gebildet wird (Abb. 50G). Das Maximum dieses Signals liegt bei 285.6 eV. Einen Beitrag zu diesem Signal liefern dabei die aliphatischen und aromatischen Kohlenstoffatome mit einer Bindungsenergie unterhalb von 285 eV. Einen weiteren Beitrag liefern die Imin-Kohlenstoffatome und die Kohlenstoffatome in *ortho*- und *para*-Position der Pyridinringe mit Bindungsenergien zwischen 285.5 eV und 286.0 eV.[97, 98, 101] Ein dritter Beitrag wird durch die Kohlenstoffatome der Ethergruppen mit einem Maximum bei 286 eV geliefert.[100, 102] Alle beschriebenen Signalpositionen und der Beitrag der Einzelkomponenten zum Gesamtsignal sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

3.15.5 Vorfunktionalisierte Oberflächen

Die beschriebene Art der Probenpräperation ermöglicht keine geordneten Monolagen der Verbindungen **20** und **21** auf Gold-Oberflächen. Eine andere Möglichkeit, geordnete Monolagen dieser Verbindungen herzustellen, bietet die Vorfunktionalisierung des Substrates. Dabei wird mit einem Netzwerk aus adsorbierten organischen Molekülen ein Muster für die Verankerung der Eisen(II)-Komplexe vorgegeben.

Erste Arbeiten zur Vorfunktionalisierung von Gold(111)-Oberflächen wurden bereits 2008 veröffentlicht.[103] Das dreizählig symmetrische Melamin und das zweizählig symmetrische PTCDI bilden dabei über Wasserstoffbrückenbindungen ein hexagonales Netzwerk aus. (Abb. 51; PTCDI = Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-di-imin).

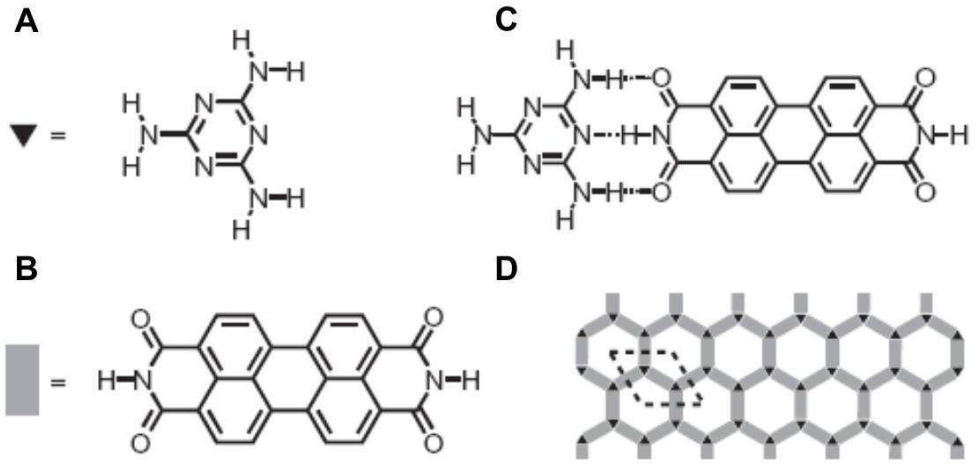


Abb. 51: Supramolekulares Netzwerk aus Melamin und PTCDI, selbstorganisiert auf Au(111); **A)** Struktur von Melamin und **B)** PTCDI; **C)** Postuliertes Bindungsmuster von Melamin-PTCDI auf der Oberfläche; **D)** Schematische Darstellung des supramolekularen Netzwerkes mit der Einheitszelle, welche als gebrochene Linie dargestellt ist.[103]

Die in den Abbildungen 51d und 52A gezeigte Honigwabenstruktur soll als Templat für den Eisen(II)-Komplex dienen. Die Moleküle adsorbieren nur in den Poren des Netzwerkes und die hexagonale Struktur des Netzwerkes bleibt erhalten. Die mit dem Netzwerk vorbeschichtete Goldprobe wird 5 Minuten lang bei Raumtemperatur in eine Lösung von Verbindung **20** in Ethanol (c = 0.4 mM) gelegt. Nach Waschen mit Ethanol und Trocknen im Stickstoffstrom wurde die Oberfläche mittels STM-Messungen untersucht (Abb. 52B). Wie in den STM-Aufnahmen zuvor, (Vergleich Abb. 52B, C mit Abb. 48A) sind Erhöhungen auf der Substratoberfläche zu erkennen. Das Netzwerk war aufgrund der unterschiedlichen Einstellungen am Gerät, welche nötig sind um die jeweilige Struktur zu detektieren, nicht mehr zu erkennen. So werden zum Detektieren der Erhöhungen auf der Oberfläche sehr viel niedrigere Ströme benötigt, als zum Detektieren des Netzwerks auf der Oberfläche. Außerdem sind die Erhöhungen topographisch deutlich höher als das Netzwerk, was zur Folge hat, dass es Wechselwirkungen zwischen der STM-Spitze und den Molekülen gibt. Dadurch sind die unteren Moleküllagen nicht mehr zu erkennen.

Dennoch sollten, wenn alle „Poren“ des Netzwerkes besetzt sind, die Erhöhungen in regelmäßigen Abständen auf der Oberfläche zu finden sein. Dies ist in Abbildung 52B nicht der Fall. Daher wurde die Reaktionszeit der vorbeschichteten Goldprobe in der 0.4 mM Lösung von Verbindung **20** in EtOH auf 10 min verlängert (Abb. 52C). Danach wurden mehr „Spots“ an der Oberfläche beobachtet, jedoch wurde in keiner der untersuchten Proben an der Substratoberfläche eine Ordnung gefunden. Es sind zwar in beiden Abbildungen (52B und 52C, weiß eingerahmt) Bereiche zu erkennen, in denen eine lineare Anordnung vorliegt, allerdings sind diese Bereiche äußerst klein und erscheinen eher zufällig. Eine derartige perlenschnurartige Anordnung könnte z. B. durch Anlagerung der Moleküle an den Kanten der für Gold(111) typischen Terrassenstrukturen entstehen. Es muss auch hier davon ausgegangen werden, dass nicht alle Poren des Netzwerkes durch Eisen(II)-Komplexe besetzt sind.

Die Vorfunktionalisierung der Goldoberfläche führte nicht zur Bildung geordneter Monolagen auf der Substratoberfläche. Die Hauptursache liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit darin, dass Verbindung **20** nur sehr kurze Zeit mit dem vorfunktionalisierten Substrat reagieren kann. Dadurch ist die vollständige Besetzung der Substratoberfläche deutlich erschwert, zumal in der Literatur beschrieben ist, dass Thiocyanatankergruppen längere Reaktionszeiten benötigen als Thiolankergruppen, um Monolagen gleicher Qualität zu erzeugen (Kap. 1.2). Längere Reaktionszeiten des vorfunktionalisierten Substrates mit der Eisen(II)-Lösung sind nicht sinnvoll, da sie zur Zersetzung des Netzwerkes führen.

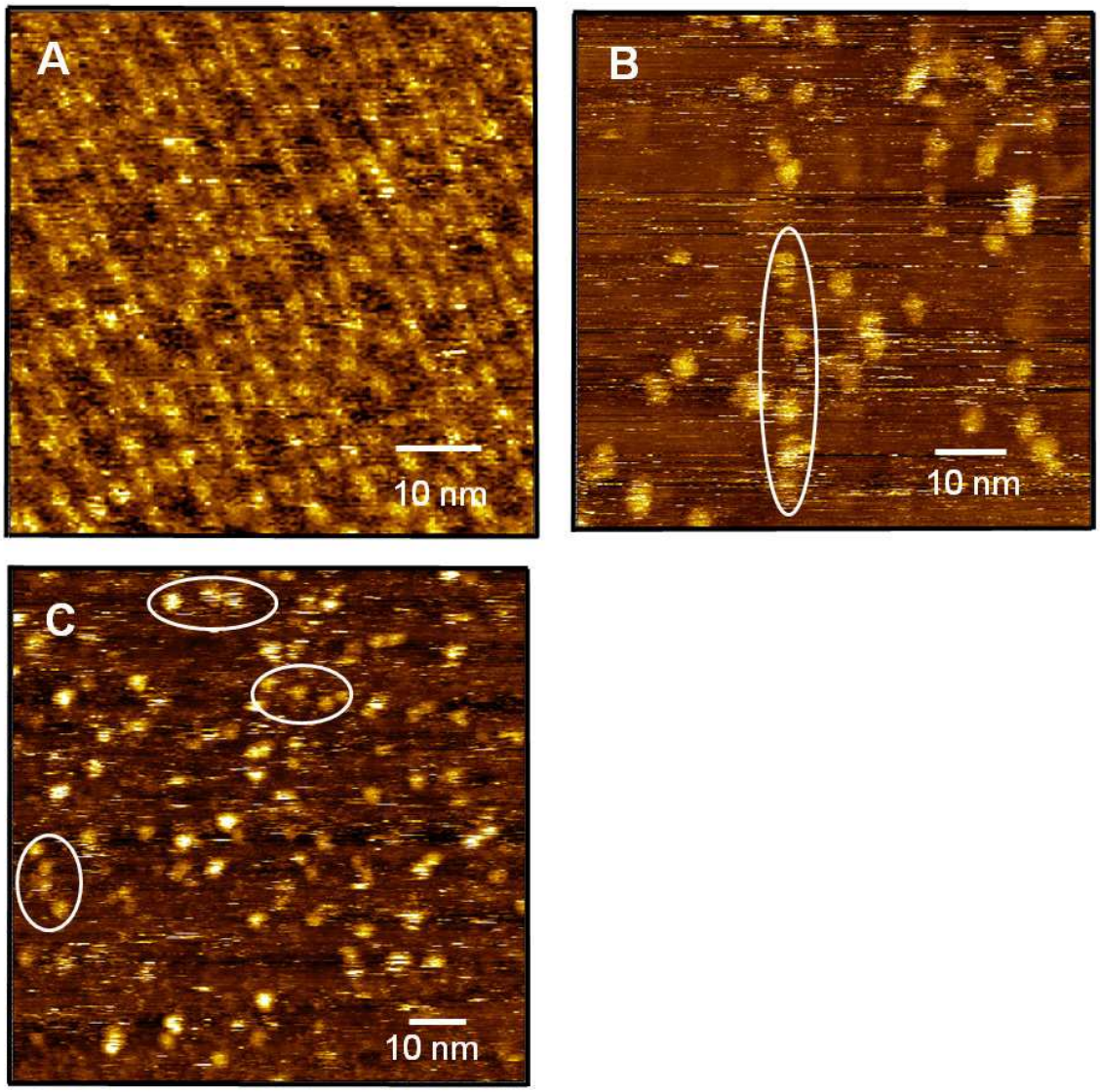


Abb. 52: A) Supramolekulares Netzwerk aus Melamin und PTCDI, selbstorganisiert auf Au(111); **B)** nach 5 min in einer Lösung von **20** in Ethanol; **C)** nach 10 min in einer Lösung von **20** in Ethanol.

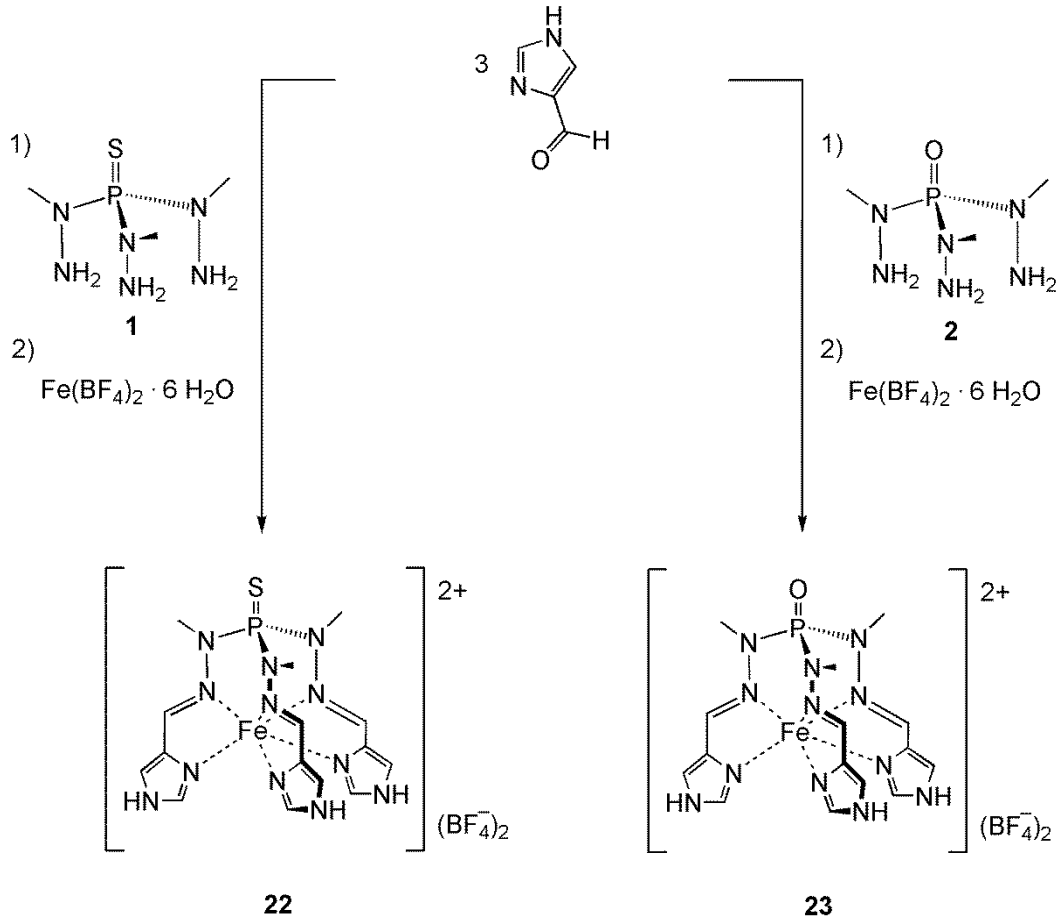
Um das Prinzip der vorfunktionalisierten Oberflächen bei diesen tripodalen Verbindungen sinnvoll fortzusetzen, müssten die Verbindungen in Zukunft mit Thiol- anstelle von Thiocyanat-Ankergruppen ausgestattet werden.

3.16 Reaktion von 1 und 2 mit 5(4)-Imidazolcarbaldehyd

3.16.1 Darstellung von [Fe'(S)P(N^{Me}Nim$_3$'](BF_4)$_2$ 22 und [Fe'(O)P(N^{Me}Nim$_3$'](BF_4)$_2$ 23

Sollten die Eisen(II)-Komplexe eine trigonal prismatische Koordinationsgeometrie zeigen, könnten diese in Zukunft analog zu den Verbindungen **20** und **21** mit Distanzstücken und substratspezifischen Ankergruppen versehen werden. In der Literatur sind bisher nur einige wenige trigonal prismatisch koordinierte Eisen(II)-Komplexe bekannt.[38, 39] Diese basieren hauptsächlich auf einem sehr starren Ligandengerüst, wie z. B. Tris(pyrazolylpyridyl)borat oder Tris(2,2'-bipyrid-6-yl)methanol.[37, 104] Im Bereich der Schiff-Basen-Liganden ist dabei der Komplex [Fe'tach(im)$_3$'](ClO_4)$_2$ zu nennen, auch dieser zeigt trigonal prismatische Koordination des Eisenions.[36] Sollten die Eisen(II)-Komplexe **22** und **23** auch eine trigonal prismatische Koordination zeigen, könnten auch diese mit Ankergruppen substituiert werden. Die daraus resultierende bessere Ausrichtung der Ankergruppen erhöht die Chance, alle drei Ankergruppen an der Substratoberfläche zu binden.

Die Reaktion der Trihydrazide **1** und **2** mit 5(4)-Imidazolcarbaldehyd erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die Reaktion mit den entsprechenden 2-Pyridincarbaldehyden (RT, EtOH, Kap. 3.2). Der Ligand wird hier *in situ* erzeugt und direkt mit $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ umgesetzt. Das Produkt wird in beiden Fällen als gelber Feststoff isoliert (Schema 8).



Schema 8: Umsetzung von **1** und **2** mit 5(4)-Imidazolcarbaldehyd und anschließende Komplexierung mit $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\ H_2O$ zur Darstellung von $[Fe'(S)P(N^{Me}Nim_3')](BF_4)_2$ **22** und $[Fe'(O)P(N^{Me}Nim_3')](BF_4)_2$ **23**.

Beide Verbindungen (**22** und **23**) zeigen im ^{1}H-NMR-Spektrum aufgrund ihres Paramagnetismus stark verbreiterte und tieffeldverschobene Resonanzen. Durch isotherme Diffusion von Diethylether in eine Lösung von **22** bzw. **23** in Acetonitril bei 3 °C wurden zur röntgenkristallographischen Untersuchung geeignete Einkristalle erhalten. Die Struktur des Dikations von **22** ist in Abbildung 53A dargestellt. Verbindung **22** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In einer Elementarzelle befinden sich 5 unabhängige Molekülkationen und 10 Tetrafluoridoboratanionen. Der Ligand koordiniert das Eisen-Ion in einer verzerrt trigonal prismatischen Koordinationsgeometrie (Abb. 53B). Der trigonale Verzerrungswinkel (Θ) beträgt 10.2 ° (ideales trigonales Prisma: 0 °). Die Fe–N-Bindungslängen liegen zwischen 2.1 Å und 2.2 Å und sind damit im typischen Bereich für *High-Spin*-Eisen(II)-Verbindungen.[4] Wie beim Zinkkomplex **5** (Kap. 3.3) sind auch bei **22** die Fe–N^{im}-Bindungen im Mittel 0.1 Å kürzer als die Fe–N^{hyd}-Bindungslängen. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

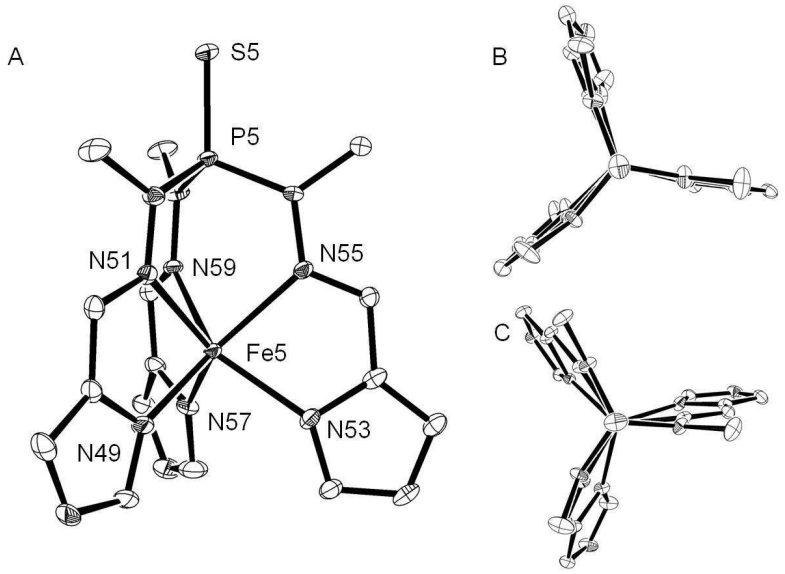


Abb. 53: A) Struktur des Komplexdikations von **22** (Nur zwei der 5 Moleküldikationen dargestellt, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide; Wasserstoffatome und Gegenionen sind nicht dargestellt); **B)** Sicht von oben auf das Molekülkation mit der geringsten Verdrillung; **C)** Sicht von oben auf das Molekülkation mit der größten Verdrillung.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Komplex **22** (Standardabweichung in Klammern).

Bindungslänge		Winkel	
Fe5–N57	2.144(4)	N55–Fe5–N53	75.24(15)
Fe5–N53	2.155(4)	N59–Fe5–N57	74.20(15)
Fe5–N49	2.125(4)	N49–Fe5–N51	74.74(15)
Fe5–N55	2.225(4)	N53–Fe5–N59	139.42(14)
Fe5–N59	2.250(4)	N49–Fe5–N55	136.91(19)
Fe5–N51(4)	2.260(4)	N57–Fe5–N55	134.70(15)

In Abbildung 54A ist die vorläufige Struktur des Komplexkations von Verbindung **23** dargestellt. Verbindung **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$. In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Molekülkationen und vier Tetrafluoridoboratanionen. Die Kristallqualität erlaubte die Bestimmung der Konnektivität, aber nicht die abschließende

Verfeinerung. Das Eisenion ist in Verbindung **23** ähnlich wie in Verbindung **22** trigonal prismatisch koordiniert (Abb. 54B), die Bindungslängen liegen im ähnlichen Bereich.

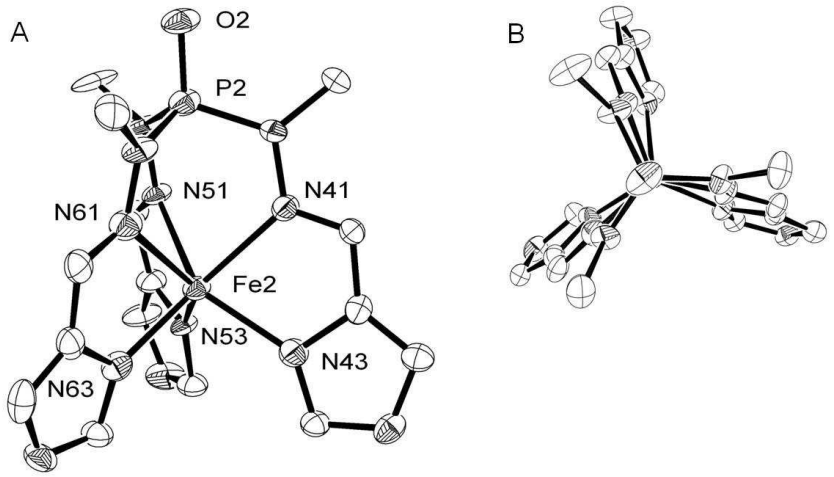


Abb. 54: A) Vorläufige Struktur des Komplexdikations von **23** (Nur ein Moleküldikation dargestellt, 50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide; Wasserstoffatome und Gegenionen sind nicht dargestellt); **B)** Sicht von oben auf das Molekülkation

3.16.2 Magnetisches Verhalten im Festkörper von 22

Zur Untersuchung des temperaturabhängigen Spin-Verhaltens von Verbindung **22** im Festkörper wurde eine Messung der magnetischen Suszeptibilität des Feststoffes mittels SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die Messung erfolgte bei einem angelegten magnetischen Feld von 0.1 T in einem gerätespezifischen Temperaturbereich von 2–300 K (Abb. 55).

Verbindung **22** zeigt über den gesamten gemessenen Temperaturbereich paramagnetisches Verhalten. Die temperaturabhängige molare magnetische Suszeptibilität von Verbindung **22** ist von 20–300 K konstant bei 3.2 $cm^3\ mol^{-1}$ K. Das Absinken der temperaturabhängigen molaren magnetischen Suszeptibilität unterhalb einer Temperatur von 20 K ist auf die Null-feld-Aufspaltung zurückzuführen.

Das im Festkörper beobachtete Verhalten entspricht dem der wenigen bekannten trigonal-prismatisch koordinierten Eisen(II)-Komplexe[36, 105] und auch dem aller paramagnetischen Eisen(II)-Komplexe mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie.

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Verbindungen **22** und **23** ist ein ähnliches magnetisches Verhalten im Festkörper zu erwarten. Entsprechende temperaturabhängige magnetische Messungen von Verbindung **23** zur Bestätigung dieser Annahme stehen noch

aus. Zur Untersuchung des Spinverhaltens von Verbindung **22** in Lösung wurden temperaturabhängige UV/Vis-Messungen durchgeführt. Als Sonde diente dabei die MLCT-Bande.

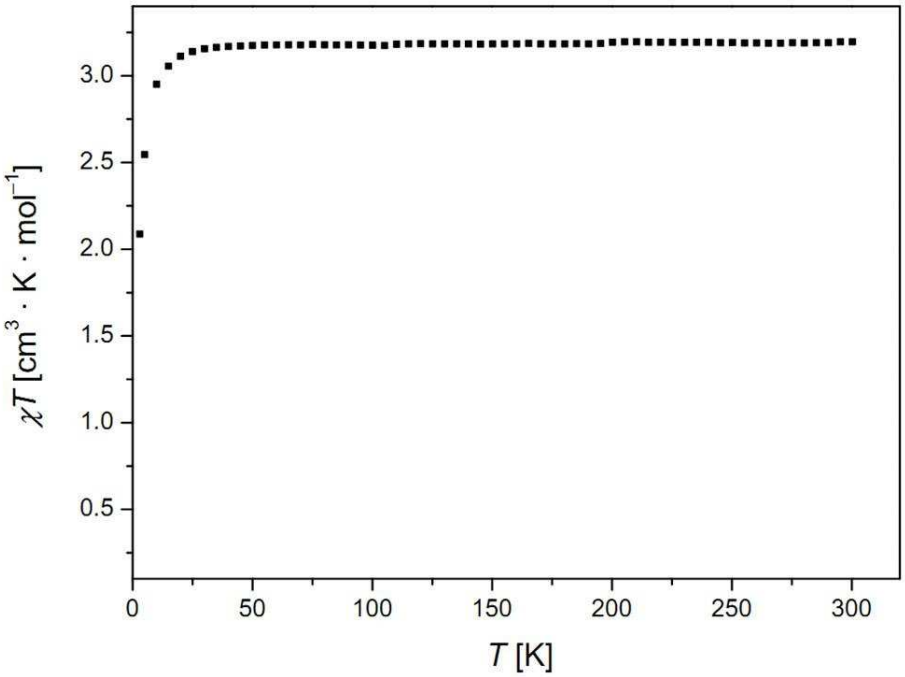


Abb. 55: Magnetische Suszeptibilität von Verbindung **22** in der Auftragung χT gegen T (2–300 K).

3.16.3 Thermisch induzierter Spin-Crossover in Lösung von 22

Paramagnetische Eisen(II)-Komplexe zeigen typischerweise im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm keine (oder nur sehr schwache) Absorption. Dieser Bereich ist typisch für MLCT-Banden von diamagnetischen Eisen(II)-Komplexen. Wird beim Abkühlen der Lösung im UV/Vis-Spektrum ein Anstieg der Absorption im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm beobachtet, ist das ein eindeutiges Indiz für einen Eisen(II)-Komplex in der *Low-Spin*-Konfiguration.

Das UV/Vis-Spektrum von Verbindung **22** bei RT in Ethanol entspricht dem eines typischen *High-Spin*-Eisen(II)-Komplexes. Es ist lediglich eine sehr schwache Absorption im Bereich von 400–600 nm zu beobachten (typischer Bereich für MLCT-Übergänge von *Low-Spin*-Eisen(II)-Komplexen). Im Spektrum bei RT ist neben der UV-Absorption des koordinierten Liganden lediglich eine Schulter bei $\lambda = 350$ nm zu beobachten.

Um ein etwaiges temperaturabhängiges Schalten zwischen dem *High-Spin*-Zustand (Spin-Zustand bei RT) und dem *Low-Spin*-Zustand zu detektieren, wurden UV/Vis-Messungen bei

verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurde die Lösung auf –80 °C abgekühlt und alle 10 °C ein UV/Vis-Spektrum aufgenommen (Abb. 56). Im UV/Vis-Spektrum bei –80 °C ist eine schwache Absorptionsbande bei λ = 443 nm zu erkennen.

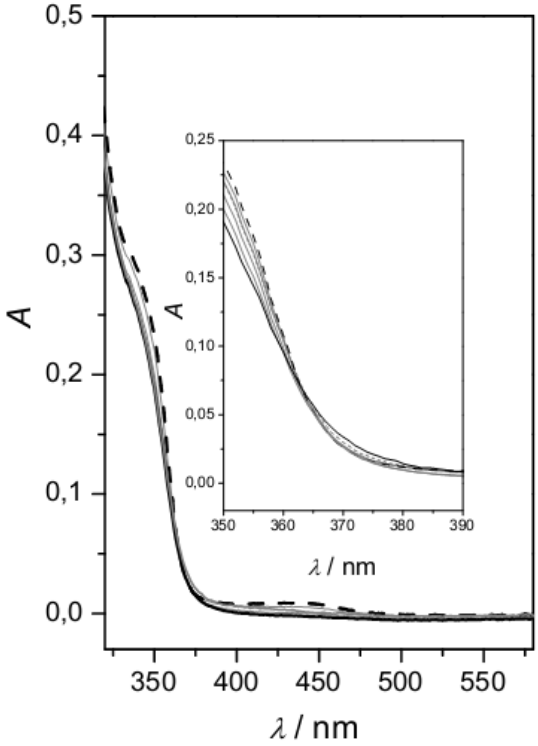


Abb. 56: UV/Vis-Spektren von **22** in Ethanol (c = 0.2 mmol/l) im Temperaturbereich von 22 bis –80 °C (schwarze Linie: 22 °C, gestrichelte Linie: –80 °C).

Die Intensität der Bande ist sehr schwach ($\varepsilon = 420\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$ bei –80 °C). Das Temperaturfenster des Lösemittels ist jedoch zu klein, um bei deutlich tieferen Temperaturen zu messen und somit einen eindeutigeren Effekt zu beobachten.

Um einen Spin-Crossover in Lösung zu ermöglichen, muss also die Aufspaltung der d-Orbitale derart verringert werden, dass sie im Bereich von kT liegt.

Ein pH-Einfluss auf den Spin-Zustand des Eisenzentrums wurde auch bei den Komplexen des zweizähnigen Liganden 2,6-Bis-(benzimidazol-2'-yl)-pyridin beobachtet.[106] Die Deprotonierung der Benzimidazolringe führt hier zu einer Bevorzugung des *Low-Spin*-Zustandes, verknüpft mit einer bathochromen Verschiebung der Metall-Ligand-*charge-transfer*-Bande. Durch die Deprotonierung der Benzimidazolringe kommt es zu einer größeren Ligandenfeldaufspaltung, wodurch der *Low-Spin*-Zustand stabilisiert wird.[107] Der gegenteilige Effekt, eine Verringerung der Ligandenfeldstärke wird hier durch Protonierung der Benzimidazolringe erreicht.

Sunatsuki et al. zeigten an dem Schiff-Basen-Komplex [Fe'tren(im)$_3$'](NO$_3$)$_2$, dass eine dreifache Deprotonierung dieser Verbindung möglich ist.[108]

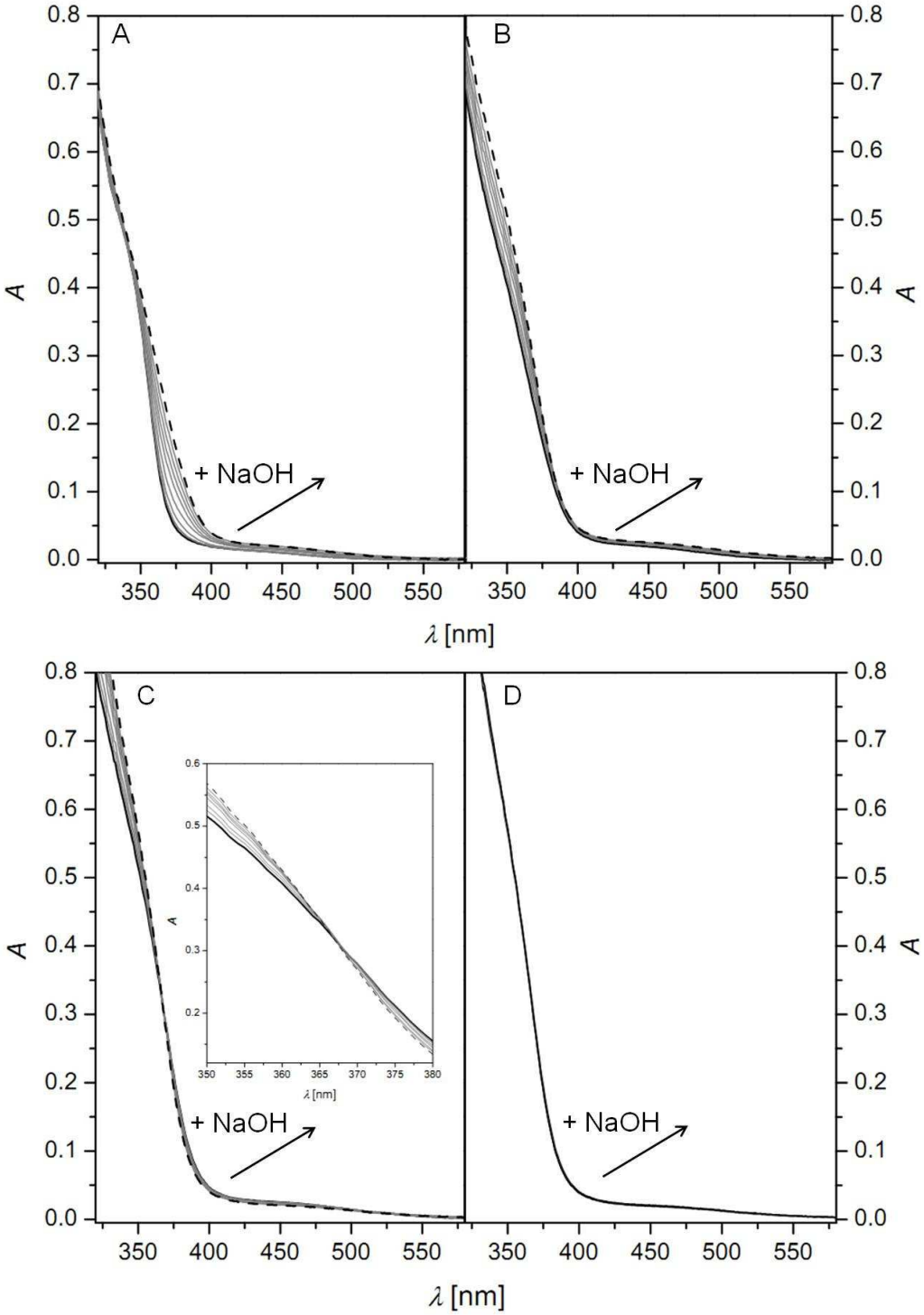


Abb. 57: Titration von Verbindung **22** (c = 0.4 mmol/l) mit ethanolischer NaOH-Lösung bei RT; **A)** von 0 Äquivalente auf 1 Äquivalent NaOH; **B)** von 1 Äquivalent auf 2 Äquivalente NaOH; **C)** von 2 Äquivalente auf 3 Äquivalente NaOH; **D)** von 3 Äquivalente auf 4 Äquivalente NaOH (Intervall zwischen den Einzelspektren jeweils 0.125 Äquivalente, gestrichelte Linie entspricht Spektrum mit höchster NaOH-Konzentration).

Als Base wurde dafür NaOH verwendet. Die Reaktion wurde unter aeroben Bedingungen durchgeführt und die Bildung des entsprechenden, neutralen Eisen(III)-Komplexes beobachtet.

Um zu überprüfen, ob eine vollständige Deprotonierung von Verbindung **22** möglich ist, wurde diese unter anaeroben Bedingungen mit ethanolischer NaOH-Lösung, bei Raumtemperatur, deprotoniert (Abb. 57). Ziel ist es, durch die Deprotonierung der Imidazolringe eine geringere Ligandenfeldaufspaltung zu erreichen und dadurch einen Spin-Crossover zu ermöglichen. Abbildung 57 zeigt, dass eine vollständige Deprotonierung von Verbindung **22** mit NaOH unter anaeroben Bedingungen möglich ist. Bei Zugabe eines Äquivalents NaOH kommt es zu einer Zunahme der Absorption bei $\lambda = 375$ nm (Abb. 57A). Diese steigt nach Zugabe des ersten Äquivalentes NaOH nicht weiter an. Die weitere Zugabe von NaOH (bis zu 2 Äquivalente) führt zu einer Änderung der Absorption bei $\lambda = 350$ nm. In den Spektren sind keine isosbestischen Punkte zu erkennen (Abb. 57B). Dies ändert sich mit der Zugabe des dritten Äquivalentes NaOH. Hier kommt es zur Ausbildung eines isosbestischen Punktes bei $\lambda = 365$ nm (Abb. 57C). Die Zugabe weiterer Äquivalente NaOH hat keinen sichtbaren Einfluss auf das UV/Vis-Spektrum (Abb. 57D). Es ist davon auszugehen, dass die Deprotonierung der Imidazolringe nach Zugabe von drei Äquivalenten NaOH abgeschlossen ist.

Wird die entstandene Lösung langsam auf –100 °C abgekühlt, wird mit sinkender Temperatur ein isosbestischer Punkt bei $\lambda = 325$ nm beobachtet (Abb. 58A, Ausschnittvergrößerung). Des Weiteren ist eine starke Zunahme der Absorption bei $\lambda = 475$ nm ($\varepsilon = 1900\ \mathrm{l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}}$ bei –100 °C) zu beobachten. Dieser Wellenlängenbereich ist typisch für MLCT-Übergänge von Eisen(II)-*Low-Spin*-Verbindungen. Ein Vergleich der Absorptionsmaxima bei –80 °C (deprotonierte Verbindung zu Ausgangsverbindung) zeigt eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 32 nm (475 nm deprotonierte Verbindung, 443 nm Ausgangsverbindung). Bei diesem Vergleich liegt die Annahme zugrunde, dass die nur schwach ausgeprägte Absorption bei 443 nm (Abb. 54) einer MLCT-Bande zugeordnet werden kann. Bei den Eisenkomplexen des Liganden 2,6-Bis-(benzimidazol-2'-yl)-pyridin wurde während der Deprotonierung der Benzimidazoleinheiten der gleiche Effekt beobachtet.[106] Hier beträgt die bathochrome Verschiebung der MLCT-Bande 17 nm. Wie bei einem Spin-Crossover zu erwarten, sind alle beim Abkühlen der Lösung beobachteten Effekte reversibel.

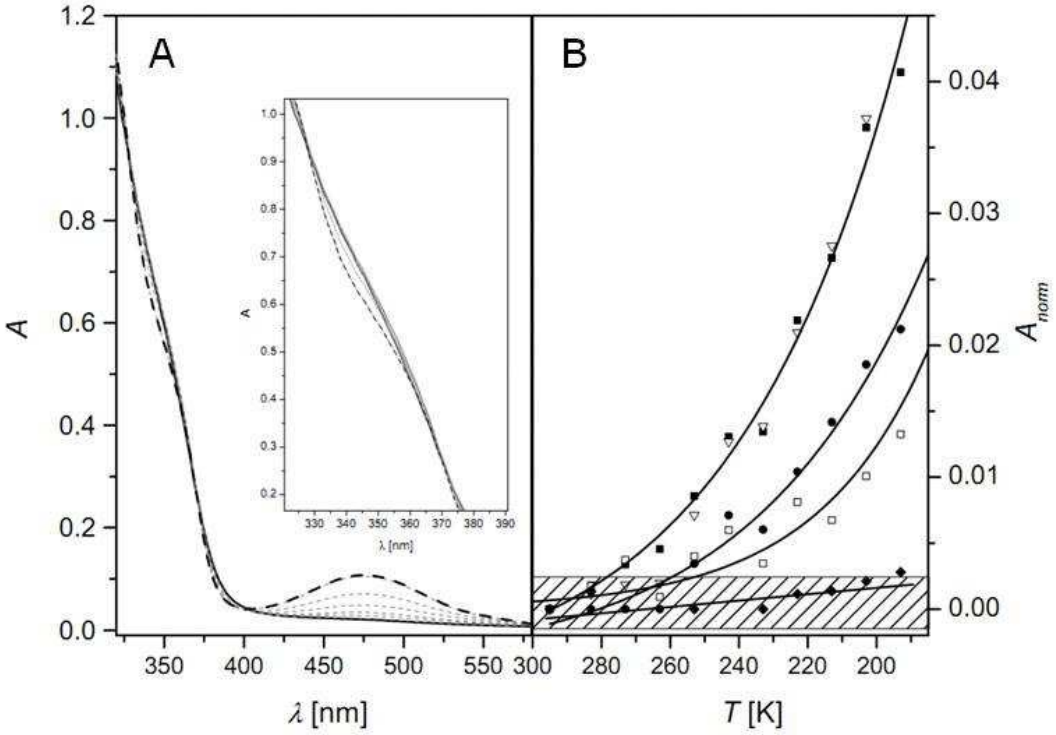


Abb. 58: A) UV/Vis-Spektren von Verbindung **22** nach Deprotonierung mit drei Äquivalenten NaOH (Temperaturbereich 22 °C (schwarze Linie) bis –100 °C (gebrochene Linie), c = 0.6 mmol/l); **B)** Auftragung der Änderung der Absorption bei λ = 475 nm über die Temperatur (♦ 0 Äquivalente, □ 1 Äquivalent, ● 2 Äquivalente, ■ 3 Äquivalente, ▲ 5 Äquivalente NaOH). Der markierte Bereich kennzeichnet den erwarteten Fehlerbereich. Bei Raumtemperatur wurde bei allen Temperaturen keine Absorption bei λ = 475 nm angenommen und die Werte entsprechend angepasst.

Die Extinktionskoeffizienten von MLCT-Banden reiner *Low-Spin*-Komplexe ähnlich aufgebauter Verbindungen, wie zum Beispiel der Verbindungen **7** und **14**, liegen im Bereich von ca. 8000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Wird dieser Wert als Orientierungspunkt für einen vollständigen Spin-Crossover verwendet, so befinden sich ca. ¼ der Moleküle bei –100 °C im *Low-Spin*-Zustand. Um einen vollständigen Spin-Crossover herbeizuführen, müsste die Lösung noch weiter abgekühlt werden, was aufgrund des Gefrierpunktes von Ethanol nicht möglich ist.

Werden die Tieftemperatur-UV/Vis-Messungen bei unterschiedlichem Deprotonierungsgrad des Moleküls wiederholt, so werden die gleichen Effekte wie bei vollständiger Deprotonierung, nur weniger stark ausgeprägt, beobachtet. In Abbildung 58B ist die temperaturabhängige Änderung der Absorption bei λ = 475 nm bei unterschiedlichem Deprotonierungsgrad dargestellt. Ohne Zugabe von NaOH tritt keine Änderung der Absorption bei λ = 475 nm auf. Je weiter die Deprotonierung fortgeschritten ist, umso größer ist die Zunahme der Absorption bei λ = 475 nm. Ein Überschuss von NaOH hat keinen

Einfluss auf den beobachteten Effekt. Hier wird eine pH-Abhängigkeit des Spin-Crossovers beobachtet. Eine solche pH-Abhängigkeit wurde auch von *Jensen et al.* beobachtet.[109] Die einkernigen Eisen(III)-hydroperoxid-Komplexe des Liganden *N*-methyl-*N*,*N'*,*N*''-tris(2-pyridylmethyl)ethan-1,2-diamin können je nach pH-Wert protoniert oder deprotoniert werden. Der durch Zugabe von Base entstehende Eisen(III)peroxido-Komplex befindet sich im *High-Spin*-Zustand, während sich der Eisen(III)hydroperoxido-Komplex im *Low-Spin*-Zustand befindet.

3.17 Ergänzende Ergebnisse

3.17.1 Nebenprodukt bei der Darstellung von Verbindung 7

Bei der direkten Umsetzung von Verbindung **1** mit 2-Pyridincarbaldehyd und $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, ohne vorherige Isolierung des entstandenen Liganden (**3**) wurde einmalig bei einem Kristallisationsversuch die Bildung des Nebenproduktes **24** beobachtet. Die Kristallisation erfolgte aus einer Lösung des Produktes in Acetonitril durch isotherme Diffusion von Diethylether. Die Struktur des erhaltenen Produktes ist in Abbildung 59 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\overline{1}$. Die Fe–N-Bindungslängen liegen mit ca. 1.9 Å im typischen Bereich für Eisen(II)-*Low-Spin*-Verbindungen.[4]

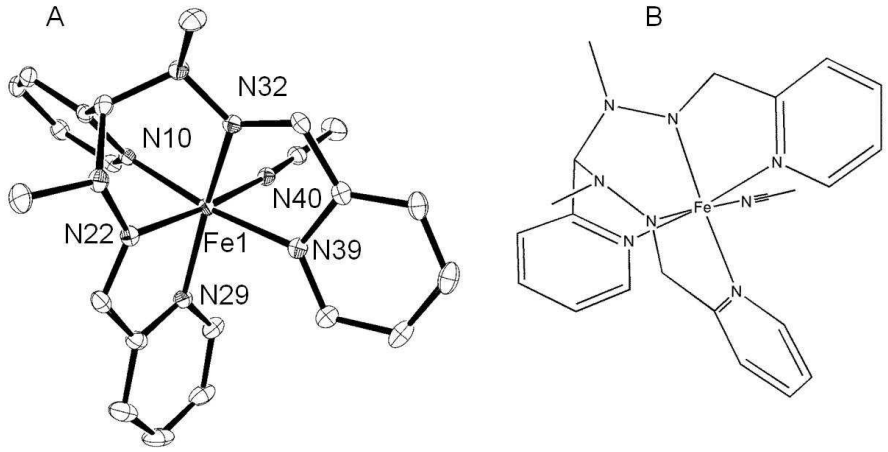


Abb. 59: A) Struktur des Komplexdikations von Verbindung **24** (50 % Wahrscheinlichkeitsellipsoide, Lösemittelmolekül, Wasserstoffatome und Gegenionen sind nicht dargestellt); **B)** Strichformel von Verbindung **24**.

Die N^{hydr}–Fe–N^{py}-Bisswinkel liegen im Bereich eines verzerrten Oktaeders (81 °). Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Die Bildung von Verbindung **24** wurde nur einmal beobachtet und konnte bisher nicht reproduziert werden. Sie ist vermutlich auf Reste von 2-Pyridincarbaldehyd in der Reaktionslösung zurückzuführen. Wird der Ligand vor der Komplexierung mit dem Eisen(II)-Salz umkristallisiert, und damit überschüssiges 2-Pyridincarbaldehyd abgetrennt, so sind keine Anzeichen für diese Nebenproduktbildung zu finden.

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°) für Komplex **24** (Standardabweichung in Klammern).

Bindungslänge		Winkel	
Fe1–N22	1.907(2)	N22–Fe1–N29	81.64(9)
Fe1–N40	1.938(2)	N32–Fe1–N39	80.09(9)
Fe1–N39	1.998(2)	N22–Fe1–N40	89.29(9)
Fe1–N29	1.952(2)	N39–Fe1–N10	172.50(9)
Fe1–N10	1.966(2	N32–Fe1–N29	166.28(9)
Fe1–N32	1.933(2)	N12–Fe1–N31	171.14(9)

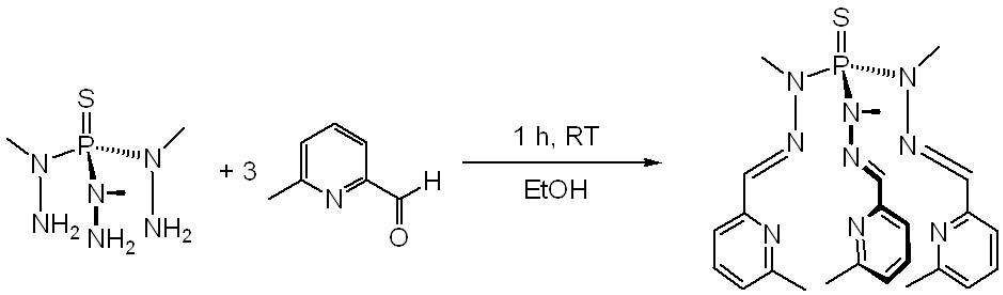
Sofern Verbindung **24** gezielt hergestellt werden kann, wäre sie für Reaktivitätsuntersuchungen kleiner Moleküle an Eisenkomplexen hoher Oxidationsstufen interessant. Das koordinierte Acetonitril sollte leicht zu verdrängen sein. Hier könnte als sechster Ligand ein Azid-Ion eingeführt werden. Dieser Komplex könnte im Massenspektrometer unter N_2-Abspaltung zu einer reaktiven Eisen(IV)-Spezies führen, welche wiederum mit kleinen Molekülen, wie zum Beispiel Alkinen in einer Metathesereaktion, abreagieren könnte. Derartige Reaktivität wurde bereits bei einigen Eisen(III)azid-Verbindungen beobachtet.[110, 111] Auch die Umsetzung zu reaktiven Oxoferrylverbindungen könnte hier von Interesse sein.[112]

3.17.2 Reaktion von 1 mit 5-Methylpyridin-2-carbaldehyd

Der Eisen(II)-Komplex $[Fe'(S)P(N^{Me}Npy)_3'](BF_4)_2$ **7** zeigt im Festkörper lediglich einen unvollständigen Spin-Crossover. Eine Möglichkeit, die magnetischen Eigenschaften von Eisen(II)-Komplexen zu beeinflussen, ist die Substitution des Liganden.

Bei einigen Schiff-Basen-Komplexen, welche Verbindung **7** in Bezug auf die im Festkörper beobachteten Bindungslängen und Bindungswinkel ähnlich sind, wurde ein starker Substituenteneinfluss auf das magnetische Verhalten beobachtet. Als bekanntestes Beispiel ist der Eisen(II)-Komplex $[Fe'tren(py)_3'](PF_6)_2$ zu nennen. Dieser zeigt im Festkörper ein diamagnetisches Verhalten (2–400 K). Werden die Pyridinringe in 6-Position mit Methylgruppen substituiert, zeigt diese Verbindung einen Spin-Crossover bei Variation der Temperatur.[27, 113] Erklärt wird dieses Verhalten durch den erhöhten sterischen Anspruch der Methylgruppen, wodurch die Fe–N-Bindungen geweitet werden. Der gleiche Effekt ist bei den Eisen(II)-Komplexen $[Fe'tame(py)_3'](ClO_4)_2$ zu beobachten.[28, 36] Im Folgenden wird die Umsetzung von 5-Methylpyridin-2-carbaldehyd mit dem Trihydrazid **1** beschrieben. Der entstandene Ligand **25** wurde hergestellt, um den Einfluss der zusätzlichen Methylgruppen in 6-Position an den Pyridinringen auf die magnetischen Eigenschaften der Eisen(II)-Komplexe näher zu untersuchen.

Die Kondensation von **1** mit 3 Äquivalenten 5-Methylpyridin-2-carbaldehyd wurde bei Raumtemperatur in Ethanol durchgeführt (Schema 9). Die Reaktion ist nach 1 h quantitativ abgelaufen.



Schema 9: Darstellung von **25** aus 1,1',1''-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**) und 5-Methylpyridin-2-carbaldehyd.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt bei einer chemischen Verschiebung von 2.45 ppm (Integralstufenhöhe: 9.37) die Resonanz der Methylprotonen H6 (Abb. 60A). Bei $\delta = 3.28$ ppm ist die Resonanz der Protonen H1 (Integralstufenhöhe: 9.1) mit Dublettmultiplizität (^2J(HP) = 9.17 Hz) zu erkennen.

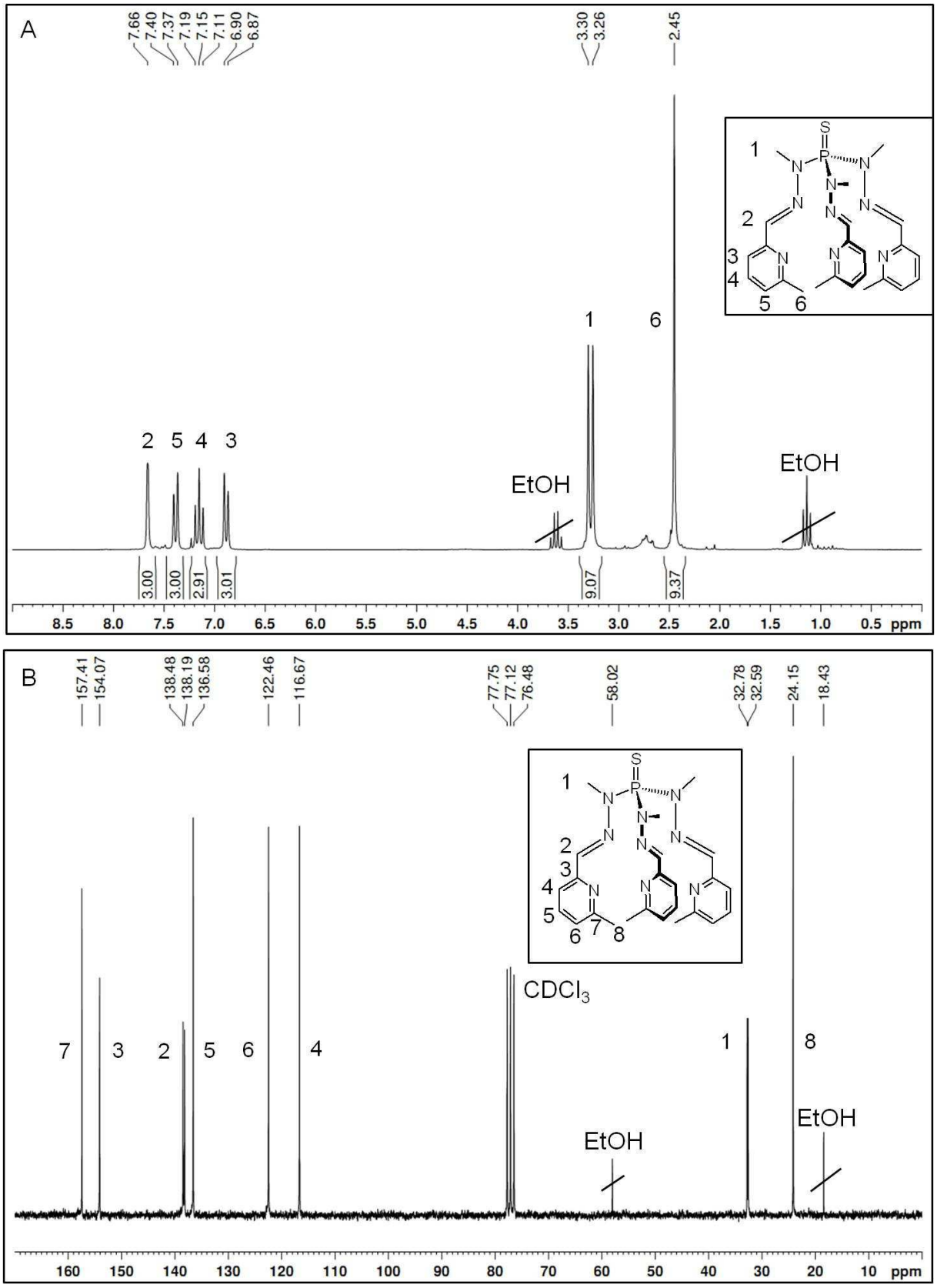


Abb. 60: A) ^{1}H-NMR-Spektrum (200 MHz, $CDCl_3$, RT); **B**) ^{13}C-NMR-Spektrum (50.32 MHz, $CDCl_3$, RT) von **25**.

Die Protonen H3 und H5 (Integralstufenhöhe jeweils 3) koppeln mit Proton H4 (^3J(HH) = 7.4 Hz). Proton H2 (Integralstufenhöhe: 3) zeigt eine chemische Verschiebung von δ = 7.66 ppm.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt bei einer chemischen Verschiebung von δ = 21 ppm ein Singulett, welches den Methylgruppen C8 zugeordnet wird (Abb. 60B). Die Resonanz der Methylgruppen C1 (δ = 3.3 ppm) spaltet aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom zum Dublett auf (^2J(CP) = 9.58 Hz). Aus dem gleichen Grund spaltet die Resonanz der Kohlenstoffatome C2 zum Dublett auf (δ = 138 ppm, ^3J(CP) = 14.28 Hz).

Mit Ausnahme der zusätzlichen Resonanz der in 6-Position am Pyridinring gebundenen Methylgruppen entsprechen alle Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen der Resonanzen erwartungsgemäß den bei Verbindung **3** beobachteten Werten.

Auch die chemische Verschiebung der Resonanz im ^{31}P-NMR-Spektrum (δ = 73 ppm) entspricht dem zuvor für **3** beobachteten Wert.

Die Umsetzung von **25** mit $Fe(BF_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ führt zu keinen definierten Eisen(II)-Komplexen. So wurde zwar eine Farbänderung während der Zugabe des Eisen(II)-Salzes beobachtet (farblos nach gelb), einkernige Eisenkomplexe konnten jedoch nicht isoliert werden.

Ein Grund dafür könnte die Rigidität des Liganden sein. Beim freien Liganden können sich die Pyridinringe so drehen, dass die Methylgruppen in 6-Position kaum sterische Wechselwirkungen untereinander haben. Durch die Koordination mit Metallsalzen wird diese Möglichkeit genommen. Die Methylgruppen drücken die Pyridinringe soweit auseinander, dass eine Koordination aller drei Pyridin-N-Donoratome gleichzeitig unmöglich erscheint.

Der tripodale, hexadentate Ligand gebildet aus tach und 6-Methylpyridin-2-carbaldehyd bildet ebenfalls keine einkernigen Eisen(II)-Komplexe. Auch hier wird davon ausgegangen, dass die sterische Wechselwirkung in Kombination mit der rigiden Kappe der Grund ist.[36]

4 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Nutzbarmachung von Eisen(II)-Komplexen zur Funktionalisierung von Oberflächen. Gerade spinschaltbare Übergangsmetallkomplexe sind aufgrund ihrer möglichen Anwendung in der Datenspeicherung hier von großem Interesse.

Die Arbeit stellt die Synthese tripodaler Liganden und deren Eisen(II)-Komplexe vor. Die Metallkomplexe wurden auf ihr Spin-Verhalten im Festkörper und in Lösung untersucht. Das Schalten zwischen dem *Low-Spin*- und dem *High-Spin*-Zustand sollte dabei thermisch oder photochemisch erfolgen.

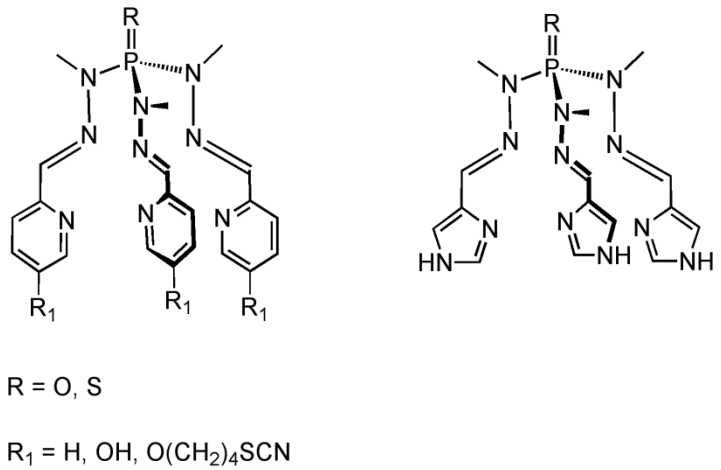


Abb. 61: In der vorliegenden Arbeit hergestellte und auf ihr Koordinationsverhalten mit Eisen(II)-Salzen untersuchte tripodale Liganden.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen dabei die Eisen(II)-Komplexe der in Abbildung 61 dargestellten tripodalen Liganden.

Die Eisen(II)-Komplexe $[Fe(O)P(NMeNpy_3](BF_4)_2$ **6** und $[Fe(S)P(NMeNpy_3](BF_4)_2$ **7** wurden im Festkörper (Fe–N-Bindungslängen) und in Lösung (UV/Vis-Messungen) als Verbindungen mit diamagnetischen Verhalten bei Raumtemperatur charakterisiert.

Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen jedoch für diamagnetische Verbindungen bei Raumtemperatur erstaunlich hohe Linienbreiten. Die Linienbreite von Verbindung **6** ist bei RT noch deutlich größer als die bei Verbindung **7** beobachtete.

Beim Abkühlen ist bei beiden Verbindungen eine Abnahme der Linienbreite in den ^{1}H-NMR-Spektren zu beobachten. Diese geht einher mit einer Verschiebung der Resonanzen im Aromatenbereich des Spektrums. Die Änderungen der Linienbreite und der chemischen Verschiebung der Resonanzen ist dabei höchstwahrscheinlich durch den Wechsel zwischen

der Δ- und der Λ-Konformation der chiralen Komplexe zu erklären. Das Fehlen von diastereotopen Protonen macht die endgültige Aufklärung sehr schwierig. Alternative Erklärungen, wie zum Beispiel ein Spin-Crossover oder die reversible Dissoziation der Verbindung, konnten mittels UV/Vis-Messungen ausgeschlossen werden.

Temperaturabhängige UV/Vis-Messungen von Verbindung **7** in Isobutanol zeigen die irreversible Dissoziation von **7** bei Temperaturen oberhalb von 50 °C. Anzeichen für einen thermisch induzierten Spin-Crossover in Lösung wurden auch hier nicht gefunden.

Werden die Pyridinringe des Liganden in 5-Position mit Hydroxylgruppen substituiert (Abb. 60, R_1 = OH), ist in den ^{1}H-NMR-Spektren bei RT weder für R = S noch für R = O eine Linienverbreiterung beobachten, wie dies bei den Verbindungen **6** und **7** der Fall ist.

Im Gegensatz zum magnetischen Verhalten von Verbindung **7** in Lösung zeigten die temperaturabhängigen magnetischen Messungen (SQUID), dass bei 320 K im Festkörper ca. 40 % der Moleküle im *High-Spin*-Zustand vorliegen.

Neben den Versuchen, die Eisen(II)-Komplexe thermisch zwischen ihrem *Low-Spin*- und *High-Spin*-Zustand zu schalten, wurde versucht, die Verbindungen photochemisch in Lösung zu schalten.

Durch die Untersuchung des photochemischen Verhaltens aller Eisen(II)-Komplexe der in Abbildung 61 (links) dargestellten Liganden konnten neben der Lebensdauer des angeregten Zustandes auch erste Substituenteneinflüsse auf die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes untersucht werden.

Alle untersuchten Eisen(II)-Komplexe zeigten, verglichen mit den Literaturwerten anderer Eisen(II)-Komplexe, außergewöhnlich lange Lebensdauern des *High-Spin*-Zustandes. Abbildung 62 zeigt die Lebensdauer des *High-Spin*-Zustandes im Vergleich zum Zeitbereich, der für Eisen(II)-Komplexe in der Literatur als typisch beschrieben wird.

Die Lebensdauer des angeregten Zustandes variiert in Abhängigkeit des Substituenten. So zeigte sich, dass die Substitution mit Hydroxlgruppen oder Etherfunktionen in 5-Position der Pyridinringe die Lebensdauer des angeregten Zustandes im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung verkürzt (Abb. 62, Vergleich von Verbindung **7** mit **14** und **21**). Verantwortlich ist dafür vermutlich der +M-Effekt der Substituenten in 5-Position am Pyridinring.

Der Wechsel von R = S zu R = O (Abb. 61, links) bringt eine deutliche Verlängerung der Lebensdauer des angeregten Zustandes mit sich. Bei Raumtemperatur wird hier eine Lebensdauer von 8500 ns gemessen (Abb. 62). Diese steigt bei –15 °C auf 32000 ns. Auch hier ist, wie bei allen untersuchten Verbindungen, eine starke Temperaturabhängigkeit zu beobachten.

Hier stellt sich die Frage, wie der Unterschied zwischen den Verbindungen **6** und **7** zu begründen ist. Der einzige strukturelle Unterschied zwischen den Verbindungen **6** und **7** liegt im Substituenten am Phosphoratom. Die Festkörperstrukturen beider Verbindungen im Grundzustand (Kapitel 3.4) sowie die ^{1}H-NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen zeigen keine signifikanten Unterschiede. Die längere Lebensdauer des angeregten Zustandes von **6** kann also nicht durch Unterschiede beider Verbindungen im Grundzustand begründet werden.

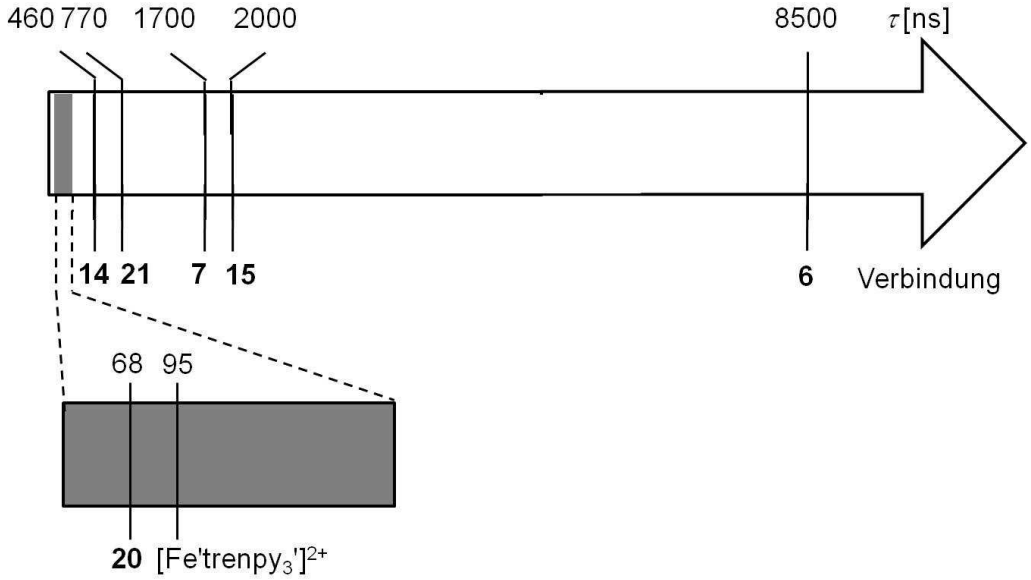


Abb. 62: Zusammenfassung der bei Raumtemperatur bestimmten Lebensdauern des angeregten Zustandes τ. Grau: Bereich der in der Literatur beschriebenen Lebensdauern.

Die Aktivierungsenergie für die Repopulation des *Low-Spin*-Zustandes, bestimmt nach Arrhenius, liegen in Methanol, je nach Substituent, zwischen 18 kJ/mol und 24 kJ/mol. Die ermittelten Achsenabschnitte sind in allen Verbindungen sehr ähnlich (ln k = 21.5–22.3). Die unterschiedliche Lebensdauer des Quintett-Zustandes der untersuchten Verbindungen ist daher nahezu ausschließlich durch die unterschiedlichen Aktivierungsenergien zu erklären.

Verglichen mit den Literaturwerten anderer Eisen(II)-Komplexe, sind die Aktivierungsenergien für die Repopulation des Grundzustandes ungewöhnlich hoch. Hier liegen die Werte im Bereich von 5–10 kJ/mol.

Solche drastischen Unterschiede lassen sich nicht ausschließlich mit dem Weiten der Fe–N-Bindungslängen beim Übergang vom *Low-Spin*- (ca. 1.9 Å) zum *High-Spin*-Zustand (ca. 2.2 Å) erklären. Die Einführung einer neuen Hypothese zur Erklärung der Messdaten, insbesondere der hohen Aktivierungsenergie für den Übergang vom *High-Spin*- in den *Low-Spin*-Zustand, wurde nötig.

Erste Hinweise gibt dabei der zum Eisen(II)-Komplex **7** analoge Zink-Komplex **5**. Dieser zeigt im Gegensatz zum Eisenkomplex trigonal prismatische Koordination des Zinkions. Die Zn–N-Bindungslängen liegen mit durchschnittlich 2.2 Å im typischen Bereich für *High-Spin*-Eisen(II)-Komplexe. Kommt es aufgrund der Änderung der Fe–N-Bindungslänge (von ca. 1.9 Å auf ca. 2.2 Å) zu einer Änderung der Koordinationsgeometrie (von verzerrt oktaedrisch zu trigonal prismatisch), wird eine zusätzliche Dynamik im Molekül nötig, um den angeregten Zustand zu stabilisieren. Damit unterscheiden sich der *Low-Spin*- und der *High-Spin*-Zustand nicht nur, wie häufig in der Literatur beschrieben, in ihrer Fe–N-Bindungslänge und Energiedifferenz auf der Ordinate (Abb. 63A). Hier ist eine dritte Dimension erforderlich, die Änderung des Drehwinkels (ΔΘ, Abb. 63B). Diese erklärt die hohen Aktivierungsenergien für die Repopulation des Grundzustandes. Je größer die Änderung von Θ, desto höher sollte die Aktivierungsenergie und auch die Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes sein.

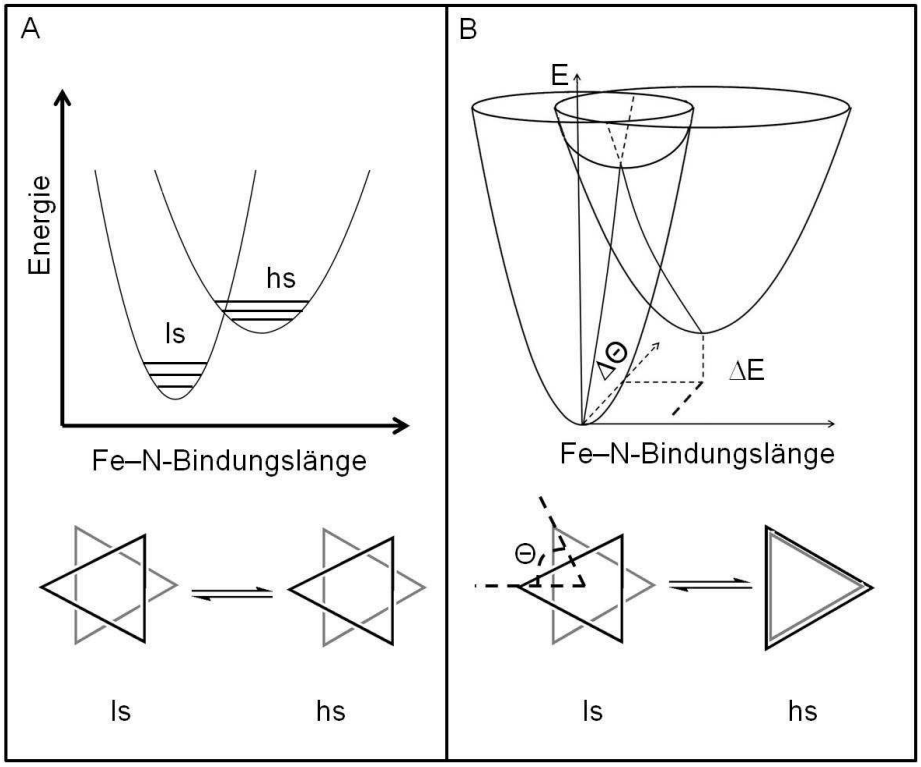


Abb. 63: A) Schematische Darstellung der Potenzialtöpfe des *Low-Spin*-($^1A_{1g}$, ls) und des *High-Spin*-($^5T_{2g}$, hs)-Zustandes eines Eisen(II)-Spincrossover-Komplexes. **B)** Schematische Darstellung der Potenzialkurven eines Fe(II)-Spin-Crossover-Komplexes als Funktion der Fe–N-Bindungslänge und des trigonalen Verzerrungswinkels Θ.

Alle untersuchten Verbindungen sind sich im Grundzustand in Bezug auf den trigonalen Verzerrungswinkel, ihre Fe–N-Bindungslängen und Bindungswinkeln sehr ähnlich. Erste DFT-Rechnungen zeigen, dass auch die *High-Spin*-Zustände der Verbindungen strukturell sehr ähnlich sind. Es ist daher davon auszugehen, dass auch $\Delta\Theta$ im Verlauf der photochemischen Anregung ähnlich ist. Daraus resultieren bei allen Verbindungen Aktivierungsenergien für die Repopulation des Grundzustandes in der gleichen Größenordnung (um 20 kJ/mol). Die festgestellten Unterschiede der Aktivierungenergien für die Repopulation des Grundzustandes dieser Verbindungen entstehen daher hauptsächlich durch die Verschiebung der Potenzialtöpfe auf der Ordinatenachse (Abb. 63). Durch unterschiedliche Substituenten am Liganden scheint also eine „Feinabstimmung“ der photochemischen Eigenschaften möglich zu sein.

In Anbetracht der interessanten photochemischen Eigenschaften wurde versucht, diese Eisen(II)-Komplexe an eine Substratoberfläche zu binden. Die Verankerung sollte dabei nach dem in Abbildung 8 dargestellten Konzept durchgeführt werden.

Zur Umsetzung des beschriebenen Konzeptes wurde versucht, die Verbindungen **20** und **21** in Form selbstorganisierter Monolagen auf Gold(111) aufzubringen. Verbindung **20** ist dabei eine literaturbekannte Verbindung, die mit schwefelhaltigen Ankergruppen erweitert wurde (Abb. 64A). Die STM-Bilder zeigen, dass Verbindung **20** auf der Oberfläche in ungeordneter Form bindet (Abb. 64B). Mittels XPS- und IR-Messungen an der Oberfläche wurde gezeigt, dass nicht alle drei Ankergruppen am Substrat binden.

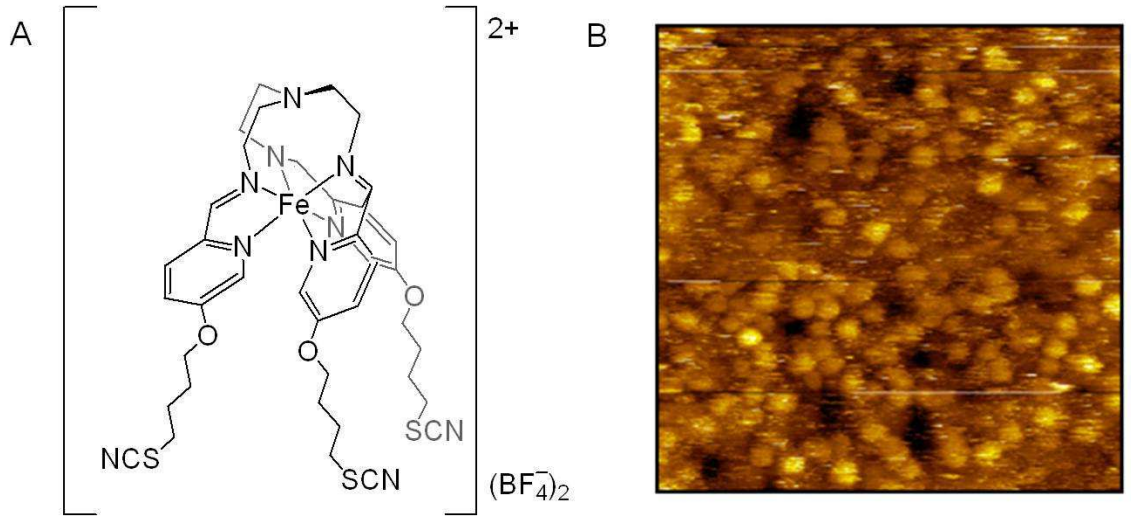


Abb. 64: A) Molekülstruktur von Verbindung **20**; **B**) STM-Bild von Verbindung **20** auf Gold(111).

Im Gegensatz zu Verbindung **20** wurden keine geeigneten Bedingungen gefunden, Verbindung **21** (Abb. 65A) intakt am Substrat zu adsorbieren. Sowohl die STM-Aufnahmen

(Abb. 65B) als auch die IR-Messungen an der Oberfläche deuten auf die Dissoziation von Verbindung **21** an der Oberfläche hin.

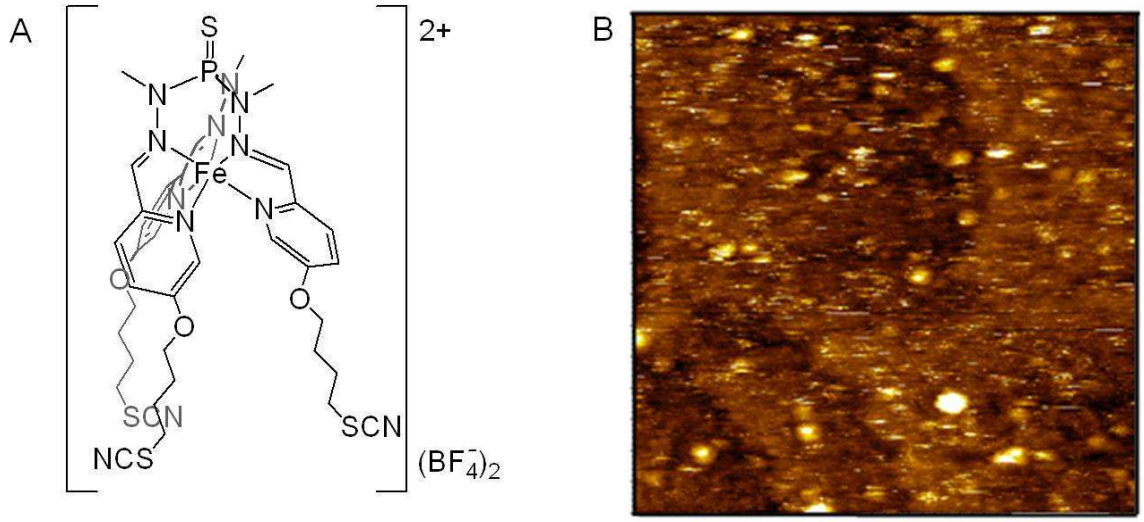


Abb. 65: A) Molekülstruktur von Verbindung **21**; **B**) STM-Bild von Verbindung **21** auf Gold(111).

Neben der Umsetzung der Trihydrazide (**1** und **2**) mit 2-Pyridincarbaldehyd wurden diese Verbindungen auch mit 5(4)-Imidazolcarbaldehyd umgesetzt und der entstandene Ligand mit einem Eisen(II)-Salz komplexiert (Abb. 61, rechts). Beide Eisen(II)-Komplexe zeigen eine äußerst seltene trigonal prismatische Koordination des Eisen-Ions. Die Messung der magnetischen Suszeptibilität (SQUID) von Verbindung **22** zeigte paramagnetisches Verhalten über den gemessenen Temperaturbereich. Die Verbindung verhält sich damit wie alle bisher bekannten trigonal prismatisch koordinierten Eisen(II)-Verbindungen.

Temperaturabhängige UV/Vis-Messungen von Verbindung **22** zeigten, dass auch in Lösung kein Spin-Crossover möglich ist. Als Sonde diente dabei die MLCT-Bande.

Des Weiteren wurde durch UV/Vis-Messungen gezeigt, dass die drei Imidazolringe von Verbindung **22** mit NaOH-Lösung selektiv deprotonierbar sind. Durch temperaturabhängige UV/Vis-Spektroskopie wurde anschließend gezeigt, dass Verbindung **22** nach der Deprotonierung beim Abkühlen einen im Temperaturbereich unvollständigen Spin-Crossover zeigt. Auch hier diente die MLCT-Bande des gebildeten Eisen(II)-*Low-Spin*-Komplexes als Sonde.

Je nach Anzahl der deprotonierten Imidazolringe ist beim Abkühlen die Zunahme der Absorption bei 475 nm unterschiedlich stark ausgeprägt. Umso mehr Imidazolringe deprotoniert sind, umso größer ist die Zunahme der Absorption bei sinkender Temperatur.

Hier ist also ein pH-Wert abhängiges Spin-Verhalten zu beobachten. Durch Deprotonierung der Imidazolringe wird der *Low-Spin*-Zustand besser stabilisiert.

5 Ausblick

5.1 Lichtinduzierter Spin-Crossover

In der vorliegenden Arbeit wurden die Verbindungen **6**, **7**, **14**, **15** und **21** mittels Blitzlichtphotolyse untersucht. Dabei können **6** und **7** als Grundstrukturen und die Verbindungen **14**, **15**, und **21** als Variationen der Grundstrukturen angesehen werden. Diese Modifikationen zeigen, dass elektronenschiebende Substituenten die Lebensdauer des angeregten Zustandes verringern. Der Einfluss elektronenziehender Substituenten in 5-Position des Pyridinringes auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes wurde bisher nicht untersucht. Hier ist ein die Lebensdauer des angeregten Zustandes verlängernder Effekt zu erwarten.

Die lange Lebensdauer des angeregten Zustandes und die hohe Aktivierungsenergie für die Wiederbesetzung des Grundzustandes wurden durch eine starke Geometrieänderung, welche mit der Änderung der Fe–N-Bindungslängen einhergeht, begründet. Diese Geometrieänderung wurde als die Änderung der Koordinationsgeometrie von verzerrt oktaedrischer in Richtung trigonal prismatischer Koordination des Metallzentrums beschrieben.

Diese durch die Änderung der Fe–N-Bindungslängen induzierte Geometrieänderung sollte auch bei den Eisenkomplexen $[Fe'tachpy_3']^{2+}$ und $[Fe'tamepy_3']^{2+}$ zu beobachten sein. Die hier verwendeten symmetrischen Triamine tach und tame geben eine zu **1** und **2** sehr ähnliche Grundstruktur des Liganden vor. In zukünftigen Arbeiten wird überprüft werden, inwieweit diese starre Grundstruktur Einfluss auf die Lebensdauer des angeregten Zustandes hat. Die oben beschriebene Hypothese stellt für diese Verbindungen eine lange Lebensdauer des Quintett-Zustandes in Aussicht. Sollte die Geometrieänderung beim Wechsel zwischen *Low-Spin*- und *High-Spin*-Zustand noch größer sein als bei den hier untersuchten Eisen(II)-Komplexen, so ist eine noch höhere Aktivierungsenergie für die Repopulation des Grundzustandes zu erwarten.

5.2 Selbstorganisierte Monolagen (SAMs)

Die vorliegende Arbeit hatte das Ziel, den im Vergleich zum Distanzstück mit Ankergruppe großen sterischen Anspruch des Eisen(II)-Spin-Crossover-Komplexes durch die Verwendung tripodaler Liganden auszugleichen.

Die verwendeten Schiff-Basen-Liganden sind gut zugänglich und ermöglichen die gleiche räumliche Anordnung der Distanzstücke mit Ankergruppe am Molekül. Die Verwendung unterschiedlicher Triamine oder Trihydrazide ermöglicht die schnelle Variation der Liganden.

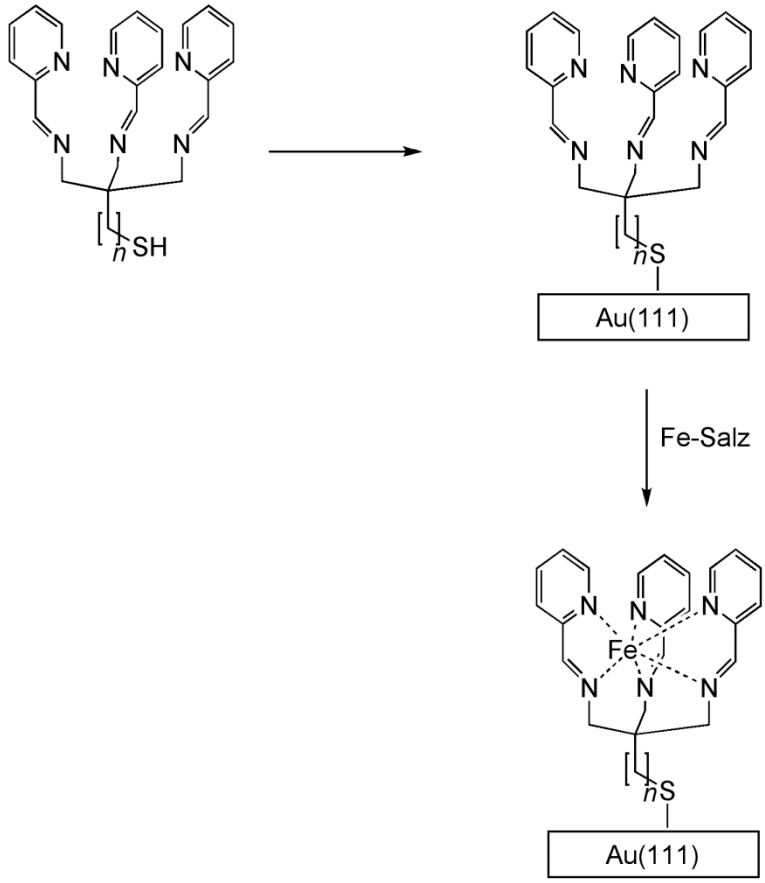
Es zeigte sich jedoch, dass die untersuchten Verbindungen nur ungeordnet auf der Substratoberfläche binden. Problematisch ist dabei sicher der salzartige Charakter der Eisen-Komplexe. Ein Aufdampfen auf die Substratoberfläche, welches die Wahrscheinlichkeit geordneter Monolagen erhöht, ist dadurch nicht möglich.

Diese Resultate machen es nötig, in Zukunft ein anderes Konzept zu verfolgen, idealerweise eines mit den beschriebenen Vorteilen der Schiff-Basenliganden, aber möglichst ohne die beschriebenen Nachteile, die das Konzept der tripodalen Verankerung mit sich bringt.

Ein solches Konzept ist in Schema 10 dargestellt. Der abgebildete Ligand ist mit unterschiedlichen heterocyclischen Aldehyden herstellbar. Neben der Umsetzung mit 2-Pyridincarbaldehyd (Ligand im Schema 10 abgebildet) könnte auch Imidazolcarbaldehyd verwendet werden.

Der Ligand kann als Neutralverbindung auf das Substrat aufgebracht werden. Dadurch würde sich die Wahrscheinlichkeit, geordnete Lagen zu erhalten, erhöhen.

Der Ansatz, Teile des Liganden geordnet auf eine Goldoberfläche aufzudampfen und anschließend mit einem Eisensalz zu komplexieren, wurde bereits von *C. Shen et al.* verwendet.[101] Hier wurden funktionalisierte Bis(pyrazolyl)pyridin-Liganden auf Gold(111) aufgedampft. Im Gegensatz zu diesem dreizähnigen Liganden handelt es sich beim in Schema 10 dargestellten Konzept um einen sechszähnigen Liganden. Durch anschließendes Einlegen des mit dem Liganden beschichteten Substrats in eine Eisen(II)-Lösung könnte die Komplexierung des an der Substratoberfläche gebundenen Liganden erfolgen. Durch die Koordination sollte sich der Raumanspruch des einzelnen Moleküls eher verringern als vergrößern. Liganden zur Umsetzung dieses Konzeptes sollten grundsätzlich durch die Umsetzung von Enalen in einer *Tollensreaktion* zugänglich sein.[114]



Schema 10: Neuer Ansatz zur Verankerung von Eisen(II)-Komplexen auf Gold(111).

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Angaben

Zur Aufnahme der Daten wurden folgende Geräte verwendet:

NMR-Spektren: Die Messungen erfolgten an den Geräten Bruker ARX 200 (^{1}H-NMR: 200 MHz; ^{13}C-NMR: 50.32 MHz, 80.95 MHz,) und Bruker ARX 400 (^{1}H-NMR: 400 MHz, ^{13}C-NMR: 100.64 MHz, 161.97 MHz).
Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, wurden NMR-Röhrchen mit 5 mm Durchmesser verwendet. Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zur Rest-^{1}H-, ^{31}P bzw. ^{13}C-Absorption des verwendeten Lösemittels (interner Standard) angegeben.
Infrarotspektren: Die IR-Spektren wurden mit einem Nicolet Magna System 750-Spektrometer aufgenommen. Feststoffe wurden als Kaliumbromid-Presslinge, Lösungen in Kaliumfluorid-Küvetten unter Kompensation der Solvensabsorption gemessen. Die Zuordnung der Banden erfolgte anhand einschlägiger Literatur. Die Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ sind in cm^{-1} angegeben.
IRRAS-Spektren: Die Spektren wurden mit einem Bruker Vertex 70 V Spektrometer aufgenommen, der MCT-Detector wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt.
Elementaranalyse: Die quantitative Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel erfolgte verbrennungsanalytisch an einem Gerät des Typs Thermo Finnigan EAGER 300 (Flash 1112 Series).
UV/Vis-Spektroskopie: Gemessen wurde an einem Cary 50-Spektrometer der Firma Varian mit einer UV/Vis-Quarz-Tauchsonde (Schichtdicke 1 mm, Fa. Hellma). Die Messzelle wurde eigens konstruiert.
Einkristallröntgenstrukturanalysen: Der Datensatz wurde unter Verwendung von Mo-Kα-Strahlung bei RT mit Hilfe eines Oxford Diffraction Xcalibur S Sapphire-Diffraktometers der Firma Siemens aufgenommen. Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und anschließend verfeinert (SHELXS-97).
Massenspektren: Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte unter Verwendung von folgenden Geräten: Finnigan MAT95S (EI-MS), Orbitrap LTQ XL (ESI-MS).
Magnetische Messungen: Temperaturabhängige magnetische Messungen wurden mit einem SQUID-Magnetometer (superconducting quantum interference device) des Typs Quantum

Design MPMS-XL5 durchgeführt. Die Messungen wurden bei einer Feldstärke von 0.1 T in einem Temperaturbereich von 2–320 K bzw. 2–400 K durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden um die diamagnetischen Beiträge des Probenhalters korrigiert.

STM-Messungen: Alle STM-Messungen wurden an Luft mit einem PicoPlus Microscope (Molecular Imaging) durchgeführt. Die Spitzen wurden mechanisch durch Schneiden eines Pt/Ir-Drahtes von 0.25 mm Durchmesser hergestellt. Alle STM-Bilder wurden bei konstantem Strom (kleiner 2 pA) und einer Spannung zwischen 0.5–1.0 V aufgenommen.

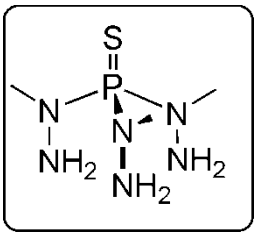
XPS-Messungen: Alle XPS-Messungen wurden an einem Gerät des Typs Kratos Axis Ultra DLD der Firma Sasol Technology (UK) Ltd, St Andrews mit monochromatischer Röntgenstrahlenquelle (Al K_α, $h\nu$ = 1486.6 eV, 30 W) durchgeführt.

Laserphotolyse: Eine detaillierte Beschreibung des Geräteaufbaus der ns-Laserphotolyse findet sich in der Literatur.[115] Die Anregung erfolgte mit einem Nd:YAG-Laser (532 nm, 2–3 mJ pro Puls). Die Lösemittel wurden vor der Messung mit Argon entgast. Die Messung erfolgte in einer 10 × 10 mm-Suprasil-Quarzzelle.

Eine detaillierte Beschreibung des Geräteaufbaus der fs-Laserphotolyse ist in der Literatur gegeben.[116] Die Anregung erfolgte mit einem Ti:Saphir Laser (387 nm).

6.2 Synthese und Charakterisierung

6.2.1 1,1',1''-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (1)



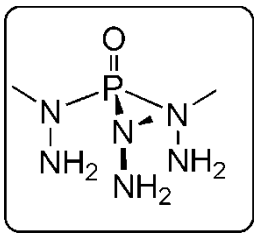
$C_3H_{15}N_6PS$
M = 198.23 g/mol
farbloser Feststoff

Zu einer Lösung von Methylhydrazin (2.0 ml, 38.4 mmol) in Chloroform (15 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von Thiophosphorylchlorid (0.59 ml, 5.9 mmol) in Chloroform (15 ml) so zugetropft, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 5 °C nicht übersteigt (Kontrolle der Temperatur über ein Innenthermometer). Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die dabei entstandene Suspension wurde filtriert, der Filterkuchen zweimal mit Chloroform (je 10 ml) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen einrotiert. Das entstandene Rohprodukt (1.2 g, hellgelber Feststoff) wurde aus Toluol ein Mal umkristallisiert.

Ausbeute: 1 g (86 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.65 (bs, 6H, NH_2), 2.89 (d, ^3J(HP) = 10.31 Hz, 9H, CH_3).
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 41.4 (d, ^2J(CP) = 8.02 Hz, 3C, N–CH_3).
{^{1}H}^{31}P-NMR (161.97 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 85.1 (s, 1P).
Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_3H_{15}N_6PS$: C 18.18, N 42.40, H 7.63, S 16.18 gef. C 18.36, N 42.54, H 7.53, S 16.04.

6.2.2 1,1',1''-Trimethyl(phosphoryl)trihydrazid (2)



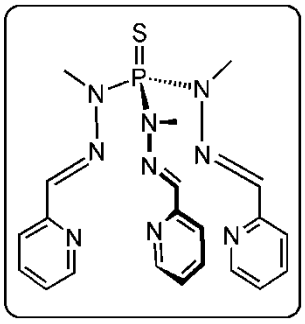
$C_3H_{15}N_6PO$
M = 182.16 g/mol
farbloser Feststoff

Zu einer Lösung von Methylhydrazin (4.57 ml, 85 mmol) in Chloroform (10 ml) wurde bei 0 °C eine Lösung von Phosphorylchlorid (1.22 ml, 13 mmol) in Chloroform (10 ml) so zugetropft, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches 5 °C nicht übersteigt (Kontrolle der Temperatur über ein Innenthermometer). Anschließend wurde die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Die dabei entstandene Suspension wurde filtriert, der Filterkuchen zweimal mit Chloroform (je 4 ml) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen einrotiert. Das entstandene Rohprodukt (2 g, farbloses Öl) wurde mit Toluol versetzt, wobei ein farbloser Feststoff entstand, welcher aus Toluol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 1.8 g (76 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.34 (bs, 6H, NH_2), 2.89 (d, ^3J(HP) = 7.96 Hz, 9H, CH_3).
{^{1}H}^{13}C-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 41.2 (d, ^2J(CP) = 7.2 Hz, 3C, N–CH_3).
{^{1}H}^{31}P-NMR (80.95 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 25.7 (s, 1P).
MS (ESI): *m/z* (%) = 183.11 (100) $[M+H]^+$, 365.22 (79) $[2M+H]^+$, 387.20 (24) $[2M+Na]^+$.

6.2.3 Tris[1-methyl-2-(pyridin-2-yl-methylen)hydrazinyl]phosphansulfid ((S)P(N^{Me}Npy)$_3$, 3)



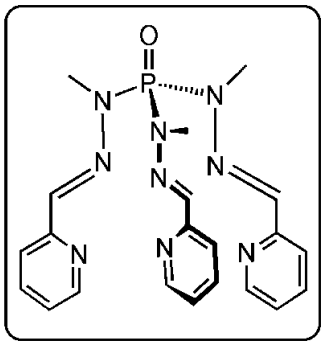
$C_{21}H_{24}N_9PS$
M = 465.51 g/mol
gelb-grüner Feststoff

Zu einer Lösung von 1,1',1"-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**) (50 mg, 0.25 mmol) in Ethanol (3 ml) wurde 2-Pyridincarbaldehyd (0.075 ml, 0.78 mmol) getropft. Die entstandene farblose Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in den Kühlschrank (3 °C) gestellt. Nach 24 h wurden die entstandenen farblosen Kristalle filtriert, mit kaltem Ethanol (2 ml) gewaschen und anschließend am HV getrocknet. Beim Trocknen wird die Verbindung gelb-grün.

Ausbeute nach Umkristallisieren: 70 mg (60 %).

^{1}H–NMR (200 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 8.48 (d, 3H, ^3J = 4.7 Hz, pyH^{ortho}), 7.75 (s, 3H, N=CH), 7.61 (d, 3H, ^3J = 7.5 Hz, pyH$^{meta\ 1}$), 7.36 (dd, 3H, ^3J = 7.5 Hz, ^3J = 6.4 Hz pyH^{para}), 7.13 (dd, 3H, J = 4.9 Hz, ^3J = 6.4 Hz, pyH$^{meta\ 2}$), 3.32 (d, 9H, ^3J(HP) = 9.08 Hz, N-Me).
{^{1}H}^{13}C-NMR (50.32 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 155.8 (s, 3C, pyC), 149.2 (s, 3C, pyC), 139.1 (d, 3 C, ^3J(C, P) = 14 Hz, N=CH), 136.9 (s, 3C, pyC), 123.1 (s, 3C, pyC), 119.2 (s, 3C, pyC), 32.4 (d, 3C, ^2J(C, P) = 9 Hz, N-Me).
{^{1}H}^{31}P-NMR (80.95 MHz [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 73.1 (s, 1P).
Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_{21}H_{24}N_9PS$: C 54.18, H 5.20, N 27.08; gef. C 54.13, H 5.17, N 27.08 %.

6.2.4 [1-Methyl-2-(pyridin-2-yl-methylen)hydrazinyl]phosphanoxid (O)P(N^{Me}Npy)$_3$ (4)



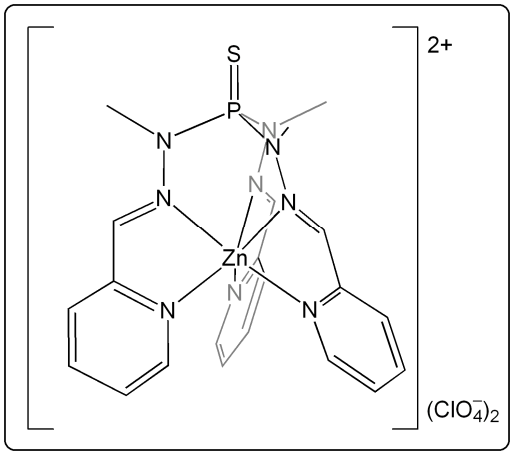
$C_{21}H_{24}N_9PO$
M = 449.45 g/mol
farbloser Feststoff

Zu einer Lösung von 1,1',1''-Trimethyl(phosphoryl)trihydrazid (**2**) (50 mg, 0.27 mmol) in Ethanol (5 ml) wurde 2-Pyridincarbaldehyd (88.2 mg, 0.82 mmol) getropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösemittel abgezogen. Das zurückgebliebene braune Öl wurde mit Diethylether (5 ml) ausgerührt, wobei ein weißer Feststoff zurückblieb. Dieser wurde abfiltriert und mit Diethylether (2 × 3 ml) gewaschen. Das Lösemittel wurde abgezogen, wobei das Produkt als weißer Feststoff entstand.

Ausbeute: 87 mg (71 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_4$]MeOD, 25 °C): δ = 8.44 (d, ^3J = 5.1 Hz, 3H, py-H^{ortho}), 7.71 (d, ^4J = 1.4 Hz, 3H, N=CH-), 7.65 (d, ^3J = 8.1 Hz, 3H, py-H$^{meta\ 1}$), 7.42 (dd, ^5J = 1.4 Hz, ^3J = 8.1 Hz, 3H, py-H^{para}), 7.21 (t, ^3J = 5.1 Hz, 3H, py-H$^{meta\ 2}$), 3.28 (d, ^3J(HP) = 7.5 Hz, 9 H, CH_3).
{^{1}H}^{31}P-NMR (80.95 MHz, [D$_4$]MeOD, 25 °C): δ = 14.1 (s, 1P).

6.2.5 [Zn'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](ClO_4)$_2$ (5)



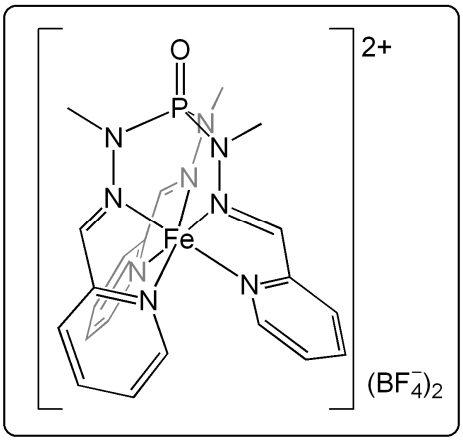
$C_{21}H_{24}FeN_9PSCl_2O_8$
M = 729.8 g/mol
farbloser Feststoff

Zu einer Lösung von **3** (104 mg, 0.22 mmol) in entgastem Ethanol (4 ml) wurde eine Lösung von Zink(II)perchlorat-Hexahydrat (83 mg, 0.22 mmol) in entgastem Ethanol (2 ml) getropft. Die dabei entstandene farblose Suspension wurde 12 h bei RT gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether (2 × 3 ml) gewaschen. Farblose Kristalle der Verbindung wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Ausbeute: 123 mg (77 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 8.23 (dd, 3H, ^3J = 7.9 Hz, ^5J = 1.5 Hz, pyH^{para}), 8.15 (s, 3H, CH=N-), 8.09 (d, ^3J = 5.2 Hz, 3H, pyH^{ortho}), 7.84 (d, ^3J = 7.9 Hz, 3H, pyH$^{meta\ 1}$), 7.70 (dd, ^3J = 5.2 Hz, ^5J = 1.5 Hz, 3H, pyH$^{meta\ 2}$), 3.51 (d, ^3J(HP) = 10.9 Hz, 9H, CH_3).
{^{1}H}^{13}C-NMR (50.32 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 148.8 (s, 3C, pyC), 148.1 (s, 3C, py-C), 142.7 (s, 3C, py-C), 139.8 (d, ^3J(CP) = 9.4 Hz, 3C, –C=N–), 127.8 (s, 3C, pyC), 127.1 (s, 3C, pyC), 35.3 (d, ^2J(CP) = 10 Hz, 3C, N-Me).
{^{1}H}^{31}P-NMR (80.95 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 56.2 (s, 1P).
Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_{21}H_{24}ZnN_9PSCl_2O_8$: C 34.56, N 17.27, H 3.31, S 4.39, gef. C 34.36, N 17.23, H 3.28, S 4.06.

6.2.6 [Fe'(O)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF_4)$_2$ (6)



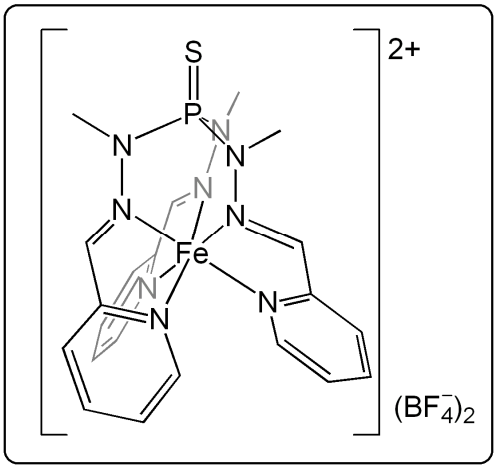
$C_{21}H_{24}FeN_9POB_2F_8$
M = 678.9 g/mol
roter Feststoff

Zu einer Lösung von **4** (50 mg, 0.27 mmol) in entgastem Ethanol (4 ml) wurde 2-Pyridincarbaldehyd (0.078 ml, 0.82 mmol) getropft. Die entstandene gelbe Lösung wurde 2 h bei RT gerührt und anschließend eine Lösung aus Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (91 mg, 0.27 mmol) in entgastem Ethanol (2 ml) langsam zugetropft. Die dabei entstandene tiefrote Suspension wurde 12 h bei RT gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether (2 × 3 ml) gewaschen. Dunkelrote Kristalle der Verbindung wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Ausbeute: 148 mg (81 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, [D$_4$]MeOD, –42 °C): δ = 8.97 (d, 2H, ^4J = 2.9 Hz, CH=N-), 8.28 (m, 6H,pyH$^{para,\ meta\ 1}$), 7.54 (dd, 3H, ^3J = 5.3 Hz, ^4J = 2.9 Hz, pyH$^{meta\ 2}$), 6.62 (d, 3H, ^3J = 5.3 Hz, pyH^{ortho}), 3.54 (d, 9H, ^2J(HP) = 9.7 Hz, CH_3).
{^{1}H}^{31}P-NMR (161.97 MHz, [D$_4$]MeOD, –42 °C): δ = 5.2 (s, 1P).
Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_{21}H_{24}FeN_9OPB_2F_8$: C 37.15, N 18.57, H 3.56, gef. C 37.22, H 17.93, H 3.88.
HR-MS (ESI) Ber. für $C_{21}H_{24}FeN_9PO$: $[M]^{2+}$ = 252.5590; gef. $[M]^{2+}$ 252.5593.

6.2.7 [Fe'(S)P(N^{Me}Npy)$_3$'](BF$_4$)$_2$ (7)



$C_{21}H_{24}FeN_9PSB_2F_8$
M = 694.97 g/mol
roter Feststoff

Zu einer Lösung von **3** (118 mg, 0.25 mmol) in entgastem Ethanol (3 ml) wurde eine Lösung von Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (91 mg, 0.27 mmol) in entgastem Ethanol (2 ml) getropft. Die entstandene tiefrote Suspension wurde 12 h bei RT gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether (2 × 3 ml) gewaschen. Dunkelrote Kristalle der Verbindung wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Ausbeute: 138 mg (80 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, [D$_3$]MeCN, –32 °C): δ = 8.63 (d, ^4J = 2.8 Hz, 3H, N=CH), 8.15 (m, 6H, pyH$^{para,\ meta\ 1}$), 7.43 (m, 3H, pyH^{meta2}), 6.52 (d, ^3J = 5.6 Hz, 3H, pyH^{ortho}) 3.47 (d, ^3J = 12.8 Hz, 9H, N-Me).

{^{1}H}^{13}C-NMR (50.32 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 156.2 (s, 3C, pyC), 154.7 (s, 3C, pyC), 151.3 (d, 3C ^3J = 8 Hz, CH=N-), 140.5(s, 3C, pyC), 129.2 (s, 3C, pyC), 128.1 (s, 3C, pyC), 38.4 (d, 9C, ^2J = 3 Hz, Me).

{^{1}H}^{31}P-NMR (80.95 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 65.5.

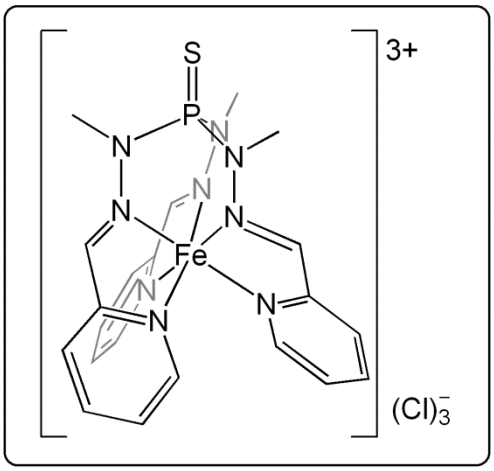
Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_{21}H_{24}FeN_9SPB_2F_8$ · 0.5 EtOH: C 36.80, N 17.56, H 3.79, S 4.47, gef. C 37.70, N 17.58, H 3.48, S 4.02.

HR-MS (ESI) Ber. für $C_{21}H_{24}FeN_9PS$: $[M]^{2+}$ = 260.5473; gef. $[M]^{2+}$ 260.5475.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3432bs, 3102w, 3056w, 2923w, 1607s, 1576m, 1466s, 1444m, 1243m, 1161s, 1052s, 952m 897w, 802s, 572w, 519w.

UV/Vis: (RT, EtOH) λ = 502 nm ε = 8289 l · mol^{-1} · cm^{-1}.

6.2.8 [Fe'(S)P(NMeNpy$_3$')]Cl$_3$ (8)



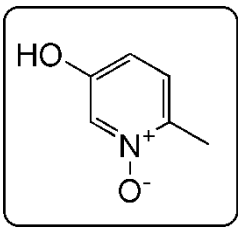
$C_{21}H_{24}FeN_9PSFe_2Cl_3$
M = 627.72 g/mol
gelber Feststoff

Zu einer Lösung von **3** (100 mg, 0.2 mmol) in entgastem Ethanol (3 ml) wurde eine Lösung von Eisen(III)chlorid (35 mg, 0.2 mmol) in entgastem Ethanol (3 ml) getropft. Die entstandene rote Suspension wurde 40 min bei RT gerührt, filtriert und der Filterkuchen solange mit Acetonitril gewaschen, bis die Waschlösung hellgelb wurde. Der gelbe Rückstand wurde mit Diethylether (4 ml) gewaschen und am HV getrocknet.

Ausbeute: 75 mg (60 %)

Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_{21}H_{24}FeN_9SPCl_3$: C 40.18, N 20.08, H 3.85, S 5.11, gef. C 39.83, N 19.95, H 3.93, S 4.98.

6.2.9 5-Hydroxy-2-methylpyridin-1-oxid (10)



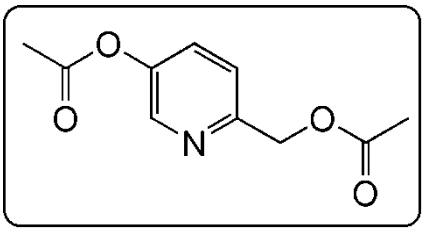
$C_6H_7NO_2$
M = 125.13 g/mol
weiße Kristalle

Zu einer Suspension von 5-Hydroxy-2-methylpyridin (**9**, 245 mg, 2.24 mmol) in Chloroform (7 ml) wurde eine Lösung von *m*-Chlorperbenzoesäure (465 mg, 2.69 mmol) in Chloroform (9 ml) über einen Zeitraum von 6 h bei RT zugetropft. Die entstandene gelbe Lösung wurde 19 h bei RT gerührt. Nach Abziehen des Lösemittels wurde das Rohprodukt mit heißem Ethanol zweimal umkristallisiert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 158 mg (56 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_4$]MeOD, 25 °C): δ = 7.92 (d, ^4J = 4.1 Hz, 1H, pyH^{ortho}), 7.31 (d, ^3J = 7.2 Hz, 1H, pyH^{meta}), 7.2 (dd, ^3J = 7.2 Hz, ^4J = 4.1 Hz, 1H, pyH^{para}), 2.41 (s, 3H, CH_3).
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, [D4]MeOD, 25 °C): δ = 156.6 (1C, pyC), 141.9 (1C, pyC), 129.1 (1C, pyC), 128.2 (1C, pyC), 119.6 (1C, pyC), 16.6 (1C, CH_3).
Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_6H_7NO_2$: C 57.59, N 11.19, H 5.64, gef. C 57.34, N 10.94, H 5.47.
EI-MS (70 eV): m/z (%) = 124.9 (99)[M^+], 107.08 (85) [M–O].

6.2.10 6-[(Acetyloxy)methyl]pyridin-3-yl-acetat (11)



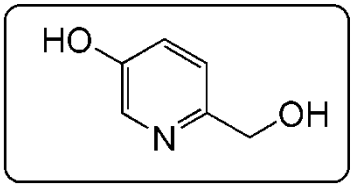
$C_{10}H_{11}NO_4$
M = 209.2 g/mol
gelbes Öl

Eine Suspension von 5-Hydroxy-2-methylpyridin-1-oxid (**10**, 1.63 g, 13.04 mmol) in Essigsäureanhydrid (18 ml) wurde unter N_2-Atmosphäre 4 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der entstandenen schwarzen Lösung wurde das Lösemittel abgezogen und das schwarz-gelbe Öl über Kieselgel filtriert (Hexan/Essigsäureethylester 1:1).

Ausbeute: 2.34 g (86 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 8.38 (dd, ^5J = 0.7 Hz, ^4J = 1.9 Hz, 1H, pyH^{ortho}), 7.48 (dd, ^4J = 1.9 Hz, ^3J = 7.7 Hz, 1H, pyH^{para}), 7.37 (dd, ^5J = 0.7 Hz, ^3J =7.7 Hz, 1H, pyH^{meta}), 5.19 (s, 2H, CH_2), 2.31 (s, 3H, CH_3), 2.13 (s, 3H, CH_3).
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 170.5 (1C, C=O), 168.8 (1C, C=O), 152.9 (1C, pyC), 146.6 (1C, pyC), 142.9 (1C, pyC), 129.8 (1C, pyC), 122.3 (1C, pyC), 66.2 (1C, CH_2), 22.9 (1C, CH_3), 20.8 (1C, CH_3).

6.2.11 6-Hydroxymethylpyridin-3-ol (12)



$C_6H_7NO_2$
M = 125.13 g/mol
weißes Pulver

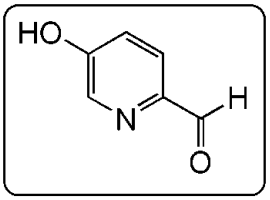
Eine Lösung von 6-[(Acetyloxy)methyl]pyridin-3-yl-acetat (**11**, 2.34 g, 11.2 mmol) in HCl (25 %, 10 ml) wurde 2 h am Rückfluss erhitzt und anschließend 12 h bei RT gerührt. Die entstandene rote Lösung wurde zur Trockne gezogen, der entstandene rot-braune Feststoff in Wasser (10 ml) aufgenommen und mit NaOH-Lösung (10 M) neutralisiert. Das Reaktionsgemisch wurde zur Trockne gebracht. Das nach Kieselgelfiltration (EtOAc/MeOH

7:3) entstandene braune Öl wurde drei Mal mit heißem MeCN gewaschen. Die vereinigten Acetonitril-Fraktionen wurden eingeengt und zur Kristallisation auf 4 °C abgekühlt.

Ausbeute: 847 mg (60 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_4$]MeOD, 25 °C): δ = 9.68 (s, 1H, py–OH), 8.01 (dd, ^5J = 0.7 Hz, ^4J = 2.1 Hz, 1H, pyH^{ortho}), 7.19 (dd, ^5J = 0.7 Hz, ^3J = 7.3 Hz, 1H, pyH^{meta}), 7.13 (dd, ^4J = 2.1 Hz, ^3J = 7.3 Hz, 1H, pyH^{para}), 5.18 (t, ^3J = 5.8 Hz, 1H, OH), 4.42 (d, ^3J = 5.8 Hz, 2H, CH_2).
Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_6H_7NO_2$: C 57.59, N 11.19, H 5.64, gef. C 57.41, N 11.15, H 5.52.

6.2.12 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (13)



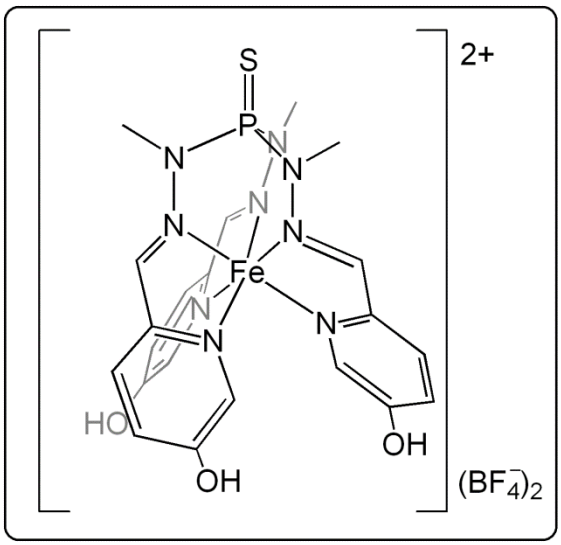
$C_6H_5NO_2$
M = 123.11 g/mol
braunes Pulver

Zu einer Lösung von 6-Hydroxymethylpyridin-3-ol (**12**, 457 mg, 3.65 mmol) in ^{i}PrOH (12 ml) wurde MnO_2 (1.38 g) gegeben. Die entstandene Suspension wurde 18 h am Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wurde der schwarze Feststoff abzentrifugiert und zweimal mit ^{i}PrOH (je 5 ml) gewaschen. Die vereinigten ^{i}PrOH-Fraktionen wurden getrocknet und der rot-braune Feststoff aus Wasser umkristallisiert.

Ausbeute: 86 mg (19 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_4$]MeOD, 25 °C): δ = 9.83 (d, ^4J = 0.8 Hz, 1H, CHO), 8.25 (d, ^4J = 2.3 Hz, 1H, pyH^{ortho}), 7.86 (d, ^3J = 8.2 Hz, 1H, pyH^{para}), 7.33 (dd, ^4J = 2.3 Hz, ^3J = 8.2 Hz, 1H, pyH^{meta}).
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, CDCl$_3$, 25 °C): δ =192.5 (1C, CHO), 159.8 (1C, pyC), 146.3 (1C, pyC), 139.9 (1C, pyC), 125.7 (1C, pyC), 123.9 (1C, pyC).
EI–MS (70 eV): *m/z* (%) = 122.8 (83) [M$^+$], 94.8 (100), 38.9 (32).

6.2.13 [Fe'(S)P(N^{Me}NpyOH)$_3$'](BF_4)$_2$ (14)



$C_{21}H_{24}FeN_9PSO_3B_2F_8$
M = 742.97 g/mol
roter Feststoff

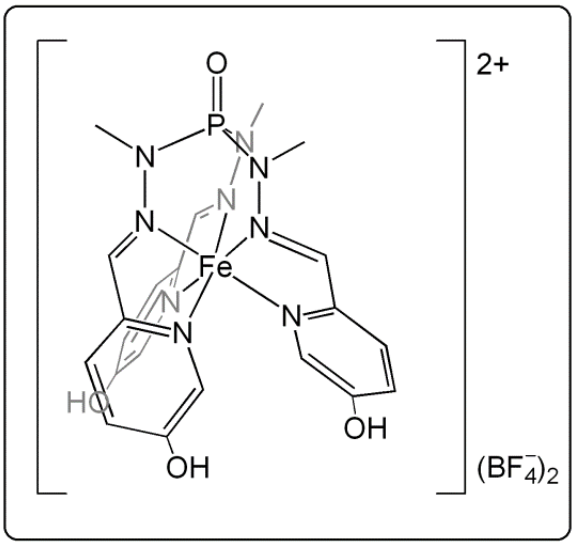
Zu einer Lösung von 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**, 73 mg, 0.59 mmol) in entgastem Ethanol (4 ml) wurde eine Lösung aus 1,1',1"-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**, 39 mg, 0.19 mmol) in entgastem Ethanol (3 ml) getropft. Die entstandene rot-braune Lösung wurde 30 min bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (66 mg, 0.19 mmol) in entgastem Ethanol (2 ml) langsam zur Reaktionslösung getropft. Die sofort entstandene dunkelrote Suspension wurde 12 h bei RT gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether (2 × 3 ml) gewaschen. Dunkelrote Kristalle wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Ausbeute: 117 mg (83 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 8.51 (d, ^4J = 2.8 Hz, 3H, N=CH), 8.28 (bs, 3H, -OH), 8.01 (d, ^3J = 8.7 Hz, 3H, pyH^{para}), 7.55 (dd, ^3J = 8.7 Hz, ^4J = 2.8 Hz 3H, pyH^{meta}), 6.23 (s, 3H, pyH^{ortho}), 3.44 (d, ^3J(P,H) = 13.2 Hz, 9H, CH_3–N).
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, CD$_3$CN, 25 °C): δ = 155.8 (s, 3C, pyC), 150.2 (d, ^3J(CP) = 8 Hz, 3C, -C=N-), 149.6 (s, 3C, pyC), 142.2 (s, 3C, pyC), 128.9 (s, 3C, pyC), 125.3 (s, 3C, pyC), 37.0 (d, ^2J(CP) = 4.54 Hz, 3C,-N –CH_3).
{^{1}H}^{31}P-NMR (161.97 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 71.67 (s, 1P).
HR-MS (ESI) Ber. für $C_{21}H_{24}FeN_9PSO_3$: $[M]^{2+}$ = 284.5399; gef.: $[M]^{2+}$ 284.5403.

UV/Vis: (RT, EtOH) λ = 486 nm ε = 8556 l · mol^{-1} · cm^{-1};
λ = 301 nm ε = 41336 l · mol^{-1} · cm^{-1}.

6.2.14 [Fe'(O)P(N^{Me}NpyOH)$_3$'](BF_4)$_2$ (15)



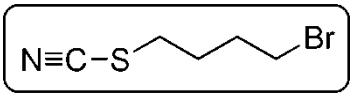
$C_{21}H_{24}FeN_9PO_4B_2F_8$
M = 726.90 g/mol
roter Feststoff

Zu einer Lösung von 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**, 86 mg, 0.69 mmol) in entgastem Ethanol (2 ml) wurde eine Lösung von 1,1',1''-Trimethyl(phosphoryl)trihydrazid (**2**, 42 mg, 0.23 mmol) in entgastem Ethanol (2 ml) getropft. Die entstandene rot-braune Lösung wurde 1 h bei RT gerührt. Anschließend wurde eine Lösung aus Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (78 mg, 0.23 mmol) in entgastem Ethanol (1 ml) langsam zur Reaktionslösung getropft. Die sofort entstandene dunkelrote Suspension wurde 12 h bei RT gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether (2 × 4 ml) gewaschen. Rote Kristalle wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Ausbeute: 120 mg (72 %)

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ =8.49 (s, 3H, N=CH), 8.21 (bs, 3H, –OH), 8.01 (d, ^3J = 8.7 Hz, 3H, pyH^{para}), 7.51 (dd, ^3J = 8.7 Hz, ^4J = 2.2 Hz, 3H, pyH^{meta}), 6.22 (s, 3H, pyH^{ortho}), 3.33 (d, ^3J(P,H) = 9.3 Hz, 9H, N–Me).
{^{1}H}^{31}P-NMR (80.95 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 6.42 (s, 1P).
MS (ESI): *m/z* (%) = 276.551 (100) [M^{2+}].

6.2.15 1-Brom-4-thiocyanatobutan (16)



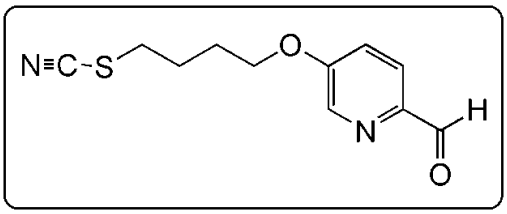
C_5H_8BrNS
M = 194.09 g/mol
farblose Flüssigkeit

Eine Lösung von Dibrombutan (1.64 g, 7.6 mmol) in abs. EtOH (3 ml) wurde unter N_2-Atmosphäre am Rückfluss erhitzt. Zu dieser Reaktionslösung wurde eine Lösung von Kaliumthiocyanat (370 mg, 3.81 mmol) in dest. Wasser (0.55 ml) getropft. Nach einer Stunde wurde die gelb-orange Lösung auf RT abgekühlt und mit 7 ml dest. Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abdekantiert und die wässrige Phase drei Mal mit Diethylether (je 10 ml) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösemittel abgezogen. Durch Vakuumdestillation ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar, T = 80 °C) konnte das Produkt als farblose Flüssigkeit isoliert werden.

Ausbeute: 528 mg (72 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 3.42 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, –CH_2–Br), 2.96 (t, ^3J = 6.7 Hz, 2H, –CH_2–SCN), 1.99 (m, 4H, –$(CH_2)_2$–).
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 111.8 (1C, –SCN), 32.9 (1C, CH_2), 32.1 (1C, CH_2), 30.4 (1C, CH_2), 28.2 (1C, CH_2).
IR (MeOH): $\tilde{\nu}$ = 2157s (ν_{SCN}).

6.2.16 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd (17)



$C_{11}H_{12}N_2O_2S$
M = 236.29 g/mol
gelbes Öl

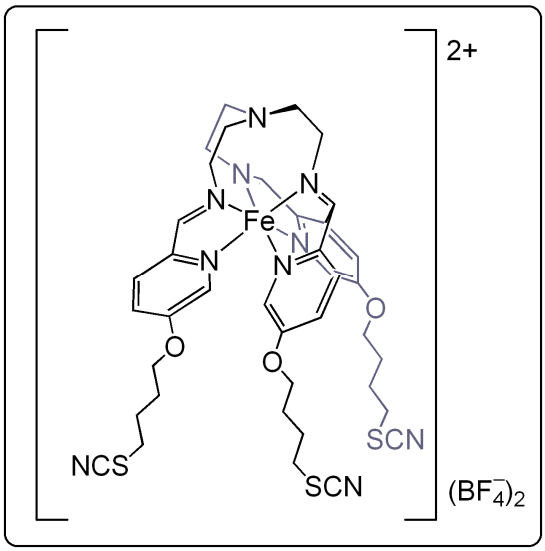
1-Brom-4-thiocyanatobutan (**16**, 119 mg, 0.62 mmol), 5-(Hydroxy)picolinaldehyd (**13**, 51 mg, 0.41 mmol) und am HV getrocknetes Kaliumcarbonat (72 mg, 0.51 mmol) wurden unter N_2-Atmosphäre vorgelegt und mit abs. DMF (6 ml) versetzt. Die Reaktionslösung wurde vier

Stunden auf 100 °C erhitzt, nach dem Abkühlen mit dest. Wasser (18 ml) versetzt und dreimal mit Diethylether (je 10 ml) extrahiert. Nach säulenchromatographischer Trennung (Kieselgel, Hexan/Essigsäureethylester 1:1) konnte das Produkt als gelbes Öl isoliert werden.

Ausbeute: 43 mg (29 %).

^{1}H-NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 9.98 (s, 1H, CHO), 8.41 (d, ^4J = 2.4 Hz, 1H, pyH^{ortho}), 7.94 (dd, ^3J = 8.2 Hz, J = 0.6 Hz, 1H, pyH^{meta}), 7.28 (dd, ^3J = 8.2 Hz, ^4J = 2.4 Hz, 1H, pyH^{para}), 4.16 (t, ^3J = 5.7 Hz, 2H, O–CH_2–), 3.05 (t, ^3J = 6.8 Hz, 2H, –CH_2–SCN), 2.1–1.98 (m, 4H, –CH_2–CH_2–).
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 191.9 (1C, CHO), 158.1 (1C, pyC), 146.4 (1C, pyC), 138.6 (1C, pyC), 123.3 (1C, pyC), 120.4 (1C, pyC), 111.9 (1C, –SCN), 67.7 (1C, O–CH_2–), 33.5 (1C, –CH_2–SCN), 27.2 (1C, –CH_2–), 26.6 (1C, –CH_2–).
IR (MeOH): $\tilde{\nu}$ = 2154s (ν_{SCN}), 1708s, 1573s.

6.2.17 [Fe'tren(pyO(CH_2)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ (20)



$C_{39}H_{48}FeN_{10}O_3S_3B_2F_8$
M = 1030.5 g/mol
roter Feststoff

Zu einer Lösung von 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd (**17**, 70 mg, 0.30 mmol) in absolutem Methanol (2 ml) wurde langsam eine Lösung von tren (14.2 mg, 0.10 mmol) in absolutem Methanol (0.5 ml) getropft. Die Reaktionslösung wurde 2 h bei RT gerührt.
Anschließend wurde eine Lösung von Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (34.5 mg, 0.10 mmol) in absolutem Methanol (1.5 ml) langsam zugetropft. Es entstand sofort eine

tiefrote Lösung, welche 12 h bei RT gerührt wurde. Zur tiefroten Lösung wurde Diethylether (10 ml) gegeben, der entstandene rote Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether (5 ml) gewaschen.

Ausbeute: 58 mg (58 %).

^{1}H-NMR (200 MHz,[D$_6$]-DMSO, 25 °C): δ = 9.11 (s, 3H, –N=CH–), 8.33 (d, ^3J = 8.6 Hz, 3H, pyH^{para}), 7.83 (dd, ^4J = 1.9 Hz, ^3J = 8.6 Hz, 3H, pyH^{meta}), 6.60 (s, 3H, pyH^{ortho}), 4.09 (s, 6H, –O–CH$_2$–), 3.50 (d, ^3J = 8.1 Hz, 3H, , –CH$_2$–N=), 3.32 (d, ^3J = 8.1 Hz, 3H, –CH$_2$–N=), 3.05 (m, 12H, N–CH$_2$ und –CH$_2$–SCN), 1.78 (m, 12H, –CH$_2$–).

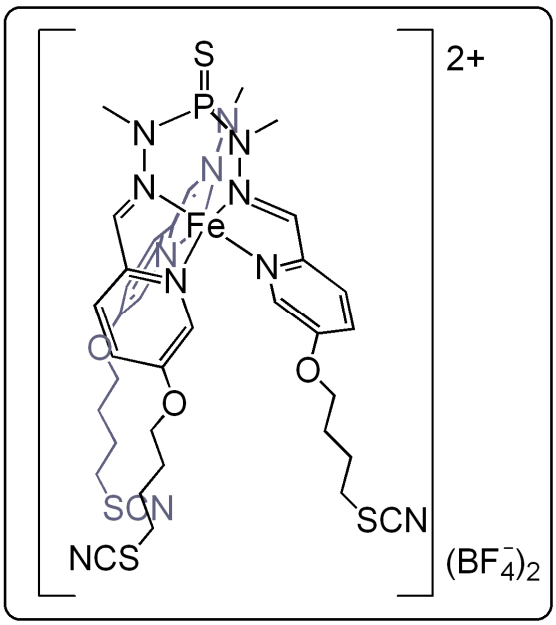
{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, [D$_6$]-Aceton, 25 °C): δ = 170.4 (3C, pyC), 158.8 (3C, pyC), 150.4 (3C, –C=N–),144.1 (3C, py-C), 129.7 (3C, pyC), 121.6 (3C, pyC), 111.9 (3C, –SCN), 68.3 (3C, O–CH$_2$–), 58.4 (3C, CH$_2$–SCN), 54.1 (3C, –CH$_2$–N=), 33.1 (3C, N–CH$_2$), 26.7 (3C, –CH$_2$–), 26.3 (3C, –CH$_2$–).

Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_{40}H_{52}FeN_{10}O_3S_3B_2F_8$ · 2 MeOH: C 44.99, N 12.80, H 5.16, S 8.79, gef. C 45.28, N 12.62, H 4.71, S 8.54.

HR-MS (ESI) Ber. für $C_{39}H_{48}FeN_{10}O_3S_3$: $[M]^{2+}$ = 428.1206; gef. $[M]^{2+}$ 428.1208.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3436m, 3263w, 3078w, 2923s, 2853s, 2546s ($\tilde{\nu}$SCN), 1613m, 1593s, 1561s, 1593s, 1661m, 1495m, 1472m, 1379m, 1309m, 1280s, 1233s, 1054s ($\tilde{\nu}$ B–F), 893m, 837m, 762w, 742w, 660w, 642w, 621w, 565w, 519m, 471w, 409w.

6.2.18 [Fe'(S)P(N^{Me}NpyO(CH$_2$)$_4$SCN)$_3$'](BF_4)$_2$ (21)



$C_{36}H_{45}FeN_{12}O_3PS_4B_2F_8$
M = 1082.5 g/mol
weinroter Feststoff

Zu einer Lösung von 1,1',1''-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**, 15.9 mg, 0.08 mmol) in absolutem Ethanol (2 ml) wurde eine Lösung von 5-(4-Thiocyanatobutoxy)pyridin-2-carbaldehyd (58 mg, 0.25 mmol) in absolutem Ethanol (2 ml) getropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde 1 h bei RT gerührt. Nach langsamer Zugabe von in absolutem Ethanol (1 ml) gelöstem Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (28.5 mg, 0.08 mmol) erfolgte sofortiger Farbumschlag nach tiefrot. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei RT gerührt, wobei ein roter Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether (5 ml) gewaschen und am HV getrocknet. Dunkelrote Kristalle wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Ausbeute: 70 mg (80 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 8.54 (s, 3H, –N=CH–), 8.09 (d, ^3J = 9.0 Hz, 3H, pyH^{meta}), 7.66 (dd, ^3J = 9.0 Hz, ^4J = 3.11 Hz, 3H, pyH^{para}), 6.23 (s, 3H, pyH^{ortho}), 4.03 (t, ^3J = 5.8 Hz, 6H, O–CH$_2$–), 3.42 (d, ^3J(P,H) = 12.1 Hz, 9H, CH$_3$–N), 3.01 (t, ^3J = 6.7 Hz 6H, CH$_2$–SCN), 1.85 (m, 12H, –CH$_2$–).

{^{1}H}^{13}C-NMR (100.64 MHz, [D$_3$]-MeCN, 25 °C): δ = 157.9 (s, 3C, pyC), 151.1 (d, ^3J(C,P) = 8.7 Hz, 3C, –C=N–), 150.7 (s, 3C, pyC), 144.3 (3C, pyC), 129.7 (s, 3C, pyC), 123.9 (s, 3C, pyC), 113.5 (s, 3C, SCN), 69.6 (s, 2C, O–CH$_2$–), 37.9 (d, ^2J(CP) = 3.2 Hz 3C, CH$_3$–N), 34.1 (s, 3C, CH$_2$–SCN), 27.5 (s, 3C, –CH$_2$–), 27.1 (s, 3C, –CH$_2$–).

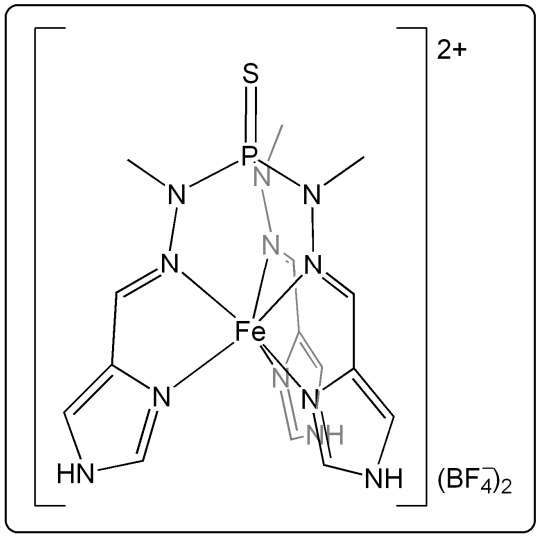
{^{1}H}^{31}P-NMR (161.97 MHz, [D$_3$]MeCN, 25 °C): δ = 66.98 (s, 1P).

Elementaranalyse: Ber. (%) für $C_{36}H_{45}FeN_{12}O_3PS_4B_2F_8$·EtOH: C 40.44, N 14.89, H 4.55, S 11.36, gef.: C 41.18, N 14.92, H 3.99, S 11.59 %.

HR-MS (ESI) Ber. für $C_{36}H_{45}FeN_{12}O_3PS_4$: $[M]^{2+}$ = 454.0848; gef. $[M]^{2+}$ 454.0841.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3421m, 2921m, 2150s (ν_{SCN}), 1576s, 1459m, 1368w, 1310m, 1272m, 1235s, 1081s, 1033s, 948m, 890m, 842w, 788m, 740w, 698w, 655w, 613w, 559w, 522w, 464w.

6.2.19 [Fe'(S)P(N^{Me}Nim)$_3$'](BF_4)$_2$ (22)



$C_{15}H_{21}FeN_{12}PSB_2F_8$
M = 661.9 g/mol
gelber Feststoff

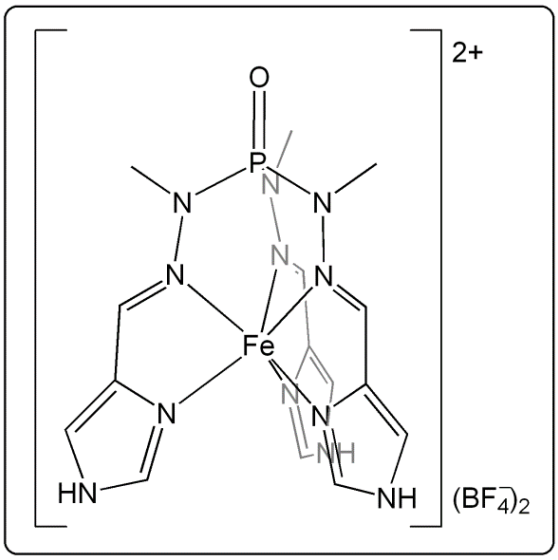
Zu einer Suspension aus 5-Imidazolcarbaldehyd (139 mg, 1.45 mmol) in entgastem Ethanol (3 ml) wurde eine Lösung aus 1,1',1"-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**, 95 mg, 0.48 mmol) in entgastem Ethanol (5 ml) getropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine farblose Lösung entstand. Anschließend wurde eine Lösung von Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (162 mg, 0.48 mmol) in entgastem Ethanol (1.5 ml) langsam zugetropft. Die entstandene leuchtend gelbe Suspension wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether (2 × 5 ml) gewaschen. Gelbe Kristalle wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Elementaranalyse: ber. (%) für $C_{15}H_{21}FeN_{12}PSB_2F_8$ · 0.4 EtOH: C 27.89, N 24.71, H 3.47, S 4.71, gef. C 27.96, N 24.79, H 3.05, S 4.27.

HR-MS (ESI) Ber. für $C_{15}H_{21}FeN_{12}PS$: $[M]^{2+}$ = 244.0404; gef. $[M]^{2+}$ 244.0405.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3355bs, 3133m, 2917m, 2847w, 1608bm, 1466s, 1452s, 1293m, 1216m, 1170s, 1077s, 971s 858w, 768s, 718m, 619m, 522m, 496m.

6.2.20 [Fe'(O)P(N^{Me}Nim)$_3$'](BF_4)$_2$ (23)



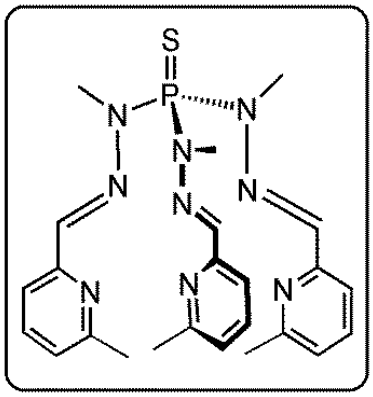
$C_{15}H_{21}FeN_{12}POB_2F_8$
M = 645.8 g/mol
gelber Feststoff

Zu einer Suspension von 5-Imidazolcarbaldehyd (79 mg, 0.823 mmol) in entgastem Ethanol (3 ml) wurde eine Lösung von 1,1',1''-Trimethyl(phosphoryl)trihydrazid (**2**, 50 mg, 0.274 mmol) in entgastem Ethanol (2 ml) getropft. Die entstandene Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine farblose Lösung entstand. Anschließend wurde eine Lösung von Eisen(II)tetrafluoridoborat-Hexahydrat (93 mg, 0.274 mmol) in entgastem Ethanol (3 ml) langsam zugetropft. Die leuchtend gelbe Suspension wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und der Filterkuchen mit Diethylether (2 × 5 ml) gewaschen. Gelbe Kristalle der Verbindung wurden durch isothermale Diffusion von Diethylether in eine Lösung der Substanz in Acetonitril bei 3 °C erhalten.

Ausbeute nach Umkristallisation: 23 mg (13%).

MS (ESI): *m/z* (%) = 236.05 (100) [M^{2+}], 559.51 (20) [M^{2+}+BF_4^-].

6.2.21 (S)P(N^{Me}NpyMe)$_3$ (25)



$C_{24}H_{30}N_9PS$
M = 507.59 g/mol
farbloser Feststoff

Zu einer Lösung von 1,1',1''-Trimethyl(thiophosphoryl)trihydrazid (**1**, 29 mg, 0.15 mmol) in Ethanol (2 ml) wurde eine Lösung von 5-Methylpyridin-2-carbaldehyd (53 mg, 0.78 mmol) in Ethanol (3 ml) getropft. Die entstandene farblose Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend zur Trockne gezogen. Das Produkt wurde als farbloser, schaumiger Feststoff isoliert.

$\overline{1}$

Ausbeute: 69 mg (90 %).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 7.66 (s, 3H, N=CH), 7.38 (d, 3H, ^3J = 7.8 Hz pyH$^{meta\ 1}$), 7.15 (t, 3H, ^3J = 7.6 Hz, pyH^{para}), 6.88 (d, 3H, ^3J = 7.5 Hz, pyH$^{meta\ 2}$), 3.28 (d, 9H, ^3J(HP) = 9.2 Hz, N-Me), 2.45 (s, 9H, py–Me).

{^{1}H}^{13}C-NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 157.4 (s, 3C, py-C), 154.1 (s, 3C, pyC), 138.2 (d, 3C, ^3J(CP) = 14 Hz, N=CH), 136.6 (s, 3C, pyC), 122.5 (s, 3C, pyC), 116.7 (s, 3C, pyC),58.0 (s, 3C, py–Me), 32.6 (d, 3C, ^2J(CP)= 10 Hz, N-Me).

{^{1}H}^{31}P-NMR (80.95 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ = 72.95.

6.3 Kristallographische Daten

Tabelle 13: Kristalldaten der Verbindungen **3** und **5**.

	3	**5**
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
T [K]	150(2)	150(2)
Summenformel	$C_{21}H_{24}N_9PS$	$C_{23}H_{27}Cl_2N_{10}O_8PSZn$
Kristallgröße [mm]	0.23 × 0.19 × 0.12	0.18 × 0.13 × 0.11
Farbe	farblos	farblos
a [Å]	8.8864(3)	9.1049(6)
b [Å]	21.2776(9)	31.778(4)
c [Å]	12.2222(4)	12.9308(12)
α[°]	90	90
β [°]	93.775(3)	119.535(6)
γ [°]	90	90
V [Å^3]	2305.97(15)	3255.2(6)
D_{ber} [g cm^{-3}]	1.341	1.573
μ [mm^{-1}]	0.238	1.093
2 Θ-Bereich [°]	2.93–25.00	3.31–26.00
Gemessene Reflexe	11516	24870
Sym. unabh. beobachtet	4066	6377
Verfeinerte Parameter	292	391
wR2 (alle Reflexe)	0.0670	0.0690
R1 (beob. Reflexe)	0.0377	0.0496
ρ_{fin} (max/min) [e Å^{-3}]	0.245/–0.286	1.188/–0.716

Tabelle 14: Kristalldaten der Verbindungen **6** und **7**.

	6	**7**
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
T [K]	150(2)	150(2)
Summenformel	$C_{23}H_{27}B_2F_8FeN_{10}OP$	$C_{48}H_{57}B_4F_{16}Fe_2N_{21}P_2S_2$
Kristallgröße [mm]	0.19 × 0.16 × 0.03	0.40 × 0.31 × 0.12
Farbe	rot	rot
a [Å]	10.489(2)	11.414(2)
b [Å]	15.911(4)	15.419(3)
c [Å]	36.832(10)	36.586(11)
α[°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
V [Å^3]	6147(3)	6439(3)
D_{ber} [g cm^{-3}]	1.556	1.561
μ [mm^{-1}]	0.629	0.666
2 Θ-Bereich [°]	3.32–25.00	3.34–25.00
Gemessene Reflexe	24689	24927
Sym. unabh. beobachtet	10811	11194
Verfeinerte Parameter	866	902
wR2 (alle Reflexe)	0.2375	0.1468
R1 (beob. Reflexe)	0.0970	0.0723
ρ_{fin} (max/min) [e Å^{-3}]	0.764/–1.083	0.478/–0.565

Tabelle 15: Kristalldaten der Verbindungen **14** und **15**.

	14	**15**
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
T [K]	150(2)	150(2)
Summenformel	$C_{25}H_{36}B_2F_8FeN_9O_5PS$	$C_{27}H_{37}B_2F_8FeN_{10}O_5P$
Kristallgröße [mm]	0.11 × 0.07 × 0.03	0.13 × 0.13 × 0.02
Farbe	rot	rot
a [Å]	11.203(2)	11.976(2)
b [Å]	12.342(3)	12.209(2)
c [Å]	13.033(2)	13.077(2)
α[°]	80.953(16)	78.966(14)
β [°]	84.350(15)	87.705(12)
γ [°]	74.495(18)	73.772(14)
V [Å^3]	1711.8(6)	1801.8(5)
D_{ber} [g cm^{-3}]	1.620	1.552
μ [mm^{-1}]	0.643	0.557
2 Θ-Bereich [°]	3.34–25.00	3.33–25.99
Gemessene Reflexe	12668	14468
Sym. unabh. beobachtet	6017	7052
Verfeinerte Parameter	481	488
wR2 (alle Reflexe)	0.2328	0.1771
R1 (beob. Reflexe)	0.0873	0.1492
ρ_{fin} (max/min) [e Å^{-3}]	0.600/–1.657	0.529/–0.606

Tabelle 16: Kristalldaten der Verbindungen **21** und **22**.

	21	**22**
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$
T [K]	150(2)	100(2)
Summenformel	$C_{38}H_{48}B_2F_8FeN_{13}O_3PS_4$	$C_{15}H_{21}B_2F_8FeN_{12}PS$
Kristallgröße [mm]	0.20 × 0.14 × 0.01	0.45 × 0.25 × 0.20
Farbe	rot	gelb
a [Å]	12.2417(7)	14.1612(2)
b [Å]	12.4229(8)	52.6916(9)
c [Å]	17.3521(9)	17.1576(3)
α[°]	72.654(5)	90.138(1)
β [°]	75.440(5)	90.134(1)
γ [°]	84.078(5)	90.125(1)
V [Å^3]	2436.8(2)	12802.6(4)
D_{ber} [g cm^{-3}]	1.531	1.717
μ [mm^{-1}]	0.597	0.825
2 Θ-Bereich [°]	3.31–26.00	4.2–54.2
Gemessene Reflexe	9570	258268
Sym. unabh. beobachtet	398	27689
Verfeinerte Parameter	779	1863
wR2 (alle Reflexe)	0.1888	0.1263
R1 (beob. Reflexe)	0.0665	0.0569
ρ_{fin} (max/min) [e Å^{-3}]	0.482/–0.472	0.848/–0.543

Tabelle 17: Kristalldaten der Verbindungen **23** und **24**.

	23	**24**
Raumgruppe	$P\overline{1}$	$P\overline{1}$
T [K]	150(2)	150(2)
Summenformel	$C_{19}H_{31}B_2F_8FeN_{12}O_2P$	$C_{24}H_{27}B_2F_8FeN_9$
Kristallgröße [mm]	0.15 × 0.09 × 0.07	0.18 × 0.11 × 0.08
Farbe	gelb	rot
a [Å]	11.898(2)	10.3236(7)
b [Å]	12.199(2)	10.5600(7)
c [Å]	21.203(4)	14.3381(10)
α[°]	86.889(15)	107.348(6)
β [°]	81.621(15)	101.257(6)
γ [°]	80.473(15)	93.291(5)
V [Å^3]	3001.2(9)	1452.09(17)
D_{ber} [g cm^{-3}]	1.593	1.535
μ [mm^{-1}]	0.648	0.604
2 Θ-Bereich [°]	3.33–26.00	3.27–24.99
Gemessene Reflexe	24505	11263
Sym. unabh. beobachtet	11771	5082
Verfeinerte Parameter	727	401
wR2 (alle Reflexe)	0.3122	0.1225
R1 (beob. Reflexe)	0.1038	0.0441
ρ_{fin} (max/min) [e Å^{-3}]	1.634/–1.429	1.286/–0.837

7 Literaturverzeichnis

[1] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 20.

[2] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591.

[3] P. Gütlich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419.

[4] P. Gütlich, H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 1.

[5] P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109.

[6] D. M. Halepoto, D. G. L. Holt, L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1989**, 1322.

[7] K. S. Murray, C. J. Kepert, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 195.

[8] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1565.

[9] A. Enders, R. Skomski, J. Honolka, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 433001.

[10] D. Colin, D. Bain, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 506.

[11] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.

[12] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.

[13] Y. Bodenthin, U. Pietsch, H. Möhwald, D. G. Kurth, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 3110.

[14] L. Cai, Y. Yao, J. Yang, D. W. Price Jr., J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2905.

[15] J. Ciszek, M. P. Stewart, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13172.

[16] K. E. Henegar, S. W. Ashford, T. A. Baughman, J. C. Sih, R.-L. Gu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6588.

[17] M. Cavallini, I. Bergenti, S. Milita, G. Ruani, I. Salitros, Z.-R. Qu, R. Chandrasekar, M. Ruben, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8596.

[18] M. Haryono, *Dissertation*, Technische Universität Berlin **2008**.

[19] R. Chandrasekar, F. Schramm, O. Fuhr, M. Ruben, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2649.

[20] S. Wagener, F. Leyssner, C. Kördel, S. Zarwell, R. Schmidt, M. Weinelt, K. Rück-Braun, M. Wolf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 6242.

[21] S. Zarwell, K. Rück-Braun, *Tetr. Lett.* **2008**, *49*, 4020.

[22] T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobara, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem*. **2006**, *71*, 1362.

[23] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2511.

[24] Q. Li, C. Lin, P. A. Petukhov, A. V. Rukavishnikov, T. O. Zaikova, A. Phadke, D. H. LaMunyon, M. D. Lee, J. F. W. Keana, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1010.

[25] T. Weidner, A. Krämer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Träger, *Dalton Trans.* **2006**, 2767.

[26] T. Weidner, M. Zharnikov, J. Hoßbach, D. G. Castner, U. Siemeling, *J. Phys. Chem*. C, **2010**, *114*, 14975.

[27] M. Seredyuk, A. B. Gasper, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütlich, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1431.

[28] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, Y. Galyametdinov, J. Kusz, P. Gütlich, *Adv. Funct. Matter* **2008**, *18*, 2089.

[29] D. Colombo-Khater, Z. He, A. M. Caminade, F. Dahan, R. Kraemer, J.-P. Majoral, *Synthesis* **1993**, 1145.

[30] I. Trapp, M. Löble, J. Meyer, F. Breher, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*. 373.

[31] V. Chandrasekhar, R. Azhaka, B. M. Pandian, R. Boomishankar, A. Steiner, *Dalton Trans.* **2008**, 5962.

[32] S. Schenker, P. C. Stein, J. A. Wolny, C. Brady, J. J. McGarvey, H. Toftlund, A. Hauser, Inorg. Chem. 2001, 40, 134.

[33] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, G. Bednarek, P. Gütlich, *Appl. Cryst*. **2007**, *40*, 1135.

[34] J. F. Folmer-Andersen, H. A- Haddou, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Inorg. Chem.* **2003**, 8674.

[34A] J. K. Clegg, J. Harrowfield, Y. Kim, Y. H. Lee, J. M. Lehn, W. T. Lim, P. Thuéry, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4335.

[35] F. E. Hahn, H. Schröder, T. Pape, F. Hupka, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2010**, 909.

[35a] M. A. Harvey, S. Baggio, A. Ibanez, R. Baggio, *Acta Cryst.* **2004**, *C60*, 375.

[36] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, J. Kusz, P. Gütlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 957.

[37] J. C. Knight, S. Alvarez, A. J. Amoroso, P. G. Edwards, N. Singh, *Dalton Trans.* **2010,** *39*, 3870.

[38] F. E. Hajj, G. Sebki, V. Patinec, M. Marchivie, A. Triki, H. Handel, S. Yefsah, R. Tripier, C. J. Gómez-Garcia, E. Coronado, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10416.

[39] M. R. Churchill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1971**, 1307.

[40] H. D. Flack, *Acta Cryst.* **1983**, *A39*, 876.

[41] A. L. Worl, T. J. Meyer, *Chem. Phys. Letters*, **1988**, *143*, 541.

[42] D. F. Evans, *J. Chem. Soc. A* **1959**, 2003.

[43] S. A. Diener, A. Santoro, C. A. Kilner, J. J. Loughrey, M. A. Halcrow, *Dalton Trans*. **2012**, *51*, 764.

[44] F. L. Urbach, S. O. Wandiga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1970**, 1572.

[45] A. Rodger, B. F. G. Johnson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3062.

[46] R. Adams, D. C. Blomstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2375.

[47] E. B. Fleischer, A. E. Gebala, D. R. Swift, P. A. Tasker, *Inorg. Chem*. **1972**, *11*, 2775.

[48] M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1722–1729.

[49] S. Decurtins, P. Gütlich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *13*, 1.

[50] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, H. Spiering, A. Hauser, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2174.

[51] A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *124*, 543.

[52] J. F. Létard, L. Capes, G. Chastanet, N. Moliner, S. Létard, J.-A. Real, O. Kahn, *Chem. Phys. Letters* **1999**, *313*, 115.

[53] A. Hauser, *Top. Curr. Chem*. **2004**, *234*, 155.

[54] C. Brady, J. J. McGarvey, J. K. McCusker, H. Toftlund, D. N. Hendrickson, *Top. Curr. Chem*. **2004**, *235*, 1.

[55] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem.* **2007**, *110*, 2200–2236; *Angew. Chem. Int. Ed*. **2007**, *46*, 2152.

[56] A. J. Conti, C.-L. Xie, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc*. **1989**, *111*, 1171.

[57] S. K. Hain, F. W. Heinemann, K. Gieb, P. Müller, G. Hörner, A. Grohmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 221.

[58] C.-L. Xie, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6981.

[59] J. K. McCusker, H. Toftlund, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc*. **1993**, *115*, 1797.

[60] A. H. R. Al-Obaidi, K. B. Jensen, J. J. McGarvey, H. Toftlund, B. Jensen, S. E. J. Bell, J. G. Carroll, *Inorg. Chem*. **1996**, *35*, 5055.

[61] W. Gawelda, A. Cannizzo, V. T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8199.

[62] R. G. W. Norrish, G. Porter, *Nature* **1949**, *164*, 658.

[63] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, *2. Auflage*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1983**.

[64] J. J. McGarvey, I. Lawthers, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1982**, 906.

[65] A. L. Smeigh, M. Creelman, R. A. Mathies, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 14105.

[66] T.Zhu, C. Su, D. Schaeper, B. K. Lemke, L. J. Wilson, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4345.

[67] M. Hostettler, K. W. Törnroos, D. Chernyshov, B. Vangdal, H.-B-Bürgi, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4689.

[68] B. Li, R.-J. Wie, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, Z. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1558.

[69] S. A. Barrett, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans*. **2011**, *40*, 12021.

[70] E. A. Juban, L. Smeigh, J. E. Monat, K. McCusker, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 1783.

[71] J. E. Monat, J. K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc*. **2000**, *122*, 4092.

[72] M. Maestri, N. Armaroli, V. Balzani, E. C. Constable, W. C. Thompson, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759.

[73] E. V. Dose, M. A. Hoselton, N. Sutin, M. F. Tweedle, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 1141.

[74] A. Hauser, C. Enachescu, M. L. Daku, A. Vargas, N. Amstutz, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1642.

[75] J. J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toftlund, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 252.

[76] K. F. Purcell, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5147.

[77] L. G. Vanquickenborne, K. Pierloot, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3673.

[78] J. K. McCusker, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2100.

[79] G. Hörner, persönliche Mitteilung, **2012**.

[80] T. Weidner, N. Ballav, U. Siemeling, D. Troegel, T. Walther, R. Tacke, D. G. Castner, M. Zharnikov, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 19609.

[81] G. E. Poirier, *Chem. Rev*. **1997**, *97*, 1117.

[82] M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Müller, M. Haryono, K. Student, A. Grohmann, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1159.

[83] T. Kurita, Y. Nishimori, F. Toshimitsu, S. Muratsugu, S. Kume, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4524.

[84] C. Vericat, M. E. Vela, G. A. Benitez, J. A. M. Gago, X. Torrelles, R. C. Salvarezza, *J. Phys. Condens. Matter* **2006**, *18*, R867.

[85] M. Mullet, V. Khare, C. Ruby, *Surf. Interface Anal.* **2008**, *40*, 323.

[86] C. Isvoranu, B. Wang, K. Schulte, E. Ataman, J. Knudsen, J. N. Andersen, M. L. Bocquet, J. Schnadt, *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, *22*, 472002.

[87] M. Schmid, J. Zirzlmeier, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 17028.

[88] K. Heister, M. Zharnikov, M. Gunze, L. S. O. Johansson, A. Ulman, *Langmuir* **2001**, *17*, 8.

[89] T. Ishida, M. Hara, I. Kojima, S. Tsuneda, N. Nishida, H. Sasabe, W. Koll, *Langmuir* **1998**, *14*, 2092.

[90] P. Cyganik, M. Buck, T. Strunskus, A. Shaporenko, G. Witte, M. Zharnikov, C. Wöll, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16909.

[91] C. Shen, M. Buck, J. D. E. T. Wilton-Ely, T. Weidner, M. Zharnikov, *Langmuir* **2008**, *24*, 6609.

[92] M. Himmelhaus, I. Gauss, M. Buck, F. Eisert, C. Wöll, M. Grunze, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1998**, *92*, 139.

[93] T. Ishida, N. Choi, W. Mizutani, H. Tokumoto, I. Kojima, H. Azehara, H. Hokari, U. Akiba, M. Fujihira, *Langmuir* **1999**, *15*, 6799.

[94] Y. W. Yang, L. J. Fan, *Langmuir* **2002**, *18*, 1157.

[95] Y. Choi, Y. Jeong, H. Chung, E. Ito, M. Hara, J. Noh, *Langmuir* **2007**, *24*, 91.

[96] P. Brant, L. S. Benner, A. L. Balch, *Inorg. Chem*. **1979**, *18*, 3422.

[97] Y. Zubavichus, M. Zharnikov, Y. Yang, O. Fuchs, E. Umbach, C. Heske, A. Ulman, M. Grunze, *Langmuir* **2004**, *20*, 11022.

[98] C. Silien, M. Buck, G. Goretzki, D. Lahaye, N. R. Champness, T. Weidner, M. Zharnikov, *Langmuir* **2009**, *25*, 959.

[99] G. P. López, D. G. Castner, B. D. Ratner, *Surf. Interface Anal.* **1991**, *17*, 267.

[100] P. E. Laibinis, C. D. Bain, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7663.

[101] C. Shen, M. Haryono, A. Grohmann, M. Buck, T. Weidner, N. Ballav, M. Zharnikov, *Langmuir*, **2008**, *24*, 12883.

[102] P. Boulanger, J. Riga, J. Delhalle, J. J. Verbist, *Polymer*, **1988**, *29*, 797.

[103] R. Madueno, M. T. Räisänen, C. Silien, M. Buck, *Nature*, **2008**, *454*, 618.

[104] A. J. Amoroso, J. C. Jeffery, P. L. Jones, J. A. McCleverty, P. Thornton and M. D. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.***1995**, *34*, 1443.

[105] F. E-Haji, G. Sebki, V. Patinec, M. Marchivie, S. Triki, H. Handel, S. Yefsah, R. Tripier, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10416.

[106] M. Enamulla, W. Linert, V. Gutmann, R. F. Jameson, *Monatshefte für Chemie*, **1994**, *125*, 1301.

[107] A. W. Addison, S. Burman, C. G. Wahlgren, O. A. Rajan, T. M. Rowe, E. Sinn, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2621.

[108] Y. Sunatsuki, Y. Ikuta, N. Matsumoto, H. Ohta, M. Kojima, S. Iijima,S. Hayami, Y. Maeda, S. Kaizaki, F. Dahan, J. P. Tuchagues *Angew. Chem. Int. Ed*. **2003**, *115*, 1652.

[109] K. B. Jensen, C. J. McKenzie, L. P. Nielsen, J. Z. Pedersen, H. M. Svendsen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*. **1999**, 1313.

[110] J. P. Boyd, M. Schlangen, A. Grohmann, H. Schwarz, *Helv. Chim. Acta* **2008**, 91, 1430.

[111] M. Schlangen, J. Neugebauer, M. Reiher, D. Schröder, J. Pitarch López, M. Haryono, F. Heinemann, A. Grohmann, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4285.

[112] E. Klinker, T. A. Jackson, M. P. Jensen, A. Stubna, G. Juhász, E. L. Bominaar, E. Münck, L. Que Jr. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2006**, *45*, 7394.

[113] H. A. Goodwin, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *233*, 59.

[114] A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Barth, L. Zsolnai, *Chem. Ber*. **1994**, *127*, 305.

[115] T. Pedzinski, A. Markiewicz, B. Marciniak, *Res. Chem. Intermed.* **2009**, *35*, 497.

[116] A. Sommer, C. Cimpean, M. Kunz, C. Oelsner, H. J. Kupka, C. Kryschi, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 22781.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström (10^{-10} m)
A	Absorption
$CHCl_3$	Chloroform
DMF	Dimethylformamid
ε	Extinktionskoeffizient
E_A	Aktivierungsenergie
ESI	electrospray ionization (MS)
Et_2O	Diethylether
EtOH	Ethanol
EXAFS	extended x-ray absorption fine structure
d	Dublett (NMR), Tag
δ	chemische Verschiebung
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde
hs	*High-Spin*
HT	Hochtemperatur
im	Imidazol
IR	Infrarot
IRRAS	**i**nfra**r**ed **r**eflectance **s**pectroscopy
J	Kopplungskonstante
K	Kelvin (0 °C = 273.15 K)
l	Liter
λ	Wellenlänge
LS	*Low-Spin*
M	Molar; molare Masse
m	mittlere Intensität (medium) (IR), Multiplett (NMR)
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
mm	Millimeter

MHz	Megahertz
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
MS	Massenspektrum
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung im Massenspektrum
nm	Nanometer (1 nm = 10^{-9} m)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)
PM	Photomultiplier
py	Pyridin
Θ	trigonale Verzerrungswinkel
ρ	Dichte
RT	Raumtemperatur
s	stark (IR)
SAM	Self-assembled monolayer
STM	Scanning tunnelling microscope
T	Temperatur, Tesla
t	triplett
τ	Lebensdauer des angeregten Zustandes
tach	1,3,5-*cis,cis*-**T**ri**a**mino**c**yclo**h**exan
tame	2,2,2-**T**ris(**a**mino**m**ethyl)**e**than
tren	**Tr**is(2-amino**e**thyl)ami**n**
TT	Tieftemperatur
UV	Ultraviolett
Vis	sichtbarer Bereich des Spektrums (engl.: Visible)
vs	sehr stark (IR)
w	schwach (weak) (IR)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
X-Ray	Röntgenstrahlung

8.2 Publikationen

Poster:

- **P. Stock, G. Hörner, A. Grohmann**, A New Iron(II) Spin-Crossover Complex with a tripodal Ligand, EuCheMS, **2010** Nürnberg

- **P. Stock, M. Buck, A. Grohmann**, Iron(II) complexes of tripodal ligands anchored on gold(111), EICC, **2011** Manchester

Vorträge:

- **P. Stock , A. Grohmann**, Eisen (II)-Spin-Crossover-Komplexe polypodaler Liganden für die Verankerung auf Oberflächen, Koordinationschemie-Treffen, Mainz, **2009**.

- **P. Stock, G. Hörner, A. Grohmann**, Photoinduced Spin Transitions in a Conformationally Restricted Iron(II) Complex: Observation of a Long-Lived High-Spin State, EYIC, Sublice, **2011**.

- **P. Stock , G. Hörner, A. Grohmann**, Eisen(II)-Komplexe neuer tripodaler, hexadentater Schiff-Basen-Liganden: Koordinationsgeometrie und photophysikalische Effekte, Koordinationschemie-Treffen, Dortmund, **2012**.