

Kurzzusammenfassung

Die lichtinduzierte Isomerie oktaedrischer, photoschaltbarer Nitrosyl- und Sulfoxid-Komplexe¹ wurde an Einzelmolekülen untersucht. Dazu wurden die Komplexe in die Nanoporen von Siliziumdioxid- und Titandioxid-Xerogele eingebettet. Die Gele, aus Tetraethylorthosilikat (TEOS), Tetramethylorthosilikat (TMOS) bzw. Titan(IV)-*n*-butylat (TBOT) nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellt, wurden mit den photochromen Verbindungen auf direktem Wege (der Monolith wurde in Gegenwart des einzubettenden Komplex präpariert) und alternativ nachträglich (Imprägnieren des Monolithen) beladen. Für jeden Komplex wurden systematisch Reihen hergestellt, wobei die Gele mit verschiedenen Stoffmengen ($n = 0, 5 - 1000 \mu\text{mol}$) beladen wurde.

Mittels Neutronen- und Röntgendiffraktion an pulverförmigen Proben wurden die Maximalstoffmengen der Komplexe (in den Gelen) bestimmt, bis zu welcher sie als Einzelmoleküle in den Poren vorlagen. Am Beispiel von Guanidinium Pentacyanonitrosylferrat(II) (GuNP) konnte außerdem gezeigt werden, dass sich die Anordnung der Kationen und des Komplexanions im GuNP-Monomer nach der Einbettung kaum von der einkristallinen Form unterscheidet.

Die photoschaltbaren Eigenschaften zeigen sich bei den Nitrosyl-Komplexen durch Bildung von zwei metastabilen Zuständen (SI und SII) bei Lichtbestrahlung unterhalb von charakteristischen Zerfallstemperaturen (i. d. R. $150 - 200 \text{ K}$). Durch die Isomerenbildung ändern sich die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen, so dass durch Aufnahme von UV-Vis-Absorptionsspektren und IR-Schwingungsspektren die metastabilen Zustände identifiziert und deren Populationen bestimmt werden konnten. Die Umwandlung zum ersten metastabilen Zustands SI (Isonitrosyl-Isomer, Rotation des NO-Liganden um 180°), wurde für alle Nitrosylverbindungen in (gefrorener) Lösung und eingebettet in ein Xerogel bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ gezeigt. Die Umgebung hat kaum einen Einfluss auf die Überführung aus dem Grundzustand $[\text{M}-\text{N}-\text{O}]$ in SI $[\text{M}-\text{O}-\text{N}]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$). Die Bildung des *side-on*-gebundenen Isomers (SII, Rotation des NO-Liganden um 90°) wird stark von der Umgebung beeinflusst. So waren z. B. deutliche Unterschiede in den Absorptionsspektren von Natrium Pentacyanonitrosylferrat(II) (SNP) und GuNP für den Zustand SII zu beobachten. Obwohl in beiden Verbindungen das gleiche photoaktive Anion vorliegt, die Population im gleichen Maßstab erreicht wurde, zeigte sich ein deutlicher Unterschied in den Intensitäten der Absorptionsbanden. Des Weiteren konnten $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$ und $[\text{RuCl}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ überhaupt nicht in den zweiten metastabilen Zustand überführt werden, weder in Lösung noch eingebettet in ein Xerogel, wohingegen für $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Gel höhere Populationen als in der kristallinen Reinform oder in Lösung erreicht wurden.

Bei $[\text{Ru}(\text{MeBnOSO})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ und $[\text{Ru}(\text{pyOS})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ birgt ein ambivalenter Sulfoxid-Liganden die Möglichkeit zur Isomerisierung. Durch Beleuchtung mit UV-Licht wurden diese Verbindungen vom *S*- zum *O*-gebundenen Komplex isomerisiert. Die thermische induzierte Rückkehr in den Grundzustand wurde für $[\text{Ru}(\text{MeBnOSO})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ eingebettet in ein Xerogel beobachtet, in Lösung allerdings nicht. In Lösung kam es zur irreversiblen Bildung eines nicht photoschaltbaren Komplexes. Ebenso konnte bei $[\text{Ru}(\text{pyOS})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ die (lichtinduzierte) Rückreaktion vom *O*- zum *S*-gebundenen Komplex weder in Lösung noch im Gel beobachtet werden.

¹ $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuCl}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_2(\text{py})_4]$, $[\text{Ru}(\text{MeBnOSO})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ und $[\text{Ru}(\text{pyOS})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$, wobei CH_6N_3^+ = Guanidinium-Kation, py = Pyridin, bpy = 2,2'-Bipyridin, MeBnOSO = 2-(*p*-Methylbenzylsulfanyl-methyl)-benzoesäure und pyOSH = 2-(Isopropylsulfanyl-methyl)-pyridin sind.

Abstract

The light induced linkage isomerism of octahedral photoswitchable nitrosyl and sulfoxide complexes² were investigated. The complexes were embedded as single molecules into nanopores of transparent xerogel monoliths. The gels were prepared by sol-gel processing from tetraethyl orthosilicate (TEOS), tetramethyl orthosilicate (TMOS) and tetrabutyl orthotitanate (TBOT), respectively. The hybrid materials were produced by direct (preparation of the monolith in the presence of the photochromic compounds) or by subsequent impregnation of the monolith with a solution of a photochromic compound. For every complex systematic series were prepared by incorporating different amounts of substance ($n = 0, 5 - 1000 \mu\text{mol}$) in each gel sample.

By analyzing neutron and X-ray powder diffraction data the maximum amounts of the complexes were defined, where still just single molecules were present in the porous network. For embedded guanidinium nitroprusside (GuNP) it is shown that the mutual arrangement of the cations and anion in the GuNP monomer does hardly change with respect to the single-crystalline form of GuNP.

By irradiation with light in the blue-green spectral range the nitrosyl compounds reveal their photoswitchable properties by formation of two metastable states (SI and SII) beneath a characteristic decay temperature (normally $150 - 200 \text{ K}$). With the isomerisation the physical properties of the compounds change. UV-Vis absorption and IR-spectroscopy are used to identify the metastable states and determine their population. The conversion to the first metastable state SI (isonitrosyl isomer, formed by a 180° rotation of the NO ligand) was observed for all nitrosyl complexes at low temperatures ($T = 100 \text{ K}$) in frozen solution and embedded into a xerogel, respectively. The vicinity is hardly influencing the changing from $[\text{M}-\text{N}-\text{O}]$ to $[\text{M}-\text{O}-\text{N}]$ -coordination for SI ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$). In contrast to that the formation of the side-on bonded isomer (SII, 90° rotation of the NO ligand) is strongly depending on its environment. For example the spectra of sodium nitroprusside (SNP) and GuNP for SII show clear differences in the intensity of the absorption bands, even though the photoactive anion is the same and both compounds yield almost the same population for SII. Furthermore $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$ and $[\text{RuCl}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ couldn't be isomerised to SII in solution or embedded into a xerogel, whereas embedding $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ into the porous network yielded in surpassing populations for the metastable states.

In $[\text{Ru}(\text{MeBnOSO})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ and $[\text{Ru}(\text{pyOS})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ the photochromism is based on an ambivalent sulfoxide. By irradiation with UV light the structural alteration from the *S*-bonded ground state to the *O*-bonded metastable state is initiated. The thermal relaxation of the *O*-bonded-isomer of $[\text{Ru}(\text{MeBnOSO})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ back to the ground state was exclusively observed in the gel. In solution a non-photoswitchable complex was formed. In the same way the light induced back transfer for of $[\text{Ru}(\text{pyOS})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ was observed neither in solution nor in the gel.

² $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{CH}_6\text{N}_3)_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, $\text{K}_2[\text{RuCl}_5(\text{NO})]$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{NO})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{RuCl}(\text{py})_4(\text{NO})](\text{PF}_6)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Ru}(\text{NO}_2)_2(\text{py})_4]$, $[\text{Ru}(\text{MeBnOSO})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$ and $[\text{Ru}(\text{pyOS})(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)$, with CH_6N_3^+ = guanidinium cation, py = pyridine, bpy = 2,2'-bipyridine, MeBnOSOH = 2-(*p*-methylbenzylsulfanyl-methyl)-benzoic acid and pyOSH = 2-(isopropylsulfanyl-methyl)-pyridine.