

**Molekularer Magnetismus  
und Multistabilitäten  
in sternförmigen cyanidgebrückten Eisen-  
und Übergangsmetall-Komplexverbindungen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

"Doktor der Naturwissenschaften"

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften

der Johannes Gutenberg-Universität

in Mainz

vorgelegt von

**Michael Klein**

geb. in Wiesbaden/Sonnenberg

Mainz, 2010



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>7</b>
1.1	Spinübergänge.....	8
1.1.1	Thermisch induzierte Spinübergänge .....	8
1.1.2	Lichtinduzierte Spinübergänge .....	15
<b>2</b>	<b>Zielsetzung und Vorstellung der Liganden .....</b>	<b>18</b>
2.1	Verwendete Precursor .....	20
2.2	Resultierende Komplexe .....	22
<b>3</b>	<b>Verwendete Geräte .....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>Verwendete Messmethoden .....</b>	<b>25</b>
4.1	IR Spektroskopie.....	25
4.1.1	Elektromagnetische Strahlung .....	25
4.1.2	Infrarotspektren.....	28
4.1.2.1	Normalschwingungen .....	29
4.1.3	Das IR-Spektrum .....	30
4.1.4	Interpretation von IR-Spektren .....	32
4.1.4.1	Bereich der X-H Streckschwingungen ( $4000-2500\text{ cm}^{-1}$ ).....	32
4.1.4.2	Bereich der 3-fach Bindungen ( $2500-2000\text{ cm}^{-1}$ ) .....	33
4.1.4.3	Bereich der Doppelbindungen ( $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ ) .....	33
4.1.5	“Fingerprint” Bereich ( $1500-400\text{ cm}^{-1}$ ) .....	34
4.2	Besonderheiten für die Infrarotspektroskopie bei Übergangsmetall-Cyanid-Komplexen .....	35
4.3	Mößbauer Spektroskopie <sup>99</sup> .....	39
4.3.1	Der Rückstoßeffekt .....	40
4.3.2	Experimenteller Aufbau <sup>100</sup> .....	42
4.3.3	Quelle für die Mößbauer Spektroskopie.....	43
4.3.4	Wichtige Parameter.....	44

4.3.4.1	Isomerieverschiebung $\delta$ .....	44
4.3.4.2	Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q$ .....	45
4.3.4.3	Magnetische Aufspaltung $\Delta E_M$ .....	51
4.3.5	Zusammenfassung der Parameter .....	52
4.3.6	Zusammenfassung .....	53
4.3.7	Energietabellen .....	54
4.4	Magnetismus .....	55
4.4.1	Theoretische Grundlagen .....	55
4.4.2	SQUID .....	58
4.4.2.1	Cooper-Paar .....	58
4.4.2.2	Josephson-Effekt .....	59
4.4.2.3	DC-SQUID .....	59
4.5	Massenspektrometrie .....	60
4.5.1	Methode .....	60
4.5.2	Grundprinzip der Massenspektrometrie .....	60
4.5.3	Analysator .....	62
4.5.4	Verunreinigungen .....	63
<b>5</b>	<b>3-Methyl und N-Methyl-Substitution in Heptanuklearen Komplexen führt zu Multistabilität, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>59</sup> .....</b>	<b>64</b>
5.1	Einleitung .....	64
5.2	Experimenteller Teil .....	65
5.2.1	Ligand: $N-R-L$ .....	65
5.2.2	Precursor $[Fe^{(III)}(N-R-L)Cl]$ .....	66
5.2.3	Multinuklear heptanuklear stern-förmig $[(N-R-LFe^{(III)})NC]_6Fe^{(II)}Cl_2$ , $[(N-R-LFe^{(III)})NC]_6Co^{(III)}Cl_3$ , $[(N-R-LFe^{(III)})NC]_6Ru^{(II)}Cl_2$ .....	66
5.2.4	Mößbauer Spektroskopie .....	68
5.3	Ergebnisse und Diskussion .....	68

<b>6</b>	<b>Chemisches Optimieren durch 5-Methyl und N-Methyl-Substitution in Heptanuklearen Komplexen führt zu Multistabilität, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>58</sup></b>	<b>73</b>
6.1	Einleitung	74
6.2	Experimenteller Teil	74
6.2.1	Ligand: $N-R-L$	74
6.2.2	Precursor $[Fe^{(III)}(N-R-L)Cl]$	75
6.2.3	Multinuklear heptanuklear sternförmig $[(N-R-LFe^{(III)})NC]_6Fe^{(II)}Cl_2$ , $[(N-R-LFe^{(III)})NC]_6Co^{(III)}Cl_3$ , $[(N-R-LFe^{(III)})NC]_6Ru^{(II)}Cl_2$	75
6.3	Mößbauer Spektroskopie	80
6.4	Ergebnisse und Diskussion	80
<b>7</b>	<b>Chemisches Optimieren von High Spin Komplexe basierend auf 3- und 4-hydroxy-pentadentat-Fe(III) Komplex-Einheiten, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>107</sup></b>	<b>82</b>
7.1	Einleitung	82
7.2	Experimenteller Teil	83
7.2.1	Liganden: 3-OH- $^5L$ , 4-OH- $^5L$	83
7.2.2	Precursors $[Fe(3-OH-^5L)Cl]$ , $[Fe(4-OH-^5L)Cl]$	83
7.2.3	Multinukleare Komplexe $[W^{IV}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_8]Cl_4$ , $[W^{IV}\{(CN)Fe^{III}(4-OH-^5L)\}_8]Cl_4$ , $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_8]Cl_4$ , $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(4-OH-^5L)\}_8]Cl_4$ , $[Ru^{II}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_6]Cl_2$ , $[Ru^{II}\{(CN)Fe^{III}(4-OH-^5L)\}_6]Cl_2$ , $[Co^{III}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_6]Cl_3$ , $[Co^{III}\{(CN)Fe^{III}(4-OH-^5L)\}_6]Cl_3$	84
7.2.4	Mößbauer Spektroskopie	87
7.3	Ergebnisse und Diskussion	87
7.4	Zusammenfassung	90
<b>8</b>	<b>Effekt der N-Substitution in multinuklearen Komplexen erlaubt Wechselwirkung zwischen magnetischen Zuständen und Multistabilität, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>65</sup></b>	<b>91</b>

8.1	Einleitung.....	91
8.2	Experimenteller Teil.....	92
8.2.1	Liganden: $^5L$ , N-Methyl- $^5L$ und N-Benzyl- $^5L$ .....	92
8.2.2	Precursor $[Fe(^5L)Cl]$ , $[Fe(N-Methyl-^5L)Cl]$ und $[Fe(N-Benzyl-^5L)Cl]$ ....	92
8.2.3	Nonanukleare Komplexe $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(^5L)\}_8]Cl_4$ , $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Methyl-^5L)\}_8]Cl_4$ und $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Benzyl-^5L)\}_8]Cl_4$ .....	93
8.2.4	Mößbauer Spektroskopie.....	94
8.3	Ergebnisse und Diskussion.....	95
<b>9</b>	<b>Komplexe basierend auf Ethylen und Propylen-verbrückten Pentadentat-Fe(III) Einheiten ermöglichen Wechselwirkung zwischen magnetischen Zentren und Multistabilität, beobachtet mit Mößbauer Spektroskopie<sup>60</sup> .....</b>	<b>99</b>
9.1	Einleitung.....	99
9.2	Experimental.....	100
9.2.1	Ligand: $^52,2-L$ .....	101
9.2.2	Precursor $[Fe^{III}(^52,2-L)Cl]$ .....	101
9.2.3	Multinukleare Komplexe $[(^52,2-LFe^{III}NC)_8Mo^{IV}]Cl_4$ , $[(^52,2-LFe^{III}NC)_8W^{IV}]Cl_4$ , $[(^52,2-LFe^{III}NC)_6Co^{III}]Cl_3$ , $[(^52,2-LFe^{III}NC)_6Ru^{II}]Cl_2$ .....	101
9.2.4	Mößbauer Spektroskopie.....	102
9.3	Ergebnisse und Diskussion.....	103
<b>10</b>	<b>Heptanukleare High Spin Verbindungen basierende auf S-Donoren<sup>66</sup> .....</b>	<b>108</b>
10.1	Einleitung.....	108
10.2	Experimenteller Teil.....	111
10.2.1	2-Aminoethyl-3-aminopropylsulfid (aeaps).....	111
10.2.2	Precursor.....	113
10.2.2.1	$[2,3/S/Sal-H/Fe/Cl]$ .....	113
10.2.2.2	$[2,3/S/Sal-3EtO/Fe/Cl]$ .....	113
10.2.2.3	$[2,3/S/Sal-5Me/Fe/Cl]$ .....	113
10.2.3	Heptanukleare Komplexe.....	113

10.2.3.1	[2,3/S/Sal-H/Fe/Fe(II)/Cl <sub>2</sub> ]	113
10.2.3.2	[2,3/S/Sal-3EtO/Fe/Fe(II)/Cl <sub>2</sub> ]	114
10.2.3.3	[2,3/S/Sal-H/Fe/Co/Cl <sub>3</sub> ]	114
10.2.3.4	[2,3/S/Sal-5Me/Fe/Co/Cl <sub>3</sub> ]	114
10.2.4	Mößbauer Spektroskopie	114
<b>11</b>	<b>Noch nie dagewesene Multistabilität in dodecanuklearen Komplex Verbindungen untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>64</sup></b>	<b>115</b>
11.1	Einleitung	115
11.2	Experimental	123
11.2.1	Ligand <sup>5</sup> NLFeCl	123
11.2.2	Ligand <sup>5</sup> SLFeCl	124
11.2.3	Binukleare Komplexe Ba <sub>3</sub> [(NC) <sub>5</sub> Fe(II)-CNCo(III)(CN) <sub>5</sub> ]	124
11.2.4	Dodecanukleare Komplexe [( <sup>5</sup> NLFe(III)-NC) <sub>5</sub> Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III) <sup>5</sup> NL) <sub>5</sub> ]Cl <sub>4</sub>	125
11.2.5	Dodecanuklear Komplexe [( <sup>5</sup> SLFe(III)-NC) <sub>5</sub> Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III) <sup>5</sup> SL) <sub>5</sub> ]Cl <sub>4</sub>	125
11.3	Mößbauer Spektroskopie	126
<b>12</b>	<b>Einfluss der Chelatingröße in Eisen(II)thiocyanat Komplexen mit Tetradentat-tripyridyl-alkylamin Tripod Liganden<sup>118</sup></b>	<b>127</b>
12.1	Einleitung	127
12.2	Ergebnisse und Diskussion	128
12.3	Spincrossover	141
12.4	Magnetische Untersuchungen von [Fe(pmea)(NCS) <sub>2</sub> ] [Fe(tmpa)(NCS) <sub>2</sub> ] [Fe(tepa)(NCS) <sub>2</sub> ] [Fe(pmap)(NCS) <sub>2</sub> ]	141
12.5	Mößbauer Spektroskopie von [Fe(pmea)(NCS) <sub>2</sub> ]	143
12.6	Experimenteller Teil	150
12.6.1	Material und Methoden	150
12.6.1.1	Mößbauer	150
12.6.1.2	Magnetismus	151

12.6.1.3 Raman, IR etc. ....	151
12.6.1.4 Liganden Synthese.....	152
12.6.2 Allgemeine Versuchsvorschrift für die Synthese von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]$ (mit L = tmpa, pmea, pmap, tepa).....	152
12.6.3 $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$ .....	152
12.6.4 $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ .....	153
12.6.5 $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$ .....	153
12.6.6 $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$ .....	153
12.6.7 $[\text{Fe}(\text{me}_2\text{uns-penp})(\text{NCS})_2]$ .....	153
12.6.8 $[\text{Fe}(\text{me}_4\text{-apme})(\text{NCS})_2]$ .....	153
<b>13 Eidesstattliche Erklärung.....</b>	<b>156</b>
<b>14 Verwendete Physikalische Konstanten.....</b>	<b>158</b>
<b>15 Abkürzungen.....</b>	<b>159</b>
<b>16 Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>161</b>
<b>17 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>167</b>



## 1 Einleitung

In der modernen Informationselektronik spielt der Punkt Miniaturisierung eine immer wichtigere Rolle. Im Bereich der Prozessoren liegt man inzwischen bei 45 nm großen Strukturen. Auch im Bereich der magnetischen Datenspeicherung geht der Trend zu immer höheren Datendichten. Dabei macht man sich den GMR Effekt zunutze, der schon Ende der 80er Jahre von Peter Grünberg entdeckt wurde und der 2007 dafür den Nobelpreis für Physik erhielt.<sup>1</sup> Dieser auf quantenmechanischer Kopplung der Elektronen-Spins in der Materialschicht beruhende Effekt wird in allen gängigen Festplatten verwendet. Dieser Effekt ermöglicht es besonders kleine magnetische Strukturen auf der Materialschicht auszulesen und zu schreiben. Die Oberflächen der Materialschicht die ausgelesen bzw. beschrieben wird bestehen aus einem Cluster an magnetisierbaren Molekülen. Es gibt nun zwei Wege zu immer kleineren Strukturen. Die Cluster immer kleiner zu machen od. direkt von der kleinsten Einheit, den Molekülen ausgehend schaltbare magnetische Verbindungen zu synthetisieren. Dabei sollten sich die Verbindungen möglichst leicht schon bei Raumtemperatur schalten lassen und um die Messung zu vereinfachen in den unterschiedlichen Schaltzuständen einen möglichst großen Unterschied zwischen Low und High Spin zeigen. Der Anwendungsbereich solcher schaltbarer magnetischer Verbindungen lässt sich über den Einsatz als Informationsspeicher hinaus erweitern. So könnten schaltbare magnetische Moleküle auch in der Medizin als Sensor oder Marker eingesetzt werden. Auch in der instrumentellen Analytik ergeben sich Anwendungsmöglichkeiten.

Für eine praktische Anwendung ist das einfache Schalten zwischen den Zuständen nötig. Dies kann durch Druck, Temperatur oder Lichteinstrahlung erfolgen. Übergangsmetallkomplexe die einen Spinübergang oder Valenztautomerie zeigen und zusätzlich eine magnetische Hysterese könnten für die prinzipielle Anwendung in der Informationselektronik interessant sein.

## 1.1 Spinübergänge

Inzwischen kennt man eine Fülle von Spinübergängen, welche man zunächst in chemisch- und physikalisch- induziert unterscheiden kann.<sup>2</sup> Die physikalisch induzierten Spinübergänge können dann nochmal unterteilt werden in thermisch induziert (TISC), Druck induziert (PISC), Licht induziert (kontinuierlich und dosiert), Magnetfeld induziert und durch ein elektrisches Feld induziert.

Physikalisch induziert:

- 1) TISC (**T**hermal **I**nduced **S**pin-**C**rossover)<sup>3,4</sup>
- 2) PISC (**P**ressure **I**nduced **S**pin-**C**rossover)<sup>5</sup>
- 3) LIESST (**L**ight-**I**nduced **E**xcited **S**pin **S**tate **T**rapping)<sup>6,7</sup>
- 4) SF-LIESST (**S**trong-**F**ield LIESST)<sup>8</sup>
- 5) NIESST (**N**uclear- **I**nduced **E**xcited **S**pin **S**tate **T**rapping)<sup>6</sup>
- 6) SOXIESST (**S**oft **X**-ray **I**nduced **E**xcited **S**pin **S**tate **T**rapping)<sup>9</sup>
- 7) HAXIESST (**H**ard **X**-ray **I**nduced **E**xcited **S**pin **S**tate **T**rapping)<sup>10</sup>
- 8) LITH (**L**ight **I**nduced **T**hermal **H**ysteresis)<sup>11,12</sup>
- 9) LIOH (**L**ight **I**nduced **O**ptical **H**ysteresis)<sup>12</sup>
- 10) LIPTH (**L**ight **P**erturbed **T**hermal **H**ysteresis)<sup>13</sup>
- 11) LIPOH (**L**ight **P**erturbed **O**ptical **H**ysteresis)<sup>13,14</sup>

Chemisch induziert:

- 1) LD-LISC (**L**igand-**D**riven **L**ight-**I**nduced **S**pin **C**onversion)<sup>15</sup>

im Folgenden gehe ich auf TISC und LIESST noch einmal näher ein.

### 1.1.1 Thermisch induzierte Spinübergänge

Übergangsmetallkomplexe mit Elektronenkonfigurationen von  $d^4$  bis  $d^7$  können aufgrund der Aufspaltung der d-Orbitale im oktaedrischen Ligandenfeld in  $t_{2g}$ - und  $e_g$ -Orbitale im Low Spin (LS) oder High Spin Zustand (HS) vorliegen. Die Konfiguration des Grundzustandes ist dabei abhängig von der Ligandenfeldstärke und von der Natur des Metallzentrums. Der Übergang beider Grundzustände ineinander, induziert durch

externe Einflüsse, ist der so genannte Spincrossover-Effekt. Das Phänomen wurde zuerst 1937 durch Cambi und Mitarbeiter beobachtet, die thermisch induzierte Spinübergänge in  $N,N'$ -substituierten Tris(dithiocarbamat)Eisen(III)-Komplexen anhand der magnetischen Suszeptibilität nachwiesen.<sup>3</sup> Der erste Eisen(II)-Komplex mit temperaturinduziertem Spinübergang,  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen = 1,10-Phenanthrolin), wurde allerdings erst 1964 von Baker und Bobonich synthetisiert und untersucht.<sup>4</sup>

Die danach einsetzende intensive Erforschung dieses Phänomens zeigte, dass solche Übergänge besonders häufig bei Komplexverbindungen mit Eisen(II)- und Eisen(III)-Ionen beobachtet werden<sup>6</sup>. Deutlich seltener finden Spinübergänge in Kobalt(II)-Komplexen statt.<sup>17</sup> Eisen(II)-Komplexe mit  $d^6$ -Elektronenkonfiguration stellen das mit Abstand meist untersuchte System in der Erforschung von Spincrossover-Verbindungen dar. Zum Einen ist die  $d^6$  Low Spin Konfiguration durch die maximale Ligandenfeldstabilisierungsenergie energetisch günstig. Das  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Ion erzeugt andererseits, z. B. verglichen mit Cobalt(III) ( $d^6$ ), ein schwächeres Ligandenfeld, was sowohl HS- wie auch LS-Komplexe durch Wahl geeigneter Parameter zugänglich macht.

Im Folgenden soll das Spincrossover-Phänomen am Beispiel von Eisen(II) erklärt werden. Im oktaedrischen Ligandenfeld spalten die  $d$ -Orbitale von Übergangsmetallionen in drei  $t_{2g}$ -Orbitale mit nichtbindendem Charakter und zwei energetisch höher liegende  $e_g$ -Orbitale mit antibindendem Charakter auf. Bei Eisen(II) mit  $d^6$ -Konfiguration ergeben sich zwei Möglichkeiten der Besetzung der Orbitale. Der paramagnetische High Spin-Zustand mit maximalem Spin  $^5T_{2g}$  ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) und der diamagnetische Low Spin Zustand mit maximaler Spinpaarung  $^1A_{1g}$  ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ). Die vorliegende Konfiguration im Komplex ist abhängig vom Verhältnis der Ligandenfeldstärke  $10Dq$ , die von der Art der Liganden und der Art des Metallions abhängt, zur Stärke der Spinpaarungsenergie  $P$  (Abbildung 1).

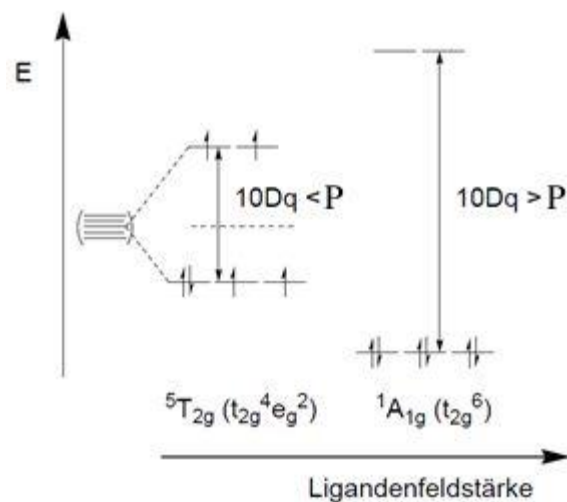


Abbildung 1: Elektronenkonfigurationen für ein  $d^6$ -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld für den High Spin ( ${}^5T_{2g}$ ) und den Low Spin Zustand ( ${}^1A_{1g}$ ).<sup>16</sup>

Zur Untersuchung von Spinübergängen werden verschiedene analytische Methoden herangezogen. So werden mehrere Verfahren zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität einer Substanz eingesetzt (Faraday-Waage, SQUID-Magnetometer, NMR Evans-Methode). Diese geben Aufschluss über die temperaturabhängigen Anteile an High Spin Molekülen ( $\gamma_{HS}$ ) in der untersuchten Probe. Daneben liefert die Mößbauer Spektroskopie Informationen über den Oxidations- und Spinzustand der Eisenionen. Auch die Röntgenstrukturanalyse bei verschiedenen Temperaturen und die Schwingungsspektroskopie liefern interessante Informationen über Spincrossover-Verbindungen. Bedingt durch die mit einem Spinübergang verbundene Umverteilung von Elektronen, ändert sich die Metall-Ligand-Bindungsstärke und damit die jeweilige Bindungslänge. Dies kann kristallstrukturanalytisch wie auch IR-spektroskopisch verfolgt werden.<sup>6</sup> Die am häufigsten untersuchten Spincrossover-Verbindungen sind Eisen(II)-Komplexe, die gewöhnlich eine  $FeN_6$ -Koordination aufweisen. Temperaturabhängige Röntgenstrukturanalysen haben dabei gezeigt, dass der Übergang High Spin  $\rightarrow$  Low Spin mit einer Abnahme der Eisen(II)-Stickstoff-Bindungslängen um 0.16 Å bis 0.24 Å einhergeht.<sup>6,18-21</sup>

Experimentelle Methode	Beobachtete Eigenschaft	LS	HS
Magnetische Messungen	Magnetische Suszeptibilität, Effektives magnetisches Moment	klein	groß
Kalorimetrie	Wärmekapazität	klein	groß
Mößbauer Spektroskopie	Quadrupolaufspaltung	klein	groß
Röntgendiffraktometrie	Metall-Ligand-Abstand	klein	groß
Magnetische Kernresonanz (NMR)	Paramagnetische Verschiebung, Effektives magnetisches Moment	klein	groß
Volumetrische Messungen	Partielles Molvolumen	klein	groß
Schwingungsspektroskopie	Metall-Ligand- Schwingungswellenzahl	groß	klein
Elektronenspinresonanz (ESR)	Absorption, g-Faktor	nein	ja
UV-Vis-Spektroskopie	d-d Anregungsenergie	groß	klein
EXAFS-Spektroskopie	Metall-Ligand-Abstand	klein	groß

Tabelle 1: Experimentelle Methoden zur Beobachtung von Eisen(II)-Spinrossover-Komplexen und die Auswirkungen des Spinübergangs auf die gemessenen Eigenschaften<sup>22</sup>

Ob eine Verbindung einen Spinübergang zeigt oder nicht, hängt entscheidend von der Ligandenfeldstärke ab (siehe Abb. 1). Abb. 2 zeigt das Tanabe-Sugano-Diagramm für einen oktaedrischen  $d^6$ -Komplex. Der Parameter  $10 Dq$  ist dabei ein Maß für die Ligandenfeldstärke. Aus dem Diagramm ist ersichtlich, dass Komplexe mit Liganden, die nur ein schwaches Ligandenfeld auf die sechs d-Elektronen des Eisen(II)-Zentralions ausüben, einen High Spin- $^5T_{2g}$ -Grundzustand haben. Als Beispiel sei der paramagnetische  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ -Komplex genannt. Mit zunehmender Ligandenfeldstärke ändern sich jedoch die energetischen Verhältnisse und ab einem bestimmten Wert für  $10 Dq$ ,  $\Delta^{\text{crit}}$ , wird der Low Spin- $^1A_1$ -Zustand der Grundzustand der Verbindung sein, wie zum Beispiel im diamagnetischen  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Komplex.<sup>6</sup>

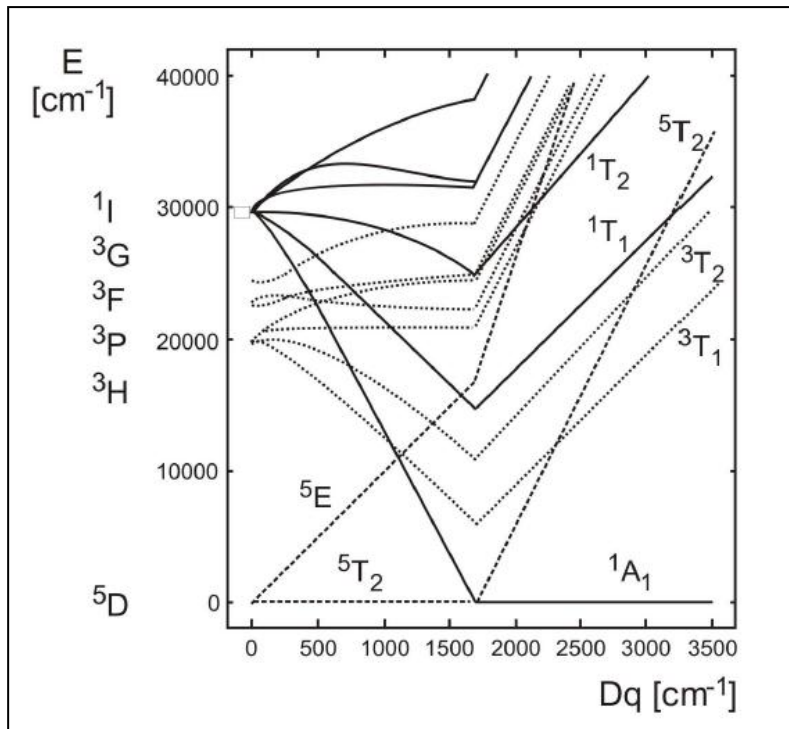


Abbildung 2: Tanabe-Sugano-Diagramm<sup>23</sup> für einen oktaedrischen d6-Komplex, berechnet mit den Racah-Parametern des freien Eisen(II)-Ions<sup>24</sup> nach Tanabe und Sugano<sup>6</sup>

Da die Ligandenfeldstärke nicht nur durch die Eigenschaften der Liganden bestimmt wird, sondern auch eine Funktion des Metall-Ligand-Abstandes  $r$  ist, müssen die elektronischen Energien der jeweiligen Zustände in Abhängigkeit des Abstandes  $r$  betrachtet werden. In Abbildung 3 ist diese Abhängigkeit graphisch dargestellt.

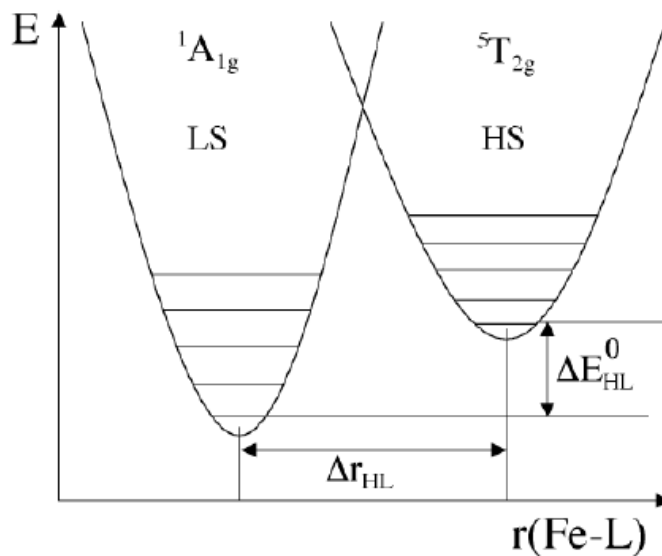


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des  $1A_{1g}$ - und des  $5T_{2g}$ -Zustands für einen Eisen(II)-Spinrossover-Komplex.<sup>6</sup> Die Bedingung für einen thermischen Spinübergang ist  $\Delta E_{HL}^0 \approx k_B T$ . Die Kernkoordinate ist als  $r(Fe-L)$  bezeichnet ( $\Delta r_{HL} = r_{HS} - r_{LS}$ ).

Unabhängig vom Liganden ist der  ${}^5T_{2g}$ -Potentialtopf im Vergleich zum Potentialtopf des  ${}^1A_{1g}$ - Zustands immer zu einem größeren Metall-Ligand-Abstand verschoben. Ursache hierfür ist die  $(t_{2g}^4 e_g^2)$ -Konfiguration des  ${}^5T_{2g}$ -Zustands, bei dem zwei der sechs d-Elektronen die  $\sigma$ -antibindenden  $e_g$ -Orbitale besetzen. Im  ${}^1A_{1g}$ -Zustand hingegen befinden sich alle sechs d-Elektronen in den  $\sigma$ -nichtbindenden  $t_{2g}$ -Orbitalen ( $(t_{2g}^6)$ -Konfiguration), die nur einen geringen Einfluss auf die Bindungslänge haben. Die vertikale Verschiebung der beiden Potentialtöpfe zueinander ist stark von den spezifischen Eigenschaften der Liganden abhängig. Ist der  ${}^5T_{2g}$ -Potentialtopf gegenüber dem  ${}^1A_{1g}$ -Potentialtopf zu geringeren Energien verschoben, so wird die Verbindung im High Spin Zustand vorliegen. Liegt hingegen der  ${}^5T_{2g}$ -Potentialtopf energetisch höher als der  ${}^1A_{1g}$ -Potentialtopf und ist die Differenz der Nullpunktenergien beider Zustände in der Größenordnung thermischer Energien ( $\Delta E_{HL}^0 \approx k_B T \approx 200 \text{ cm}^{-1}$ ), so ist ein Spinübergang möglich. Bei größeren Energieunterschieden wird die Verbindung im Low Spin Zustand verbleiben. Der Bereich, für den Spincrossover-Komplexe zu erwarten sind, ist jedoch sehr klein. Tabelle 2 gibt die jeweiligen Bereiche für die Ligandenfeldstärke an.

$10 Dq^{HS} < 11000 \text{ cm}^{-1}$	High Spin-Komplex
$10 Dq^{HS} \approx 11500 \text{ cm}^{-1} \text{ bis } 12500 \text{ cm}^{-1}$	Spincrossover-Komplex
$10 Dq^{LS} \approx 19000 \text{ cm}^{-1} \text{ bis } 21000 \text{ cm}^{-1}$	Spincrossover-Komplex
$10 Dq^{LS} > 21500 \text{ cm}^{-1}$	Low Spin-Komplex

Tabelle 2: Bereiche der Ligandenfeldstärke für High Spin-, Low Spin- und Spincrossover-Komplexe<sup>6</sup>

Während der thermische Spinübergang in Lösung immer graduell verläuft, kann der Verlauf im Festkörper aufgrund weitreichender kooperativer Wechselwirkungen ganz unterschiedlich aussehen.<sup>6</sup> In Abbildung 4 sind verschiedene Typen des Spincrossover-Phänomens schematisch dargestellt.

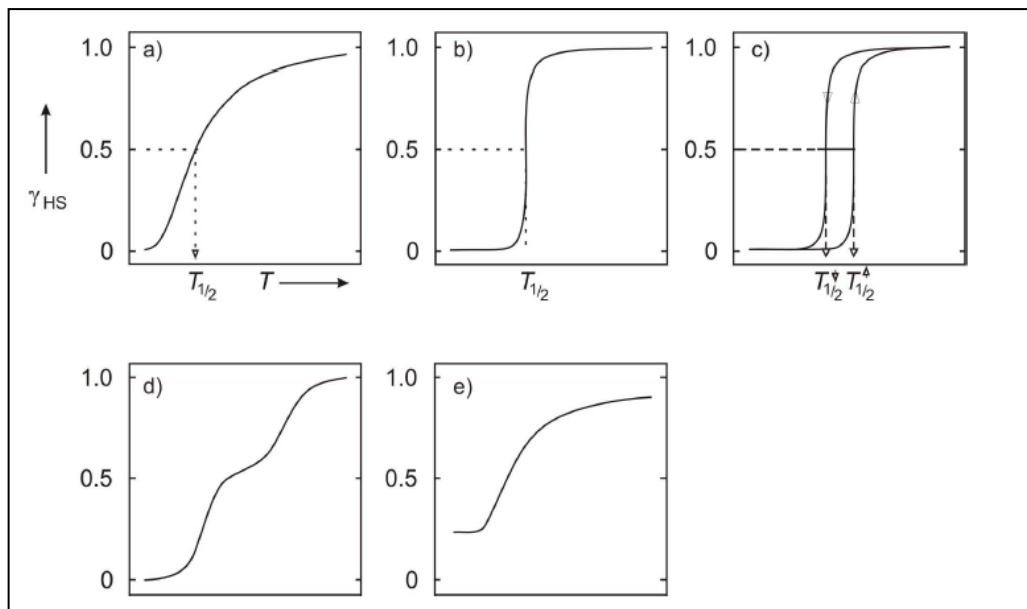


Abbildung 4: Schematische Darstellung verschiedener Spinübergangstypen,  $\gamma_{\text{HS}}$  bezeichnet den Anteil der High Spin Moleküle<sup>6</sup>

Spinübergänge, die über einen weiten Temperaturbereich verlaufen (Abb. 4a), werden graduell genannt. Übergänge, die innerhalb weniger Kelvin ( $\leq 10$  K) stattfinden (Abb. 4b), werden als abrupt oder steil verlaufend bezeichnet. Daneben gibt es Spinübergänge mit Hysterese (Abb. 4c), Übergänge, die in zwei Schritten verlaufen (Abb. 4d) und solche, die in ein Plateau münden, das heißt, bei denen ein Restanteil von High Spin Molekülen verbleibt (Abb. 4e).<sup>6</sup>

Der Verlauf eines Spinübergangs, ob abrupt oder graduell, wird durch das Ausmaß der kooperativen Effekte zwischen den Molekülen bestimmt. Wechselt ein Molekül vom Low Spin in den High Spin Zustand, so sind damit gravierende strukturelle Änderungen verbunden. Die Metall-Ligand-Abstände nehmen drastisch zu, bei Eisen(II)-Komplexen um durchschnittlich  $0.2 \text{ \AA}$ . Dieser Punktdefekt übt Druck auf die unmittelbare Umgebung, das heißt auf die Nachbarmoleküle, und somit auf das restliche Kristallgitter aus („image pressure“). Sind diese kooperativen Wechselwirkungen im Festkörper nur schwach ausgeprägt, so handelt es sich um einen graduellen Spincrossover. Je stärker die Kommunikation zwischen den Molekülen wird, desto abrupter wird der Spinübergang verlaufen. In manchen Fällen kann dann zusätzlich eine Hysterese beobachtet werden, die oft mit einem Phasenwechsel (z.B. Änderung der Raumgruppe) verbunden ist.<sup>6,16</sup>

Der Spinzustand und damit der Spincrossover in einem Festkörper werden insbesondere durch Packungseffekte bestimmt. So gibt es mehrere Faktoren, die einen Spinübergang



beeinflussen. Zum Beispiel können nichtkoordinierte Gegenionen sowie nichtkoordinierende, im Kristallgitter eingebaute Solvensmoleküle aufgrund kooperativer Wechselwirkungen das Spinübergangsverhalten drastisch beeinflussen. Auch die Ausübung von Druck auf einen Kristall hat Auswirkungen auf die Eigenschaften eines Spinübergangs. So wird bei Druckerhöhung wegen der Verkleinerung des Kristallvolumens aufgrund kleinerer Metall-Ligand-Abstände der Low Spin Zustand begünstigt. Selbst das Mahlen einer kristallinen Festkörperprobe kann deren magnetisches Verhalten beeinflussen, da durch das Zerkleinern Defekte im Kristallgitter verursacht und somit kooperative Wechselwirkungen verändert werden.<sup>6</sup>

### Beispielkomplexe

Die am intensivsten untersuchten Spincrossover-Verbindungen sind Eisen(II)-Komplexe, die eine FeN<sub>6</sub>-Koordination aufweisen. Als Stickstoff-Donor-Liganden kommen dabei Pyridin, Diimine wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin, Thiocyanat, 2-Picolylamin oder verschiedene Heterozyklen (Thiazol, Pyrazol, 1,2,4-Triazol, Tetrazol etc.) in Frage<sup>23</sup>. Als Beispiele sind der im vorangegangenen Abschnitt bereits erwähnte Komplex [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (phen = 1,10-Phenanthrolin)<sup>4</sup> und der Komplex [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (ptz = 1-Propyl-Tetrazol)<sup>25,26</sup> zu nennen, der darüber hinaus auch interessante photochemische - Verbindungen, die keine FeN<sub>6</sub>-Koordination besitzen, sind mit einer FeN<sub>4</sub>O<sub>2</sub>-<sup>27</sup>, FeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>-<sup>28</sup>, FeP<sub>2</sub>N<sub>2</sub>X-<sup>29</sup>, FeP<sub>4</sub>X-<sup>30</sup> und FeP<sub>4</sub>X<sub>2</sub>-<sup>31-34</sup> Koordination (X = Cl-, Br-, I-) verwirklicht worden.

#### 1.1.2 Lichtinduzierte Spinübergänge

Der thermische Spinübergang im Komplex [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> wurde zuerst von Franke et al.<sup>25</sup> und Müller et al.<sup>26</sup> untersucht. Im Low Spin Zustand bei 20 K ist der Komplex dunkelrot, im High Spin Zustand bei 293 K dagegen farblos. Wird ein [Fe(ptz)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Kristall bei 20 K mit Licht der Wellenlänge 514.5 nm bestrahlt, so erfolgt ein Spinübergang über einen Triplettzustand in einen metastabilen High Spin Zustand von nahezu unbegrenzter Lebensdauer. Dieses Phänomen wird Light-Induced Excited Spin State Trapping (LIESST) genannt. Erst bei Temperaturen oberhalb von 50 K erfolgt eine thermische Relaxation zurück in den Low Spin Zustand. Durch Bestrahlung des High Spin-Komplexes mit rotem Licht (820 nm) ist dieser Prozess umkehrbar (reverse-LIESST). Der von Decurtins et al.<sup>35</sup> postulierte Mechanismus ist in Abbildung 5 dargestellt.

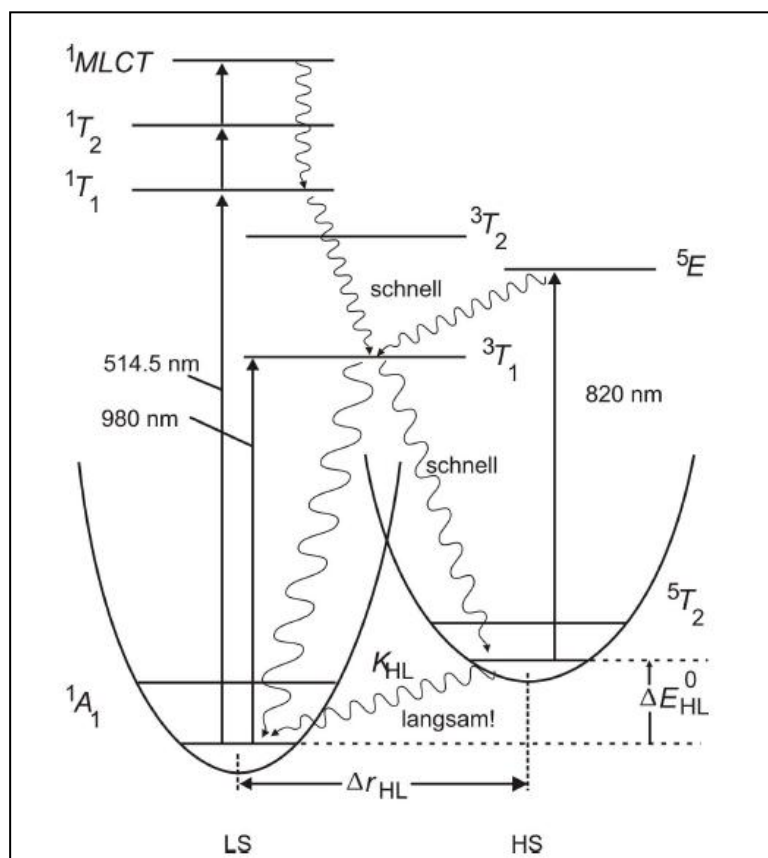


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Mechanismus von LIESST und reverse-LIESST; Spinverlaubte  $d-d$ -Übergänge sind mit geraden Pfeilen eingezeichnet, strahlungslose Relaxationsprozesse mit gewellten Linien <sup>6</sup>

Durch Bestrahlung der Verbindung im Low Spin Zustand mit grünem Licht (514.5 nm) wird das System in den spinverlaubten  $^1T_1$ -Zustand angeregt. Danach erfolgt eine Relaxation durch zwei aufeinander folgende, schnelle Intersystem-Crossing Schritte in den metastabilen High Spin Zustand  $^5T_2$ . Der  $^3T_1$ -Zustand stellt dabei den Zwischenzustand dar. Umgekehrt erfolgt durch Einstrahlung von rotem Licht (820 nm) in den nun vorliegenden High Spin Komplex eine Anregung in den  $^5E$ -Zustand. Von dort relaxiert das System wiederum über zwei aufeinander folgende Intersystem-Crossing Schritte über den Zwischenzustand  $^3T_1$  in den  $^1A_1$ -Grundzustand. Da die direkte  $^5T_2 \rightarrow ^1A_1$  Relaxation bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam abläuft, werden die schnelleren Intersystem-Crossing Relaxationen bevorzugt. Der meta-stabile lichtinduzierte High Spin Zustand ist damit sehr langlebig. Wie aus Abbildung 5 ersichtlich ist, kann der lichtinduzierte Low Spin  $\rightarrow$  High Spin Übergang auch über den direkten Weg  $^1A_1 \rightarrow ^3T_1 \rightarrow ^5T_2$  durch Einstrahlung von rotem Licht der Wellenlänge 980 nm erfolgen.

LIESST und reverse-LIESST sind nur möglich, wenn der Triplett-Zwischenzustand  $^3T_1$  energetisch tiefer liegt als der  $^1T_1$ -bzw. der  $^5E$ -Zustand.<sup>6,23</sup>

1994 stellten Zarembowitch et al. eine weitere Variante des lichtinduzierten Spinwechsels vor, die sogenannte Ligand-Driven Light-Induced Spin Conversion (LD-LISC)<sup>35</sup>. Das Prinzip dieses Prozesses basiert auf der cis-trans Photo-Isomerisierung einer C=C-Einheit oder einer anderen isomerisierbaren Gruppe an einem koordinierten Liganden, die eine Variation des Ligandenfelds zur Folge hat. Somit kann im Idealfall die Photo-Isomerisierung des Liganden direkt zu einem Spinwechsel führen.

Das LD-LISC-Phänomen wurde zum ersten Mal für  $[\text{Fe}(\text{stpy})_4(\text{NCS})_2]$  (stpy = 4-Styryl-Pyridin) demonstriert (siehe Abb. 6). Die Verbindung mit dem Liganden in trans-Konfiguration zeigt einen Spincrossover bei 108 K, während das cis-Derivat auch bei tiefen Temperaturen im High Spin Zustand verbleibt.<sup>23,36</sup>

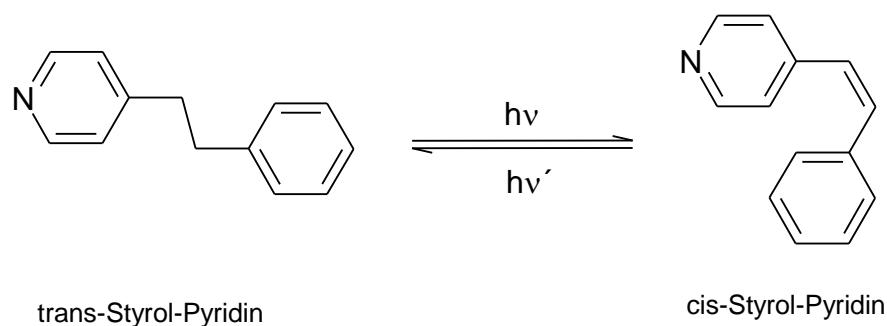


Abbildung 6: cis-trans Photo-Isomerisierung von 4-Styryl-Pyridin

Zu weiteren Phänomenen, die durch die Einwirkung von Licht auf Spincrossover-Systeme hervorgerufen werden, gehören Light-Induced Thermal-Hysteresis (LITH), wobei nach LIESST eine Hysterese im Spinübergang generiert wird, und Light-Induced Perturbation of a Thermal Hysteresis (LIPTH), bei dem die mit einem thermischen Spincrossover verbundene Hysterese zu höheren oder niedrigeren Temperaturen verschoben wird.<sup>23</sup>

## 2 Zielsetzung und Vorstellung der Liganden

Ziel der hier vorliegenden Arbeit war es, neue eisenhaltige Spincrossover-Komplexe herzustellen und deren magnetische Eigenschaften zu untersuchen.

Ausgehend von früheren Ergebnissen im Arbeitskreis Renz wurden verschiedene Strategien zur Optimierung der Eisen-Spincrossover Verbindungen verfolgt. Wie schon früher dokumentiert finden sich bei Eisen-Übergangsmetall Komplexen eine Vielzahl von Spincrossover Phänomenen.<sup>37-40</sup> Ebenso gut dokumentiert sind die Möglichen Änderungen des Spin Zustandes durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Druck oder Licht.<sup>6,8,41-55</sup> Darauf aufbauend wurden nun verschiedene Eisenkomplexe synthetisiert und auf das Spincrossover Phänomen hin untersucht. Dazu wurden zum Einen Fe(II) Komplexe vom Typ  $[\text{FeL}_1(\text{NCS})_2]$  ( $\text{L}_1 = \text{pmea}, \text{pmap}, \text{tepa}$  and  $\text{tmpa}$ ) betrachtet und zum anderen Sternförmige Fe(III) Komplexe vom Typ  $[\text{M}\{(\text{CN-Fe}^{\text{III}}\text{L}_2)_x\}]^{y+}$ . ( $\text{M}=\text{Fe(II)}, \text{Co(III)}, \text{Mo(IV)}, \text{Ru(II)}$ ) und dodecanukleare Komplexe vom Typ  $[(\text{L}_2\text{Fe}^{\text{(III)}}\text{NC})_5\text{Fe}^{\text{(II)}}\text{CNC}(\text{Co}^{\text{(III)}})(\text{CNFe}^{\text{(III)}}\text{L}_2)_5]^{4+}$ .  $\text{L}_2 = \text{Bis}(\text{R}_1\text{-3-salicylideneaminoalkyl})\text{-R}_2\text{-amin}$ . ( $\text{R}_1 = \text{-Benzyl}, \text{Methyl}, \text{Wasserstoff}$  -  $\text{R}_2 = \text{Methyl}, \text{Chlorid}, \text{Ethoxy}, \text{Methoxy}, \text{Wasserstoff}$ ). Bei den sternförmigen Komplexen wurden neben dem Variieren des Übergangsmetallzentrums, um mehr Eisen Precursor zu koordinieren, auch die Liganden gezielt verändert. (siehe Abb. 9 und 10) Die Kohlenstoffkettenlängen der N-Diamin Brücke wurde variiert, ebenso wie der Rest am mittleren Stickstoffatom des Diamins. Neben den N-Diaminen wurde auch 2-Aminoethyl-3-Aminopropylsulfid verwendet. An den aromatischen Ringen wurden gezielte Substituenten eingeführt um über den sterischen Abstand der einzelnen Metallzentren eine Veränderung zu erreichen. Darauf aufbauend wurden dann auch Komplexe mit zwei Zentren synthetisiert um noch mehr schaltbare Eisen Precursor anbringen zu können. Besonders große Schalteffekte waren bei

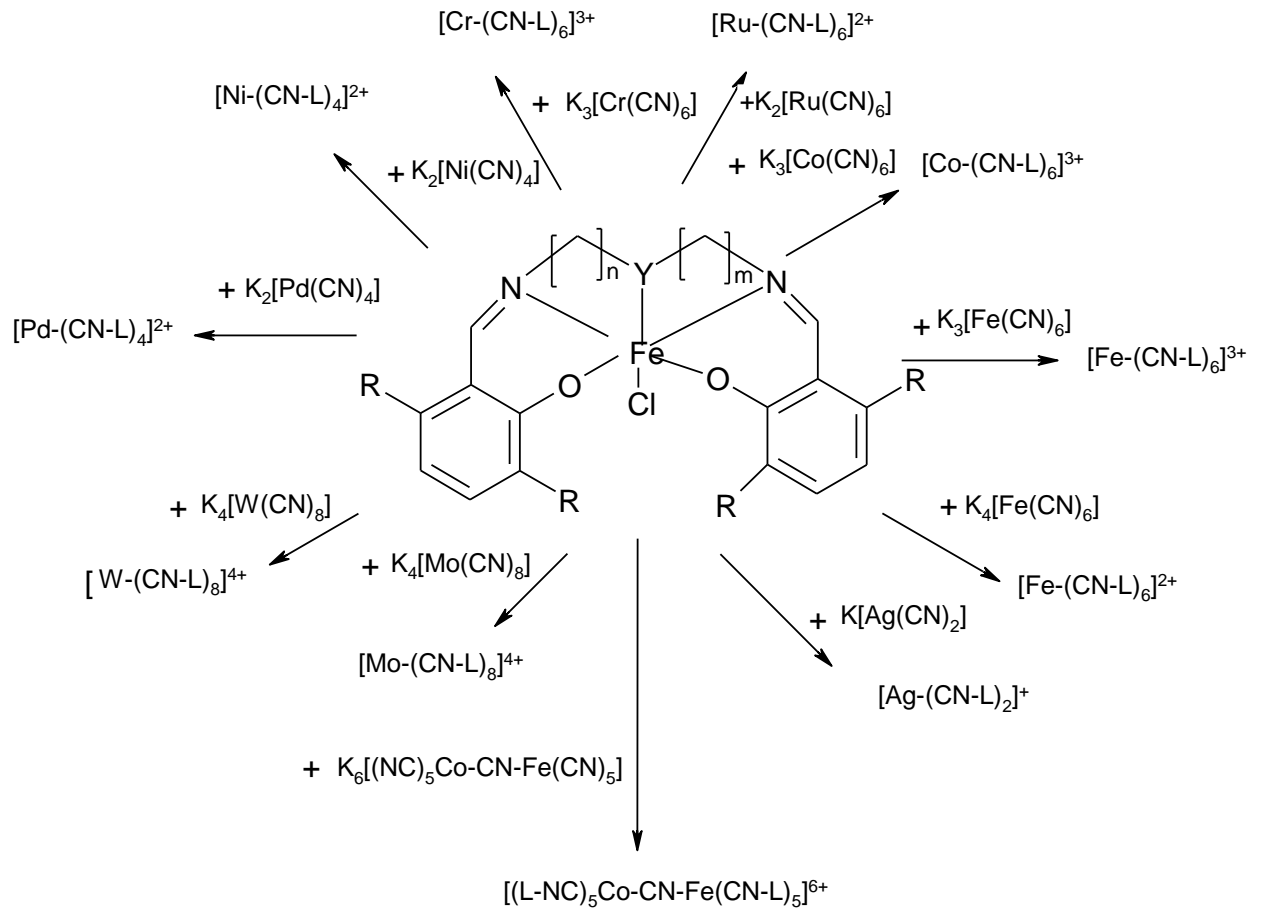
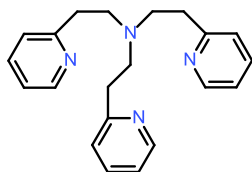


Abbildung 7: Schema mit Möglichkeiten zur Bildung von Cyanidkomplexen<sup>56</sup>

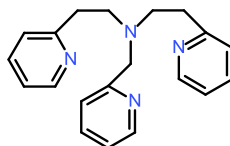
Wie das obige Schema zeigt gibt es eine sehr große Zahl von Variationsmöglichkeiten. Im Arbeitskreis Renz wurde bisher schon eine Reihe davon synthetisiert, untersucht und veröffentlicht.<sup>57-66</sup>

## 2.1 Verwendete Precursor

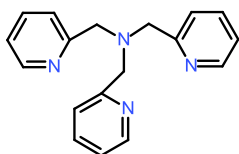
In dieser Arbeit wurden folgende Precursor verwendet, untersucht und zu Komplexen umgesetzt:



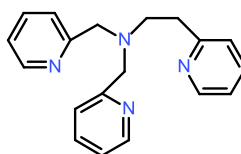
tris[2-(2-pyridyl)ethyl]amine  
(tepa)



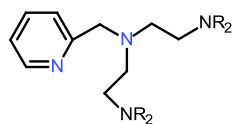
N2,N2-bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-(2-pyridyl)methylamine  
(pmap)



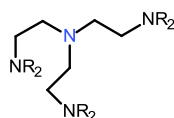
tris(2-pyridylmethyl)amine  
(tmpa)



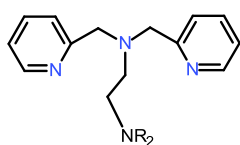
N2,N2-bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamine  
(pmea)



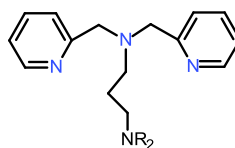
N1-(2-aminoethyl)-N1-(2-pyridyl-methyl)-1,2-ethandiamin  
(apme, R = H)



tris(2-aminoethyl)amin  
(tren; R = H)



(2-aminoethyl)bis(2-pyridyl-methyl)amine  
(uns-penp, R = H)



(3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine  
(DPPA)

Abbildung 8: Tripod Liganden

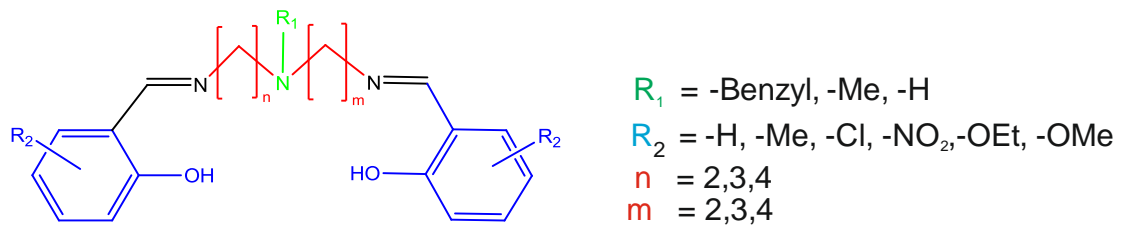


Abbildung 9: Schematische Darstellung der verwendeten Liganden

Diese Liganden koordinieren derart an ein Zentralatom, dass verzerrt oktaedrische Komplexe entstehen, wobei eine Koordinationsstelle für weitere Liganden frei bleibt (siehe Abb. 10). Durch geeignete Wahl dieser Zweitliganden sollte versucht werden, die Ligandenfeldstärke dahingehend zu beeinflussen, dass ein Spinübergang möglich wird.

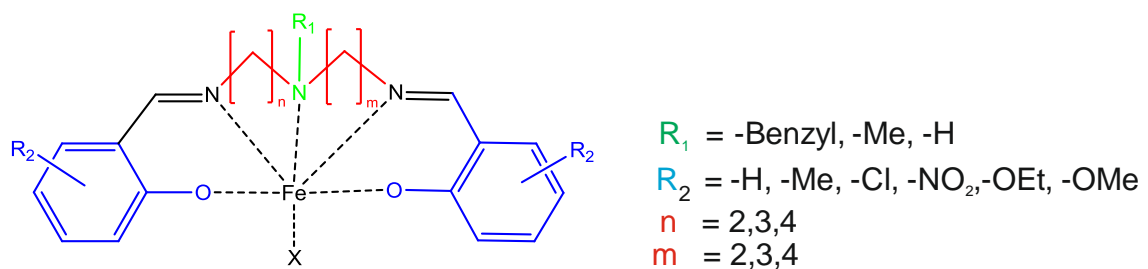


Abbildung 10: Koordination der verwendeten Liganden

## 2.2 Resultierende Komplexe

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Precursor wurden zu folgenden Komplexen umgesetzt:

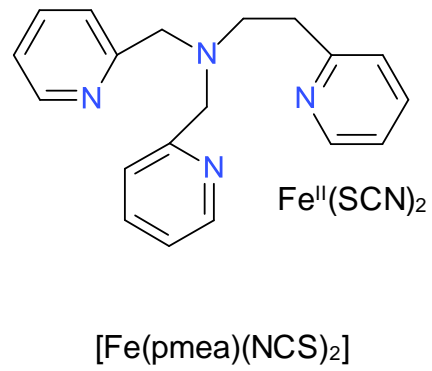
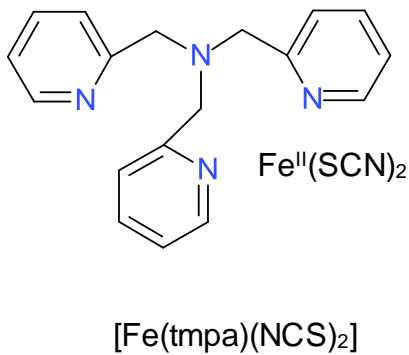
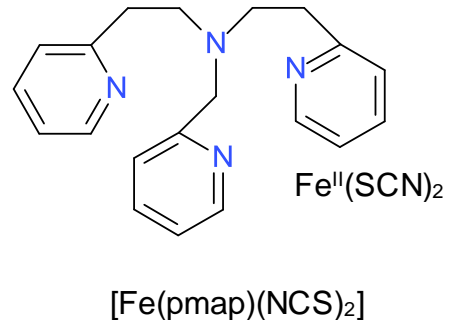
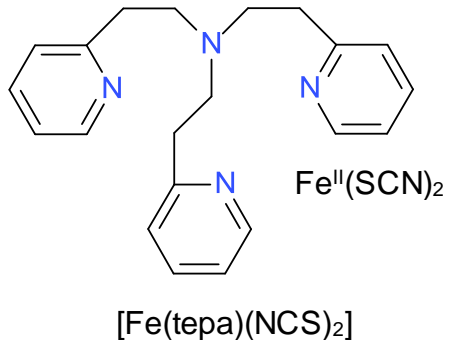


Abbildung 11: Komplexe gebildet aus den Tripodliganden mit Eisenrhodanid



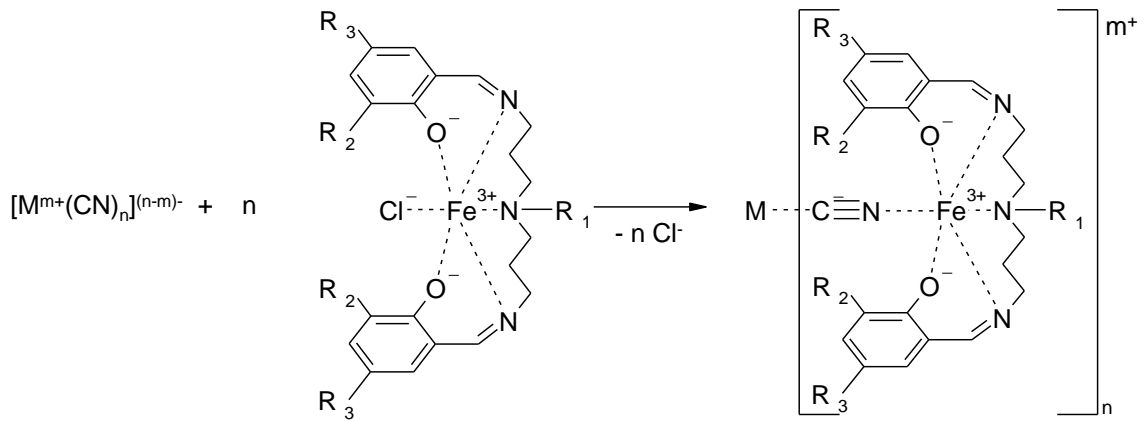


Abbildung 12:  $M = \text{Fe(II)}, \text{Co(III)}, \text{Ru(II)}$ ,  $R_1 = \text{H, Methyl}$ ;  $R_2 = \text{H, Methyl (=3-Me)}$ ;  $R_3 = \text{H, Methyl (=5-Me)}$ ,  $n=6$

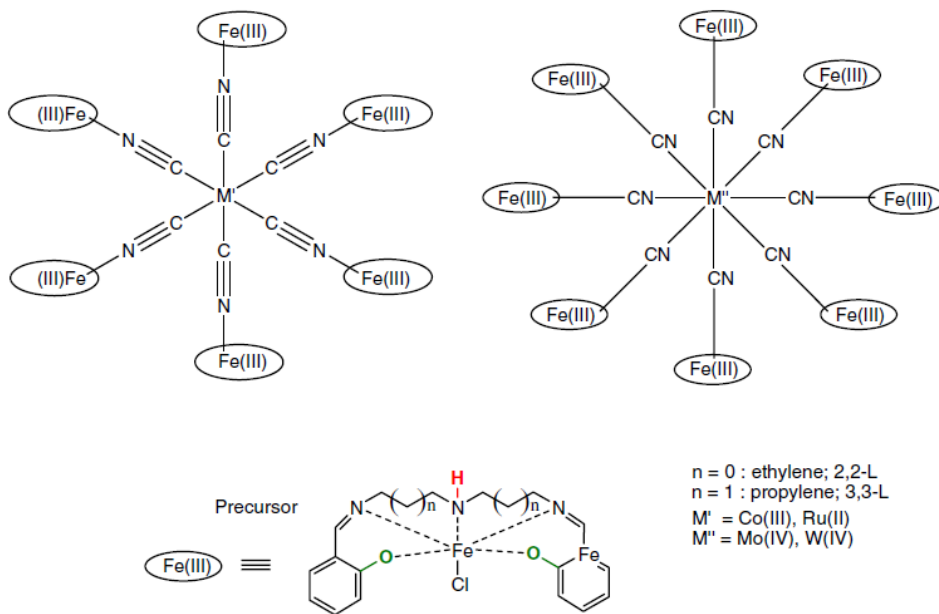


Abbildung 13. Hepta- und nonanuklearen Verbindungen aus den Eisen(III) Precursor  $[\text{Fe}^{\text{III}}(2,2\text{-L})\text{Cl}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3,3\text{-L})\text{Cl}]$ .

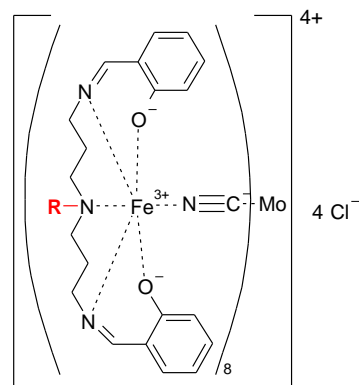


Abbildung 14: Struktur von  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(^5\text{L})\}_8]^{4+}$ ,  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Methyl-}^5\text{L})\}_8]^{4+}$  und  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Benzyl-}^5\text{L})\}_8]^{4+}$ .

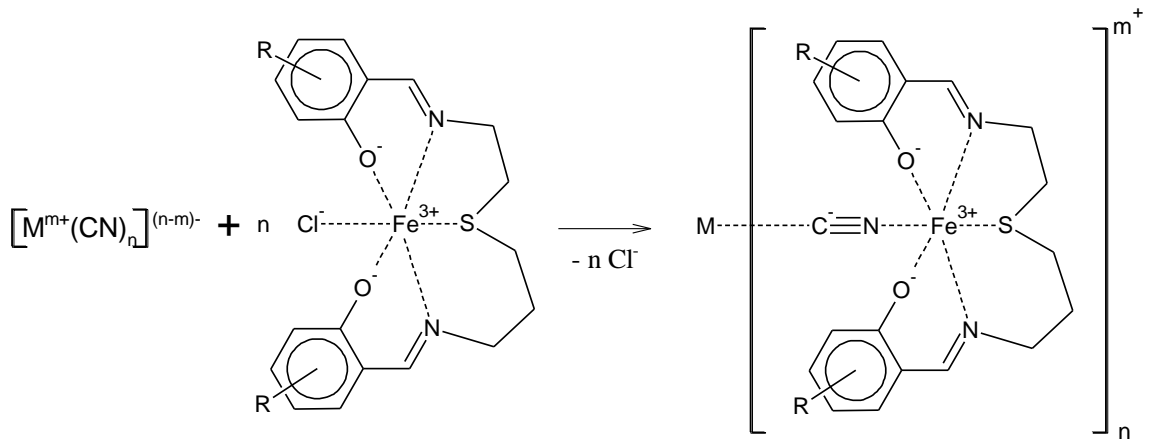


Abbildung 15: Heptanuklearen Sterne  $[M(CN-Fe^{5X}L)_6]Cl_2$  ( $= [2,3/S/Sal-R/Fe/M]$ ) (mit  $M = Fe(II), Co(III)$ ;  $R = H, 3EtO, 5Me, X=S$ ) aus den jeweiligen Precursor  $[Fe(III)(^{SX}L)Cl]$  ( $^{SX}LH_2 = N,N'$ -bis(1-hydroxy-R-2-benzyliden)-1,6-diamino-3-thiohexane, ( $R = H, 3EtO, 5Me, X=S$ )).

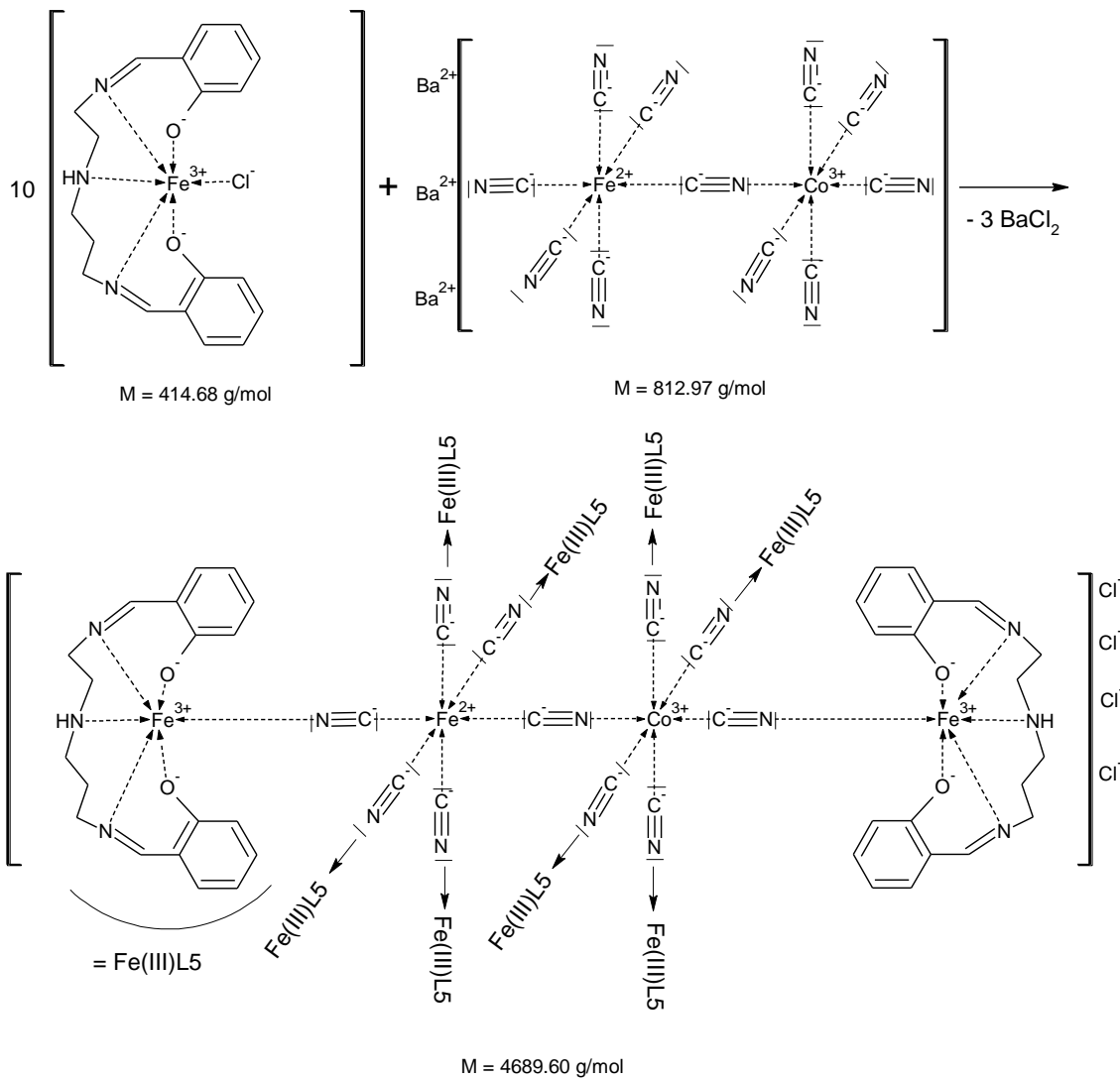


Abbildung 16: Dodekanukleare Komplexe  $[(^{SX}LFe(III)-NC)_3Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)^{5X}L)_3]Cl_4$  (mit  $X = N$ ).

### 3 Verwendete Geräte

- Massenspektroskopie : Micromass ToFSpecE (Maldi-ToF Spektren)
- IR-Spektroskopie : Tensor 27 Brutter Spektrometer
- $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie : Bruker-Avance DRX400: 400-MHz- $^1\text{H}$ -NMR
- UV-Vis Spektroskopie : Perkin Elmer EZ301 UV/Vis System
- Elementaranalyse : CHNS VarioEL Foss Heraeus
- $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektroskopie

### 4 Verwendete Messmethoden

#### 4.1 IR Spektroskopie

Die Infrarot Spektroskopie ist heute eine der wichtigsten analytischen Methoden für den analytischen Chemiker. IR Spektrometer sind seit den 1940er Jahren erhältlich. Damals arbeiteten die Geräte mit Prismen als dispersives Element. Mitte der 50er Jahre wurden Gitterspektrometer eingeführt. Der größte Fortschritt wurde durch die Einführung der Fourier Transform Spektrometer erzielt. Diese Gerätetypen besitzen ein Interferometer und wenden die eingeführte Methode der mathematischen Fourier Transformation an.

Die Infrarot Spektroskopie ist eine Technik, die auf der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung im IR Wellenlängenbereich und Molekülen basiert. Die Atome innerhalb von Molekülen nehmen Schwingungs- und Rotationsenergie auf. Ein Infrarot Spektrum wird erhalten, wenn Strahlung durch eine Probe geschickt und bestimmt wird, wieviel der eingehenden Strahlung bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert wird. Die Energie, bei der ein Absorptionspeak gemessen wird, entspricht der Schwingungsenergie einer chemischen Bindung in einem Molekül.

##### 4.1.1 Elektromagnetische Strahlung

Das elektromagnetische Spektrum kann in verschiedene Wellenlängenbereiche unterteilt werden: Radiowellen und Kurzwellen haben Wellenlängen größer als 0,1 m und Mikrowellen zwischen 30 cm und 500  $\mu\text{m}$  (Mikrometer). Der Infrarot Bereich wird

in das ferne (500-50  $\mu\text{m}$ ), mittlere (50-2,5  $\mu\text{m}$ ) und nahe Infrarot (2,5 – m 0,75  $\mu\text{m}$ ) aufgeteilt. Die sichtbare Region (VIS) liegt zwischen 800 und 400 nm (Nanometer) und das nahe und Vakuum Ultraviolett (UV) erstreckt sich von 400 bis 200 bzw. 100 nm. Die analytischen Methoden der Molekülspektroskopie basieren auf Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Lichtquanten mit unterschiedlichen Energien. Die Methoden werden nach dem spektralen Bereich benannt und bewirken verschiedene Effekte an den Molekülen. (Tabelle 3), die je nach Energieniveau Elektronenanregung, Molekülschwingung oder Molekülrotation hervorrufen.<sup>67,68</sup>

<b>Energieübertragung</b>	Molekül Rotation		Molekül-Schwingung			Elektronenanregung					
<b>Spektroskopische Methode</b>	Mikrowellen Absorption		Infrarot Spektroskopie			UV-VIS Spektroskopie					
<b>Spektralbereich</b>	Radiowellen	Mikrowellen	Infrarot (IR) fernes mittleres nahes			Sichtbar	UV	Röntgen			
<b>Wellenlänge [m]</b> $\lambda = \frac{c}{\nu}$	10	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-8}$	$10^{-9}$
		1 m			1 mm			1 $\mu\text{m}$			1 nm
<b>Frequenz [Hz]</b> $\nu = \frac{c}{\lambda}$	$10^7$	$10^9$	$10^{11}$	$10^{13}$	$10^{15}$	$10^{17}$					
<b>Wellenzahl [<math>\text{cm}^{-1}</math>]</b> $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$	$10^{-3}$	$10^{-1}$	10	$10^3$	$10^5$	$10^7$					

Tabelle 3: Elektromagnetische Strahlung.

Die Natur der verschiedenen Strahlungsfrequenzen wurde von Maxwell's klassischer Theorie beschrieben. Danach kann die Strahlung als zwei oszillierende, aufeinander senkrecht stehende, elektrische und magnetische Felder beschrieben werden können. Die beiden Felder sind in Phase und pflanzen sich in Form einer Sinuswelle fort (Abb. 17).

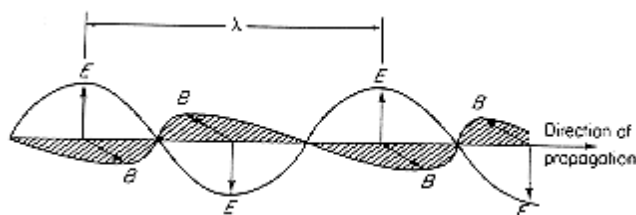


Abbildung 17: Eine elektromagnetische Welle. Die Feldvektoren sind als E (elektrisch) und B (magnetisch) dargestellt.<sup>69</sup>

Eine bedeutende Entdeckung war, dass sich alle Wellen im Vakuum mit der gleichen Geschwindigkeit, nämlich der Lichtgeschwindigkeit fortpflanzen. Sie beträgt  $c = 2,997925 \times 10^8$  m/s. Die Wellenlänge  $\lambda$  kann aus der folgenden Gleichung ermittelt werden.<sup>70,71</sup>

$$c = \lambda \nu \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1)$$

$c$  Lichtgeschwindigkeit

$\lambda$  Wellenlänge

$\nu$  Frequenz (Anzahl der Schwingungen pro Sekunde [ $s^{-1}$  oder Hz])

Die Einheit der Wellenzahl wird weitverbreitet in der Spektroskopie verwendet. Sie wird in  $cm^{-1}$  Ausgedrückt. Sie beschreibt die Anzahl der elektromagnetischen Wellen in einer Strecke von 1 cm:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

Die Einheit hat den Vorteil, dass sie linear mit der Energie ansteigt.

Arbeiten von Einstein, Planck und Bohr dass die Energie in Quanten aufgeteilt ist, wie die Planck'sche Gleichung beschreibt<sup>71</sup>:

$$E = h\nu \quad (3)$$

$h$  Planck'sche Konstante ( $h=6,626 \times 10^{-34}$  Js)

$\nu$  Frequenz

Prozesse die einen Wechsel im elektronischen Zustand von Molekülen oder Atomen beschreiben, einschließlich solche wie Induzierung von Molekülschwingung und Rotation durch IR Energie, können mit Termen von diskreten Energieniveaus  $E_0, E_1, E_2,$  etc., ausgedrückt werden (Abb. 18).

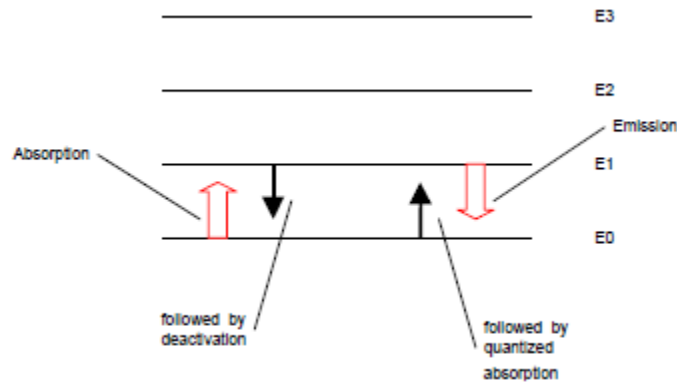


Abbildung 18: Diskrete Energieniveaus.

Jedes Atom oder Molekül existiert in einem dieser Energiezustände. Sind große Mengen von Molekülen vorhanden, so gibt es eine bestimmte Verteilung der verschiedenen Energiezustände. Sobald eines der Atome oder Moleküle mit Energie in Wechselwirkung tritt, wird ein Energie- oder Lichtquant entweder emittiert oder absorbiert. In jedem Fall muss dieses Energiequant einem definierten Energieunterschied  $E_1-E_0$ ,  $E_2-E_1$ , etc. entsprechen.

Insofern ist die Frequenz der Emission bzw. Absorption der Strahlung für einen Übergang z.B. zwischen  $E_0$  und  $E_1$  gegeben durch folgende Beziehung<sup>69</sup>:

$$\nu = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (4)$$

#### 4.1.2 Infrarotspektren

Die IR Strahlung besitzt genug Energie, um Übergänge in den Niveaus für Schwingungen und Rotationen im Molekül hervorzurufen. Die Energieniveaus liegen zwischen 160 und 2400 kJ/mol.<sup>72</sup> Eine Folge davon ist, dass IR Spektren definierte Eigenschaften zeigen, die charakteristisch für bestimmte Molekülschwingungen sind und zur Identifizierung herangezogen werden können. Unterschiedliche Moleküle absorbieren bei unterschiedlichen Wellenlängen. Keine zwei Spektren sind vollkommen identisch. Ein IR Spektrum enthält neben der qualitativen auch die quantitative Information für die Probe.

Die Atome im Molekül lassen sich als Kugeln darstellen, die mit Federn (=chemische Bindung) zusammengehalten werden. Im folgenden Kapitel wird dieser Sachverhalt

beschrieben. Bei einer Schwingung muss sich gleichzeitig das Dipolmoment ändern. Ansonsten ist die Schwingung nicht infrarotaktiv. Deshalb absorbieren gleichartige Diatome wie  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $Cl_2$  sowie Edelgase keine IR Energie.<sup>73</sup>

Wir verstehen die Wechselwirkung von IR Strahlung mit Molekülen in der Gasphase als Änderungen des Dipolmoments in Verbindung mit dem Auftreten von Schwingungen und Rotationen. Jedoch kann an dieser Stelle nicht auf Details der klassischen bzw. Quantentheorie der IR Spektroskopie eingegangen werden. Wir verweisen auf die entsprechende Literatur.<sup>70</sup>

#### 4.1.2.1 Normalschwingungen

Normalschwingungen sind bestimmte Bewegungen von Atomen bzw. Atomgruppen im Molekül. Sie werden als voneinander unabhängig betrachtet in dem Sinne, dass eine Schwingung selbst keine andere Normalschwingung im Molekül anregt.

Jedes Atom im Molekül kann Bewegungen in allen 3 Raumrichtungen durchführen. Ein System von  $N$  Massenpunkten hat also  $3N$  Freiheitsgrade. Jedoch führen 3 Bewegungen in der gleichen Richtung bei gleichzeitiger Verschiebung des Schwerpunktes nicht zu einer IR aktiven Schwingung. Drei andere Bewegungen führen nur zu einer Rotation um den Schwerpunkt des Moleküls. Bei linearen, zweiatomigen Moleküle (wie z.B.  $NO$ ) ist die Zahl der Freiheitsgrade  $3N-5 = 1$ .  $NO$  Es gibt hier 3 Freiheitsgrade der Translation und 2 Freiheitsgrade der Rotation, die nicht IR aktiv sind. Es ist nur eine Schwingung der beiden Atome mit einer Veränderung der Bindungslänge möglich.<sup>69</sup>

Bei mehratomigen Molekülen ist die Zahl der Freiheitsgrade größer. Jedes Atom im Molekül kann in allen 3 Raumrichtungen schwingen.

Bei 3-atomigen Molekülen wird zwischen linearen und gewinkelten Molekülen unterschieden. Bei linearen Molekülen (wie  $CO_2$ ) beträgt die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade  $3N-5 = 4$  und für nicht-lineare Moleküle (wie Wasser  $H_2O$ )  $3N-6 = 3$ . Sowohl  $CO_2$  als auch  $H_2O$  haben 3 Translationsfreiheitsgrade.

Wasser hat 3 Rotationsfreiheitsgrade, aber das lineare  $CO_2$  hat nur zwei davon, weil es keine Rotation um die Molekülachse gibt. Ein 3-atomiges, gewinkeltes Molekül wie  $H_2O$  erzeugt 3 Normalschwingungen, eine symmetrische Valenzschwingung, eine asymmetrische Valenzschwingung und eine Deformationsschwingung (Beugeschwingung mit Winkelveränderung).<sup>74</sup>

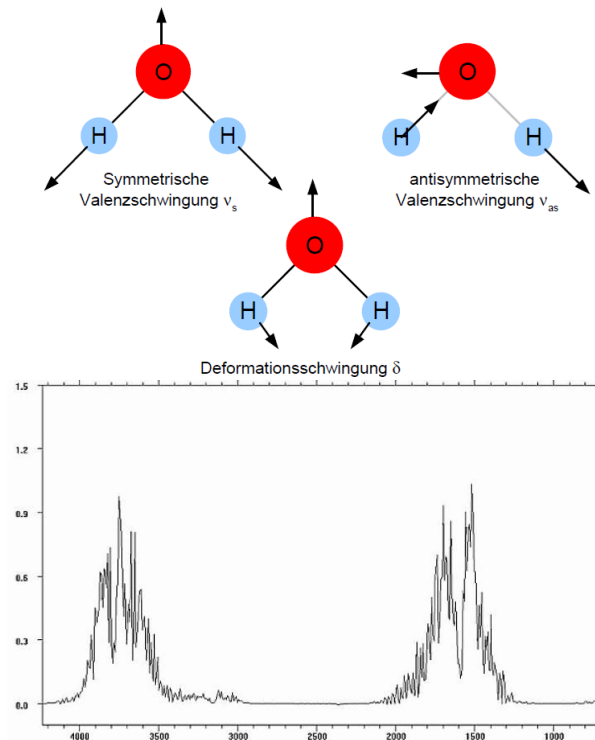


Abbildung 19: Schwingungen des Wassermoleküls

Abbildung 19 zeigt die 3 Valenzschwingungen des gewinkelten, 3-atomigen Wassermoleküls. Jede Schwingung hat ihre charakteristische Frequenz. Ein großes Molekül zeigt viele Schwingungen, die das ganze Molekül betreffen. Einige dieser Schwingungen können individuellen Bindungen oder funktionellen Gruppen zugeordnet werden. Lokalisierte Schwingungen können auch Streck-, Beuge-, Scheren-, Schaukel-, Torsions- oder Nickschwingungen sein.<sup>75</sup>

#### 4.1.3 Das IR-Spektrum

Das Infrarot Spektrum ist eine graphische Darstellung der Transmission der IR-Strahlung als Funktion der Wellenlänge. Meist wird jedoch gegen die Wellenzahl aufgetragen, die eine lineare x-Achsenkala erlaubt. Nach Stuart<sup>69</sup> zeigen die meisten kommerziellen Spektrometer das Spektrum mit abnehmender Wellenzahl von links nach rechts.

Das IR-Spektrum kann in drei Regionen eingeteilt werden, in das ferne IR ( $400\text{-}0\text{ cm}^{-1}$ ), das mittlere IR ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) und das nahe IR ( $14285\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ ). Die meisten Anwendungen finden im mittleren IR statt, jedoch liefern auch das ferne und das nahe IR in manchen Fällen nützliche Informationen. Manchmal wird die Skala zwischen  $4000$  und  $1800\text{ cm}^{-1}$  gestaucht und diejenige zwischen  $1800$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  gespreizt



dargestellt, um die interessanten Eigenschaften besser erkennen zu können (Jaarinen & Niiranen<sup>76</sup>).

Die Ordinatenskala kann entweder als Transmission oder Absorption (=Extinktion im dt. Sprachgebrauch) dargestellt werden. Das Transmissionsspektrum zeigt die Lichtdurchlässigkeit durch das Gas als Funktion der Wellenlänge (Wellenzahl). Die Transmission  $T$  für jede Wellenlänge ist die Intensität der IR-Strahlung die aus der Messzelle durchgegangen ist, geteilt durch die Intensität der IR-Strahlung, die in die Zelle eintritt. Wird keine Energie bei einer bestimmten Wellenlänge absorbiert, so ist der Wert für  $T = 1$  (bzw. 100 % ist durchgegangen).

Ist die Eingangsintensität  $I_0$  und die Ausgangsintensität  $I$ , so kann die Transmission wie folgt ausgedrückt werden:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

- T      Transmission
- $I_0$     Eingangsintensität (vor der Probe)
- I      Ausgangsintensität (nach der Probe)

Daneben kann die Absorption der IR-Strahlung dargestellt werden. Die Absorption  $A$  ist der dekadische Logarithmus der reziproken Transmission<sup>77</sup>:

$$A = \log_{10} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

- A      Absorption (Extinktion)
- T      Transmission

Der Vorteil der Absorptionsskala liegt darin, dass die Absorption direkt proportional der optischen Weglänge der Messzelle und der Konzentration ist. Die beiden nachfolgenden Abbildungen zeigen die unterschiedliche Darstellungsweise von Transmission und Absorptionsspektren.

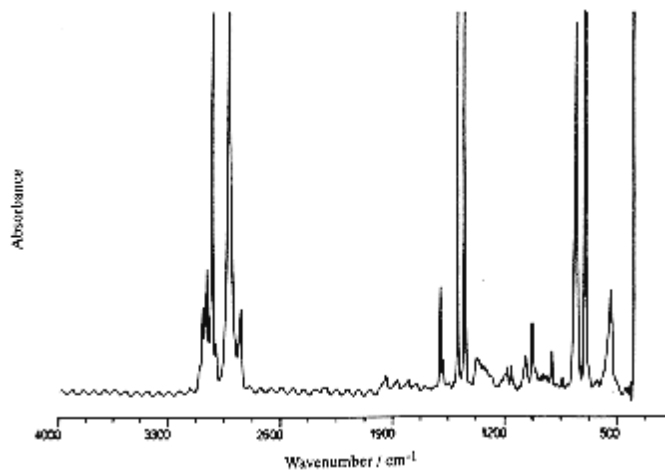


Abbildung 20: Absorptionsspektrum von Polystyrol.<sup>69</sup>

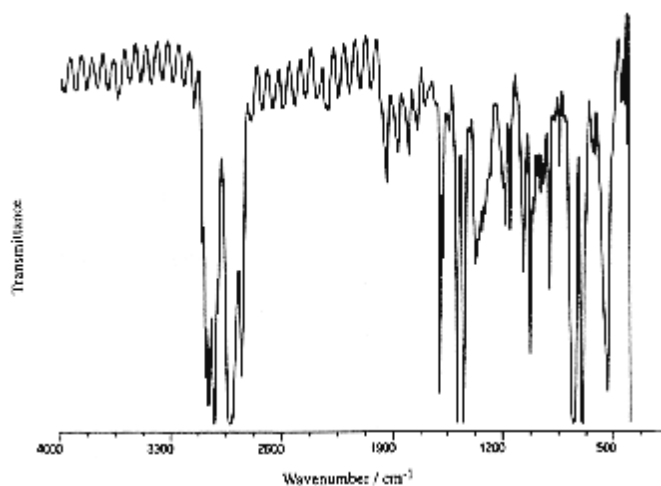


Abbildung 21: Transmissionsspektrum von Polystyrol.<sup>69</sup>

#### 4.1.4 Interpretation von IR-Spektren

Die Interpretation von Spektren wird dadurch vereinfacht, dass gewisse Absorptionsbanden, die als den Gruppenfrequenzen bezeichnet werden, bestimmten Teilen im Molekül zugeordnet werden können. Der Bereich des mittleren Infrarots wird in 4 Bereiche je nach Typ der Gruppenfrequenz aufgeteilt.<sup>78</sup> Eine detaillierte Tafel mit Gruppenfrequenzen befindet sich in Anhang.<sup>79</sup>

##### 4.1.4.1 Bereich der X-H Streckschwingungen ( $4000\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$ )

Alle Grundschwingungen im Bereich zwischen  $4000$  und  $2500\text{ cm}^{-1}$  können X-H Streckschwingungen zugeordnet werden. (X = beliebiges Atom). Die O-H Streckschwingung erzeugt eine breite Bande im Bereich von  $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  und die N-H Streckschwingung meist im Bereich zwischen  $3400$  und  $3300\text{ cm}^{-1}$ .<sup>78</sup>

Letztere ist weniger breit als die erstere und kann so unterschieden werden. Moleküle mit  $\text{-NH}_2$ - Gruppen zeigen eine Doublettstruktur, während sekundäre Amine eine scharfe Bande zeigen. Die C-H Streckschwingung aliphatischer Kohlenwasserstoffe zeigt sich im Bereich  $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ . Sie sind leicht verbreitert und von mittlerer Intensität. Gehört die C-H Gruppe einer Doppelbindung oder einem aromatischen System an, so liegt die Streckfrequenz höher bei  $3100\text{ - }3000\text{ cm}^{-1}$ . Somit lassen sich aliphatische von anderen Schwingungen unterscheiden.<sup>78</sup>

Deuterierte Moleküle zeigen die C-D Streckschwingung um einen Faktor 0,73 niedriger als die C-H Schwingung.<sup>78</sup> Die Masse von Deuterium ist größer als diejenige von Wasserstoff. S-H Streckschwingungen sind meist sehr schwach und manchmal gar nicht zu sehen.

#### **4.1.4.2 Bereich der 3-fach Bindungen ( $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ )**

Die Absorption der Streckschwingung von 3-fach Bindungen liegt aufgrund großer Bindungsstärken im Bereich von  $2500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{C}\equiv\text{C}$  Bindung absorbiert bei  $2300\text{-}2050\text{ cm}^{-1}$  und die Nitrilgruppe  $\text{C}\equiv\text{N}$  bei  $2300\text{ - }2200\text{ cm}^{-1}$ .<sup>78</sup>  $\text{C}\equiv\text{C}$  Signale sind meist schwach und  $\text{C}\equiv\text{N}$  von mittlerer Intensität. X-H Streckschwingungen liegen ebenfalls im Bereich von  $2400\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$ , wenn X ein Atom mit großer Masse wie P, Si oder Br ist.

#### **4.1.4.3 Bereich der Doppelbindungen ( $2000\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ )**

Die Hauptbanden in diesem Bereich sind Streckschwingungen von  $\text{C}=\text{C}$  und  $\text{C}=\text{O}$  Bindungen. Die Carbonylbande kann sehr einfach im IR-Spektrum erkannt werden.<sup>69</sup> Sie ist meistens die intensivste Bande. Je nach Typ liegt sie bei  $1830\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ . Metallcarbonyle wie z.B.  $\text{Ni}(\text{CO})$  absorbieren dagegen im Bereich oberhalb  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{C}=\text{C}$  Streckschwingung ist schwächer und liegt um  $1650\text{ cm}^{-1}$ . Oft tritt sie aufgrund von Symmetrie oder Dipolmoment gar nicht auf. Die intensivere  $\text{C}=\text{N}$  Streckschwingung liegt ebenfalls in diesem Bereich. Die intensive  $\text{N}=\text{H}$  Beugeschwingung von Aminen liegt bei  $1600\text{ - }1500\text{ cm}^{-1}$ . Es ist empfehlenswert die N-H Streckschwingung oberhalb  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu überprüfen, um Verwechslungen auszuschließen.<sup>78</sup>

#### 4.1.5 *“Fingerprint” Bereich (1500-400 cm<sup>-1</sup>)*

Der Bereich zwischen 1500 und 400 cm<sup>-1</sup> wird als Fingerprintbereich (Fingerabdruck) bezeichnet, weil auch ähnliche Moleküle hier oft Unterschiede im Spektrum aufweisen. Viele Schwingungen verhalten sich nicht ideal und können um mehrere 100 Wellenzahlen verschoben sein. Nach Stuart<sup>69</sup> trifft dies auf die meisten Beuge- und Gerüstschwingungen im Bereich 1500-650 cm<sup>-1</sup> zu. Dies wird auf elektronische Effekte im Molekül zurückgeführt. Ein Spektrum eines Moleküls kann mehrere hundert Absorptionsbanden enthalten. Jedoch braucht man zur Identifizierung nur einen kleinen Teil davon zu erklären.

Die meisten Einfachbindungen absorbieren bei ähnlichen Wellenlängen. Deshalb treten oft Kopplungen auf. Die Kopplung mit elektromagnetischer Strahlung tritt auf, wenn ein schwingendes Molekül ein oszillierendes Dipolmoment erzeugt, welches mit dem elektrischen Feld der Strahlung wechselwirkt.<sup>80</sup> Das beobachtete Muster hängt von Molekülskelett ab und die Banden werden durch Schwingungen von Teilen des Skeletts erzeugt. C-C Streckschwingungen können z.B. auch mit C-H Beugeschwingungen koppeln.<sup>78</sup>

Die C-O Streckschwingung ist meist hilfreich bei der Identifizierung. Die Frequenz variiert zwischen 1400 und 1000 cm<sup>-1</sup>. Falls in diesem Bereich keine intensive Bande zu sehen ist, ist meist auch keine C-O Bindung im Molekül vorhanden.

Aromatische Ringe zeigen meist zwei relativ scharfe Banden bei 1600 und 1500 cm<sup>-1</sup>. Aromatische Ringsysteme und Alkane zeigen hier ebenfalls charakteristische Banden.

## 4.2 Besonderheiten für die Infrarotspektroskopie bei Übergangsmetall-Cyanid-Komplexen

Die Schwingungsspektren von Cyano Komplexen wurden intensiv untersucht und diese sind bei Sharp<sup>81</sup>, Griffith<sup>82</sup> und Rigo und Turco<sup>83</sup> nachzulesen. Hier soll nur Zusammenfassend auf die CN Streckschwingsbanden eingegangen werden, wie in Nakamoto genauer nachzulesen ist.<sup>84</sup>

Cyano Komplexe können leicht an ihren scharfen Banden erkannt werden, die bei 2200-2000  $\text{cm}^{-1}$  liegen. Die  $\nu(\text{CN})$  von freiem  $\text{CN}^-$  in wässriger Lösung liegt bei 2080  $\text{cm}^{-1}$ . Unter der Koordination an ein Metall verschiebt sich  $\nu(\text{CN})$  zu höheren Frequenzen, wie in Tabelle 1 gezeigt. Das  $\text{CN}^-$  Ion reagiert wie ein  $\sigma$ -Donor indem es Elektronen an das Metall abgibt, aber genauso als  $\pi$ -Acceptor in dem es Elektronen vom Metall aufnimmt. Die Funktion als  $\sigma$ -Donor führt zu Erhöhung von  $\nu(\text{CN})$  solange Elektronen vom 5  $\sigma$  Orbital abgezogen werden können, welches schwach antibindend ist. Die  $\pi$ -Rückbindung führt unterdessen zu einer Erniedrigung von  $\nu(\text{CN})$ , weil die Elektronen in das Antibindende 2p  $\pi^*$  Orbital gelangen. Im Ganzen ist  $\text{CN}^-$  ein besserer  $\sigma$ -Donor und ein schwächerer  $\pi$ -Acceptor als CO. Dadurch ist  $\nu(\text{CN})$  von Komplexen im Allgemeinen höher als die Werte von freiem  $\text{CN}^-$ , während das Gegenteilige für CO Komplexe gilt.

In Übereinstimmung von El-Sayed und Sheline<sup>85</sup>, die  $\nu(\text{CN})$  von Cyano-Komplexen wird bestimmt von (1) der Elektronegativität, (2) der Oxidationsstufe und (3) der Koordinationszahl des Metalls.

Verbindung	Symmetrie	$\nu(\text{CN})$	Ref.
$\text{Ti}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	$D_{\infty h}$	$2164\Sigma_g^+$ , $2141\Sigma_u^+$	86
$\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$	$D_{\infty h}$	$2146\Sigma_g^+$ , $2140\Sigma_u^+$	87
$\text{K}_2[\text{Ni}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_4]$	$D_{4h}$	2144( $A_{1g}$ ), 2135( $B_{1g}$ ), 2124( $E_u$ )	88
$\text{K}_2[\text{Pd}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_4]$	$D_{4h}$	2160( $A_{1g}$ ), 2146( $B_{1g}$ ), 2136( $E_u$ )	88
$\text{K}_2[\text{Pt}(^{12}\text{C}^{14}\text{N})_4]$	$D_{4h}$	2168( $A_{1g}$ ), 2149( $B_{1g}$ ), 2133( $E_u$ )	88
$\text{Na}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$	$D_{4v}$	2130( $A_1$ ), 2117( $B_1$ ), 2106( $E$ ), 2090( $A_1$ )	89
$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_5]$	$D_{4v}$	2115( $A_1$ ), 2110( $B_1$ ), 2096( $E$ ), 2080( $A_1$ )	89
$\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	$O_h$	2129( $A_{1g}$ ), 2129( $E_g$ ), 2112( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	$O_h$	2082( $A_{1g}$ ), 2066( $E_g$ ), 2060( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$O_h$	2135( $A_{1g}$ ), 2130( $E_g$ ), 2118( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$O_h$	2098( $A_{1g}$ ), 2062( $E_g$ ), 2044( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	$O_h$	2150( $A_{1g}$ ), 2137( $E_g$ ), 2129( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$O_h$	2111( $A_{1g}$ ), 2071( $E_g$ ), 2048( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6]$	$O_h$	2166( $A_{1g}$ ), 2147( $E_g$ ), 2133( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$	$O_h$	2185( $F_{1u}$ )	91
$\text{K}_4[\text{Os}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$O_h$	2109( $A_{1g}$ ), 2062( $E_g$ ), 2036( $F_{1u}$ )	90
$\text{K}_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$	$O_h$	2167( $A_{1g}$ ), 2143( $E_g$ ), 2130( $F_{1u}$ )	90

Tabelle 4:  $\text{C}\equiv\text{N}$  Streckschwingungsfrequenzen von Cyanokomplexen ( $\text{cm}^{-1}$ )

Der Effekt der Elektronegativität kann in folgendem Vergleich nachvollzogen werden:  
Die Angaben der Elektronegativität (EN) sind in der Einheit [Pauling].

$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	EN(Ni)		$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$	EN(Pd)		$[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$	EN(Pt)
$2128 \text{ cm}^{-1}$	1,91	<	$2143 \text{ cm}^{-1}$	2,20	<	$2150 \text{ cm}^{-1}$	2,28

Tabelle 5: Vergleich EN mit Lage der CN Schwingungsbande

Die schwächste  $\sigma$ -Donorbindung liegt beim Ni(II) vor, da es auch die niedrigste Elektro-negativität besitzt und auch  $\nu(\text{CN})$  wird als die Schwächste erwartet.

Der Einfluss der Oxidationsstufe wird in der folgenden Tabelle aufgezeigt<sup>92</sup>:

$[\text{V}(\text{CN})_6]^{5-}$		$[\text{V}(\text{CN})_6]^{4-}$		$[\text{V}(\text{CN})_6]^{3-}$
$1910 \text{ cm}^{-1}$	<	$2065 \text{ cm}^{-1}$	<	$2077 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 6 : Vergleich Oxidationszahl mit Lage der CN Schwingungsbande

Je höher die Oxidationsstufe ist, desto stärker ist die  $\sigma$ -Bindung und desto höher ist  $\nu(\text{CN})$ .

Der Effekt der Koordinationszahl wird in folgender Abstufung klar<sup>93-95</sup>:

$[\text{Ag}(\text{CN})_4]^{3-}$		$[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$		$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
$2092 \text{ cm}^{-1}$	<	$2105 \text{ cm}^{-1}$	<	$2135 \text{ cm}^{-1}$

Tabelle 7 : Vergleich der Koordinationszahl mit Lage der CN Schwingungsbande

Hier bewirkt der Anstieg in der Koordinationszahl eine Verminderung der positiven Ladung des Metalls, was eine Schwächung der  $\sigma$ -Bindung und somit auch eine Abnahme von  $\nu(\text{CN})$  zur Folge hat. Zusätzlich zu den  $\nu(\text{CN})$ -Banden sind in den IR-Spektren der Cyanokomplexe im Allgemeinen noch  $\nu(\text{MC})$ ,  $\delta(\text{MCN})$  und  $\delta(\text{MCM})$ -Banden in den Bereichen niedriger Frequenzen, z.B.  $600\text{-}350$ ,  $500\text{-}350$  und  $130\text{-}60 \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Ausbildung von Brücken des  $\text{M-C}\equiv\text{N-M}'$ -Typs wird  $\nu(\text{CN})$  zu höheren und  $\nu(\text{MC})$  zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Dieser Trend ist besonders für  $\nu(\text{CN})$  zu erwarten, da die entgegengesetzte Entwicklung bei Komplexen mit verbrückenden CO- und Halogen-Liganden beobachtet worden ist. Shriver<sup>96,97</sup> zeigte, dass sich  $\nu(\text{CN})$  von  $2130 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$  zu  $2250 \text{ cm}^{-1}$  in  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]\cdot\text{BF}_3$  verschob, weil sich eine Brücke nach  $\text{Ni-C}\equiv\text{N-B}$  ausbildete.

Ion	Frequenz (cm <sup>-1</sup> )	Referenz
Freies [CN] <sup>-</sup>	2080±1	93
[Ag(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	2136±1	93
[Ag(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	2105±1	93
[Ag(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	2092±1	93
[Cu(CN) <sub>2</sub> ]	2125±3	94
[Cu(CN) <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>	2094±1	94
[Cu(CN) <sub>4</sub> ] <sup>3-</sup>	2076±1	94
[Zn(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2149	95
[Cd(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2140	95
Hg(CN) <sub>2</sub>	2194	95
[Hg(CN) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	2161	95
[Hg(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2143	95
[Ni(CN) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	2124±1	98
[Ni(CN) <sub>5</sub> ] <sup>3-</sup>	2102±2	98

Tabelle 8: Frequenzen von Cyano Komplexen in wässriger Lösung



### 4.3 Mößbauer Spektroskopie<sup>99</sup>

Grundlage der Mößbauer Spektroskopie ist der Mößbauer-Effekt, der am  $^{191}\text{Ir}$  im Jahre 1958 von dem deutschen Physiker Rudolf Mößbauer entdeckt wurde. Es handelt sich hierbei um ein Resonanzphänomen, genauer um die rückstoßfreie Kernabsorption von  $\gamma$ -Strahlen. Mößbauer erhielt für diese bahnbrechende Entdeckung 1961 den Nobelpreis für Physik.

Abbildung 22 zeigt, dass eine ganze Reihe von Elementen Isotope besitzen, die für die Mößbauer Spektroskopie geeignet sind. Praktische Relevanz für die Festkörperchemie haben allerdings nur wenige. Die betreffenden Isotope sind:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  und  $^{151}\text{Eu}$ .

1																	18																												
H	2											13	14	15	16	17	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
${}_1\text{K}^1$	${}_1\text{Ca}^1$	Sc	Ti	V	Cr	Mn	${}_1\text{Fe}^2$	Co	${}_1\text{Ni}^1$	Cu	${}_1\text{Zn}^1$	Ga	${}_1\text{Ge}^2$	As	Se	Br	${}_1\text{Kr}^1$																												
Rb	Sr	Y	Zr	Mb	Mo	${}_1\text{Tc}^1$	${}_2\text{Ru}^2$	Rh	Pd	Ag	Cd	In	${}_2\text{Sn}^2$	${}_1\text{Sb}^1$	${}_1\text{Te}^1$	${}_2\text{I}^2$	${}_2\text{Xe}^2$																												
${}_1\text{Cs}^1$	${}_1\text{Ba}^1$	${}_1\text{La}^1$	${}_4\text{Hf}^4$	${}_1\text{Ta}^2$	${}_4\text{W}^7$	${}_1\text{Re}^1$	${}_4\text{Os}^6$	${}_2\text{Ir}^4$	${}_1\text{Pt}^2$	${}_1\text{Au}^1$	${}_2\text{Hg}^2$	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Uun	Uuu	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo																												
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce</td> <td><math>{}_1\text{Pr}^1</math></td> <td><math>{}_1\text{Nd}^2</math></td> <td><math>{}_2\text{Pm}^2</math></td> <td><math>{}_6\text{Sm}^6</math></td> <td><math>{}_2\text{Eu}^4</math></td> <td><math>{}_6\text{Gd}^9</math></td> <td><math>{}_1\text{Tb}^1</math></td> <td><math>{}_4\text{Dy}^6</math></td> <td><math>{}_1\text{Ho}^1</math></td> <td><math>{}_5\text{Er}^5</math></td> <td><math>{}_1\text{Tm}^1</math></td> <td><math>{}_5\text{Yb}^6</math></td> <td><math>{}_1\text{Lu}^1</math></td> </tr> <tr> <td><math>{}_1\text{Th}^1</math></td> <td><math>{}_1\text{Pa}^1</math></td> <td><math>{}_3\text{U}^3</math></td> <td><math>{}_1\text{Np}^1</math></td> <td><math>{}_1\text{Pu}^1</math></td> <td><math>{}_1\text{Am}^1</math></td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	${}_1\text{Pr}^1$	${}_1\text{Nd}^2$	${}_2\text{Pm}^2$	${}_6\text{Sm}^6$	${}_2\text{Eu}^4$	${}_6\text{Gd}^9$	${}_1\text{Tb}^1$	${}_4\text{Dy}^6$	${}_1\text{Ho}^1$	${}_5\text{Er}^5$	${}_1\text{Tm}^1$	${}_5\text{Yb}^6$	${}_1\text{Lu}^1$	${}_1\text{Th}^1$	${}_1\text{Pa}^1$	${}_3\text{U}^3$	${}_1\text{Np}^1$	${}_1\text{Pu}^1$	${}_1\text{Am}^1$	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	${}_1\text{Pr}^1$	${}_1\text{Nd}^2$	${}_2\text{Pm}^2$	${}_6\text{Sm}^6$	${}_2\text{Eu}^4$	${}_6\text{Gd}^9$	${}_1\text{Tb}^1$	${}_4\text{Dy}^6$	${}_1\text{Ho}^1$	${}_5\text{Er}^5$	${}_1\text{Tm}^1$	${}_5\text{Yb}^6$	${}_1\text{Lu}^1$																																
${}_1\text{Th}^1$	${}_1\text{Pa}^1$	${}_3\text{U}^3$	${}_1\text{Np}^1$	${}_1\text{Pu}^1$	${}_1\text{Am}^1$	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

${}_i\text{Fe}^{\ddot{u}}$  i: Zahl der Isotope mit Mößbauereffekt,     $\ddot{u}$ : Zahl der beobachteten Übergänge.

Abbildung 22: Periodensystem der Elemente, Mößbaueraktive Kerne sind farbig hinterlegt

#### $\gamma$ -Kernresonanzabsorption Prinzip

Trifft die von einem Kern emittierte  $\gamma$ -Strahlung auf einen anderen Kern desselben Isotops, erfolgt eine Absorption der Strahlung nur, wenn ihre Energie  $E_0 = E_a - E_g$  der Anregungsenergie des absorbierenden Kerns entspricht. In der Mößbauer Spektroskopie wird die Gesamtheit der Sender-Atomkerne, d.h.  $\gamma$ -Quanten emittierende Atomkerne, als Mößbauer-Quelle und die Gesamtheit der Empfänger-Atomkerne, d.h.  $\gamma$ -Quanten absorbierende Atomkerne, als Mößbauer-Absorber bezeichnet. Die Wahrscheinlichkeit für Emission bzw. Absorption eines  $\gamma$ -Quants ist eine Funktion der Energie. Die

Intensitätsverteilung  $I(E)$ , d.h. der Verlauf der Spektrallinien, mit Maximum bei  $E_0$  und Halbwertsbreite  $\Gamma$  wird mathematisch durch eine Lorentz-Kurve beschrieben:

$$I(E) \propto \frac{(\Gamma/2\pi)}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2\pi)^2} \quad (7)$$

Die Halbwertsbreite  $\Gamma$  ist über die Heisenbergsche Energie-Zeit-Unschärferelation mit der Lebensdauer  $\tau$  des angeregten Kernzustands verknüpft:  $\tau \cdot \Gamma = \hbar$ .

Kernresonanzabsorption kann nur bei hinreichender Überlappung von Emissions- und Absorptionslinie beobachtet werden. Hierzu ist eine vollständige Ausschaltung von Rückstoßeffekten notwendig.

#### 4.3.1 Der Rückstoßeffekt

Bei Emission bzw. Absorption von  $\gamma$ -Strahlung in der Gasphase oder in Lösung, d.h. frei bewegliche Atome oder Moleküle, tritt aus Gründen der Impulsübertragung ein

Rückstoß mit der Rückstoßenergie  $E_R = \frac{p^2}{2m} = \frac{E_0^2}{2mc^2}$  auf.

Infolgedessen treten nun Emissions- und Absorptionslinie nicht an der Stelle  $E_0$  auf, sondern werden jeweils um den Betrag  $E_R$  verschoben. Die Emissionslinie nach kleineren, die Absorptionslinie nach größeren Energiewerten. Beispielsweise ergibt sich für die 14,4 keV- $\gamma$ -Strahlung von  $^{57}\text{Fe}$  mit  $\tau=141$  ns für die natürliche Linienbreite ein Wert von  $\Gamma=4,7 \cdot 10^{-9}$  eV und für die Rückstoßenergie ein Wert von  $E_R=1,95 \cdot 10^{-3}$  keV. Da der Wert für die Rückstoßenergie den Wert der natürlichen Linienbreite  $\Gamma$  um mehrere Größenordnungen übertrifft, ist die Resonanzbedingung nicht erfüllt und es erfolgt keine Überlappung von Emissions- und Absorptionslinie. Eine Beobachtung von  $\gamma$ -Kernresonanzabsorption in Gasen und in flüssiger Phase ist somit nahezu ausgeschlossen.

Im Festkörper liegen nun andere Verhältnisse vor. Der Rückstoß kann hier vom gesamten Kristall aufgenommen werden, so dass die übertragene Rückstoßenergie  $E_R$  zum Teil als Translationsenergie und zum Teil als zusätzliche innere Energie in Erscheinung tritt. Somit sind in einem Kristall Kernübergänge ohne gleichzeitige

Änderung des Gitterschwingungszustandes möglich. Die Translationsenergie ist aufgrund der enorm großen Masse des Kristalls verschwindend klein (sehr viel kleiner als die natürliche Linienbreite  $\Gamma$ ), so dass Kernübergänge mit absolut rückstoßfreier Emission bzw. Absorption von  $\gamma$ -Quanten eintreten können. Daraus resultiert eine mehr oder weniger starke Überlappung von Emissions- und Absorptionslinie.

Die Wahrscheinlichkeit  $f$  für den rückstoßfreien Anteil der  $\gamma$ -Quanten wird als Lamb-Mößbauer-Faktor bzw. auch als Debye-Waller-Faktor bezeichnet. Unter Anwendung des Debye-Modells für Festkörper ergibt sich folgende Beziehung:

$$f = \exp \left[ \frac{-6E_R}{k\theta_D} \left\{ \frac{1}{4} + \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right\} \right] \quad (8)$$

mit  $\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$  Debye-Temperatur

Die Debye-Temperatur  $\theta_D$  ist ein Maß für die Bindungsfestigkeit eines Kristalls. Somit lässt sich aus Gleichung (8) ableiten, dass  $f$  umso größer wird, je niedriger die Temperatur  $T$  und je höher die Debye-Temperatur  $\theta_D$  ist.

Die allgemeine Beziehung für  $f$  lautet:

$$f = \exp \left[ -k^2 \langle x^2 \rangle \right] \quad (9)$$

mit  $k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{E_\gamma}{\hbar c}$  Wellenzahl des  $\gamma$ -Quants

$\langle x^2 \rangle$  mittleres Auslenkungsquadrat des Mößbauer-Atoms aus seiner Gleichgewichtslage in Richtung  $\mathbf{k}$

Aus Gleichung (9) lässt sich nun weiterhin ableiten, dass aufgrund der exponentiellen Abnahme von  $f$  mit  $k^2$ , d.h. mit  $E_\gamma^2$  für die Beobachtung des Mößbauer-Effekts eine obere Grenze für die Energie des  $\gamma$ -Quants gesetzt ist. Mößbauer Spektroskopie ist somit bei  $\gamma$ -Energien über ca. 180 keV praktisch nicht mehr möglich.

### 4.3.2 Experimenteller Aufbau<sup>100</sup>

Die experimentelle Anordnung zur Beobachtung des Mößbauer-Effekts besteht im Wesentlichen aus einer Quelle, einem Absorber und einem Detektor für  $\gamma$ -Strahlung. Die angeregten Mößbauer-Kerne entstehen in der Quelle durch radioaktiven Zerfall eines Ausgangsnuklids. Die Quelle wird unter Ausnutzung des Doppler-Effekts relativ zum Absorber bewegt, wodurch es möglich ist, die Resonanzen kontrolliert abzutasten, d.h. die Resonanzlinie aufzusuchen. Die entsprechende Auftragung der relativen Transmission als Funktion der Relativgeschwindigkeit zwischen Quelle und Absorber nennt man „Mößbauer-Spektrum“.

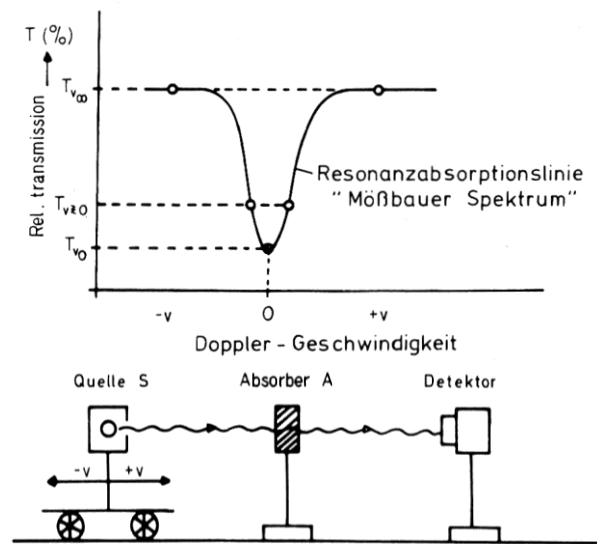


Abbildung 23: Mößbauer Versuchsaufbau.

Für Routineuntersuchungen wäre nun jedoch das schrittweise Abtasten der Resonanzlinien durch stufenweise Veränderung der Relativgeschwindigkeit zu umständlich und zeitraubend. Aus diesem Grund benutzt man Apparaturen, bei denen die Relativgeschwindigkeiten innerhalb eines gewissen Bereichs kontinuierlich und in periodischer Folge variiert werden und gleichzeitig die zu den Momentangeschwindigkeiten gehörigen Zählraten (bzw. relative Transmissionen) registriert werden. Da im Verlauf einer Periode jede Momentangeschwindigkeit zweimal auftritt, wird auch das Mößbauer-Spektrum zweimal, und zwar spiegelbildlich symmetrisch zueinander registriert.

### 4.3.3 Quelle für die Mößbauer Spektroskopie

Die Quelle enthält ein radioaktives Nuklid, das bei seinem Zerfall die interessierende  $\gamma$ -Strahlung aussendet. Im Falle der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektroskopie ist  $^{57}\text{Co}$  das Mutternuklid, das mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen und einer Effizienz von 99,84% durch K-Einfang (EC = electron capture) ein höheres angeregtes Kernniveau ( $I=5/2$ ) des  $^{57}\text{Fe}$  populiert. Als K-Einfang bezeichnet man den Einfang eines Elektrons aus der K-Schale, wobei eine Lücke in der Schale entsteht. Wird diese Lücke durch äußere Elektronen aufgefüllt, werden Röntgenstrahlen emittiert. Mit dem eingefangenen Elektron wird ein Kern-Proton in ein Neutron umgewandelt, wodurch die Ordnungszahl um 1 verringert wird, während die Massenzahl unverändert bleibt. Das so erreichte höher angeregte Kernniveau des  $^{57}\text{Fe}$  zerfällt mit 85%iger Wahrscheinlichkeit in den 14,4 keV-Kernzustand ( $I=3/2$ ) und zu 15% in den Grundzustand ( $I=1/2$ ) des  $^{57}\text{Fe}$ . Die beim Zerfall des 14,4 keV-Niveaus (Halbwertszeit  $\tau=10^{-7}\text{s}$ ) emittierten  $\gamma$ -Quanten durchstrahlen den Absorber, der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne enthält. Die Häufigkeit des  $^{57}\text{Fe}$  in natürlich vorkommendem Eisen beträgt 2,14% und ist somit für ein Mößbauer-Experiment in der Regel völlig ausreichend.

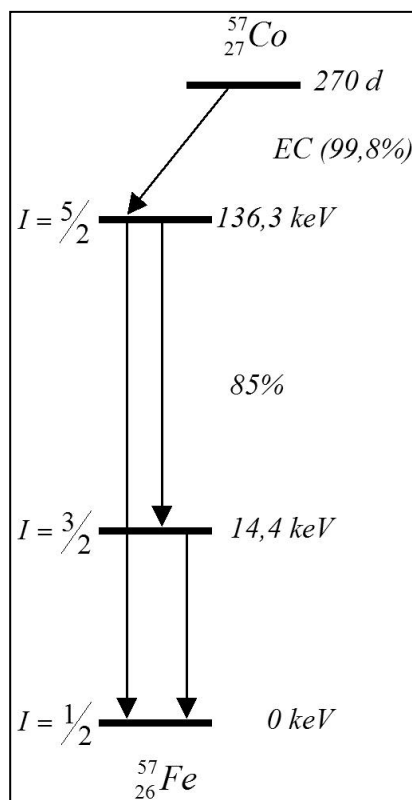


Abbildung 24: Zerfallsschema von  $^{57}\text{Co}$

#### 4.3.4 Wichtige Parameter

Da man es im realen Experiment nie mit ungestörten Übergängen zu tun hat, müssen Wechselwirkungen zwischen den Atomkernen und elektrischen bzw. magnetischen Feldern am Kernort berücksichtigt werden. Diese Hyperfeinwechselwirkungen verursachen eine teilweise oder vollständige Aufhebung der Entartung und/oder eine energetische Verschiebung der Kernniveaus. Die Stärke und Art der Wechselwirkungen können im Mößbauer-Spektrum anhand von drei Parametern beschreiben werden, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

##### 4.3.4.1 Isomerieverschiebung $\delta$

Als Isomerieverschiebung  $\delta$  wird in einem Mößbauer-Spektrum der Abstand der Resonanzlinie bzw. der Schwerpunkt eines Multipletts von der Relativgeschwindigkeit  $v=0$ , die durch die Emission der Quelle gegeben ist, bezeichnet. Die Angabe der Isomerieverschiebung erfolgt in der Einheit  $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$  und immer relativ zu einer Bezugssubstanz; z.B. ist  $\alpha$ -Eisen die Standardbezugssubstanz der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektroskopie. Die Isomerieverschiebung liefert neben der Quadrupolaufspaltung die wichtigsten Informationen für die Chemie.

Die Ursache für die Isomerieverschiebung  $\delta$  ist die elektrische Monopolwechselwirkung zwischen Atomkernen und Elektronen am Kernort (Coulombsche Wechselwirkung). Es kommt zu einer Änderung des Energiezustands des Kerns, die aufgrund der unterschiedlichen räumlichen Ausdehnung im Grundzustand und im angeregten Zustand verschieden ist. Dadurch tritt bei Kernübergängen nicht mehr  $E_0$ , sondern eine gegenüber  $E_0$  verschiedene Energie  $E_S$  oder  $E_A$  auf. Die Isomerieverschiebung ist definiert als

$$\delta = \Delta E(A) - \Delta E(S) = E_A - E_S \quad (10)$$

$$\text{mit } \Delta E(A) = E_A - E_0 = \text{const.} \cdot |\psi(0)|_A^2 \cdot (R_e^2 - R_g^2) \quad (11)$$

$$\Delta E(S) = E_S - E_0 = \text{const.} \cdot |\psi(0)|_S^2 \cdot (R_e^2 - R_g^2) \quad (12)$$

Hierbei bezeichnet  $|\psi(0)|^2$  die s-Elektronendichte am Kernort ( $r = 0$ ), die durch die Umgebung des Mößbauer-Kerns entscheidend beeinflusst wird. Eine Beeinflussung kann in chemischer Hinsicht durch die Besetzung von s-Elektronen (direkte

Beeinflussung) sowie durch abschirmende Effekte von p-, d- und f-Elektronen (indirekte Beeinflussung) erfolgen. In physikalischer Hinsicht kann es z.B. durch Druckunterschiede in Quelle und Absorber zu verschiedenen Elektronendichten, und damit zu verschiedenen Energiedifferenzen  $\Delta E(S)$  und  $\Delta E(A)$  kommen.

Aus (10) folgt nun mit (11) und (12)

$$\delta = \text{const.} \cdot \left\{ |\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_S^2 \right\} \cdot (R_e^2 - R_g^2) \quad (13)$$

$$\text{mit } \text{const.} = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \quad (Z = \text{Protonenzahl, } e = \text{Elementarladung}) \quad (14)$$

Der Kernfaktor  $(R_e^2 - R_g^2)$ , d.h. die Differenz der mittleren Kernradienquadrate im angeregten Zustand (e) und im Grundzustand (g), bleibt konstant, da es sich beim Quelle-Absorber-Paar um denselben Mößbauer-Kern handelt.

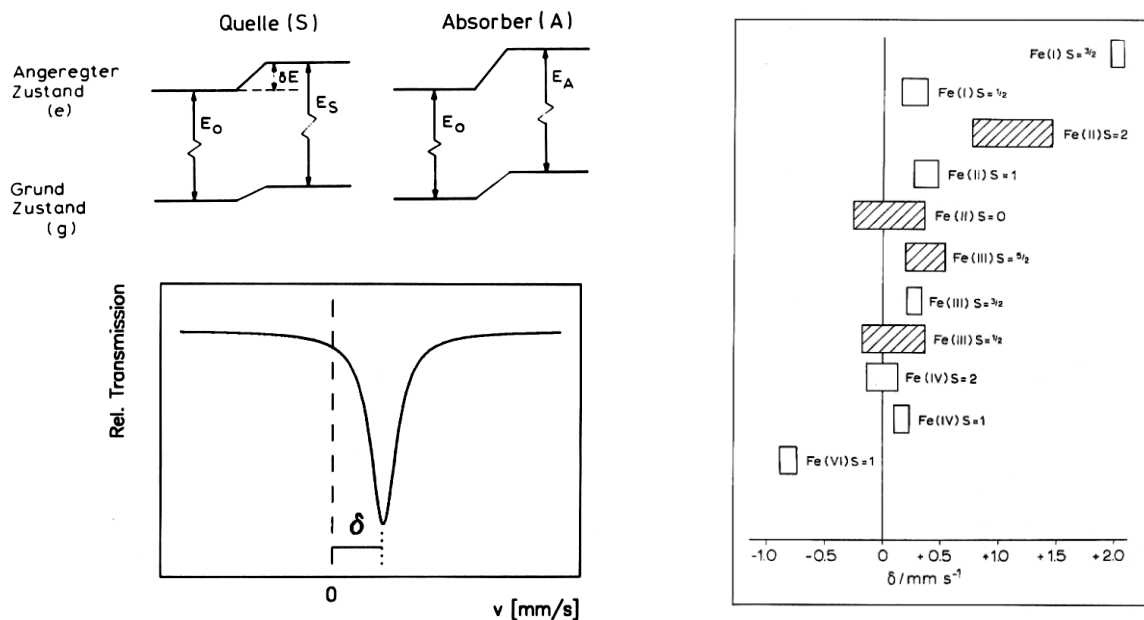


Abbildung 25: a) Isomerieverschiebung  $\delta$  und Wirkung auf das Mößbauer-Spektrum

b) Isomerieverschiebung  $\delta$  als Funktion des Oxidationszustandes verschiedener Eisenverbindungen

#### 4.3.4.2 Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q$

Weist der Mößbauer-Kern eine von der Kugelsymmetrie abweichende Ladungsverteilung auf und herrscht damit ein inhomogenes elektrisches Feld am Kernort, resultiert eine elektrische Quadrupol-Wechselwirkung. Sie existiert für alle

Kernniveaus mit Drehimpulsquantenzahlen  $I > \frac{1}{2}$ . Für solche Zustände ist die Kernladungsverteilung nicht kugelsymmetrisch, d.h. es existiert ein Kernquadrupolmoment.<sup>101</sup> Dieses Kernquadrupolmoment wechselwirkt mit elektrischen Feldgradienten, die durch von der Kugelsymmetrie abweichende *elektronische* Umgebungen des Kerns hervorgerufen werden. Für die Quadrupolwechselwirkungsenergie  $E_{QWW}$  gilt die Beziehung:

$$E_{QWW} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[ 3m^2 - I(I+1) \right] \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (15)$$

$$\text{mit } \eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (16)$$

Hierbei ist  $eQ$  das skalare Quadrupolmoment. Die Quadrupolwechselwirkungsenergie hängt also nur vom Quadrat der Orientierungsquantenzahl ab. Da beim Eisen nur der angeregte Zustand ( $I = 3/2$ ) ein Quadrupolmoment besitzt, ergeben sich mit der Auswahlregel  $\Delta m_I = 0$  oder  $\pm 1$  nur 2 Übergänge (Abb. 26).

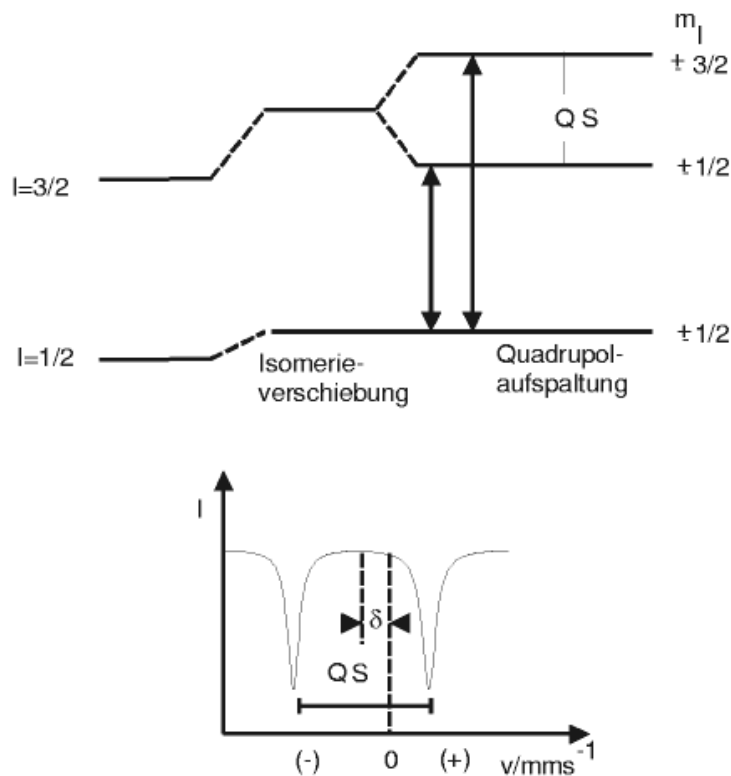


Abbildung 26: Quadrupolaufspaltung (QS) und Isomerieverschiebung am Beispiel des  $^{57}\text{Fe}$



Für  $^{57}\text{Fe}$  berechnet sich die Quadrupolaufspaltung nach Gl.17 zu:

$$QS = \frac{1}{2} eQV_{zz} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (17)$$

Diese wird durch den Hauptachsenwert  $V_{zz}$  des elektrischen Feldgradienten dominiert, welcher Informationen über die Symmetrie der elektronischen Ladungsumgebung liefert. Bei kubischer Symmetrie, wie z.B. ideal tetraederisch oder oktaedrischer Umgebung, ist  $V_{zz} = 0$  und damit  $QS = 0$ . Im Allgemeinen sind zwei Beiträge zu berücksichtigen:

$$V_{zz} = V_{zz} (\text{Gitter}) + V_{zz} (\text{Valenz}) \quad (18)$$

*Gitter- oder Ligandenbeitrag:*

Jede nichtkubische Anordnung der Liganden um das Mößbauerzentralatom oder chemisch verschiedene Liganden erzeugen ein inhomogenes elektrisches Feld am Kern. Dasselbe gilt für nichtkubisch angeordnete Punktladungen oder Defekte im Gitter.

*Valenzbeitrag:*

Dieser Beitrag wird durch eine nichtkubische Verteilung der Elektronen in den Valenzorbitalen des Mößbaueratoms selbst erzeugt. In einem oktaedrischen Ligandenfeld werden die 5-fach entarteten d-Orbitale in eine 2-fach entartete  $E_g$  ( $d_{z^2}$  und  $d_{x^2-y^2}$ ) und eine 3-fach entartete  $T_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$ ) Orbitalgruppe aufgespalten. Die zugehörige Elektronendichte hat kubische Symmetrie und liefert daher keinen Valenzbeitrag. Der Valenzbeitrag wird in  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  -low- oder -High Spin-Komplexen nur dann nicht verschwinden, wenn die oktaedrische Symmetrie gestört wird (Abb. 27). Der Effekt einer tetragonalen Störung (Streckung oder Kompression) hebt die elektronische Entartung der  $T_{2g}$  -Orbitale teilweise, die der  $E_g$ -Orbitale vollständig auf, entsprechend dem:

*Jahn-Teller-Theorem:*

*Jedes nichtlineare System, das sich in einem elektronisch entarteten Zustand befindet, ist instabil und wird versuchen, seine Symmetrie durch Verzerrung der Struktur zu erniedrigen. Dabei spaltet der entartete Zustand auf und die Gesamtenergie kann auf Grund von Besetzungsunterschieden gesenkt werden (Boltzmann-Verteilung).*

Bei  $\text{Fe}^{2+}$ -Low Spin- und  $\text{Fe}^{3+}$ -High Spin-Komplexen ist der elektronische Grundzustand nicht entartet und daher kann eine tetragonale Verzerrung keine Stabilisierung bringen ( $V_{zz}=0$ ). Hingegen führt eine tetragonale Dehnung des Oktaeders von  $\text{Fe}^{3+}$ -Low Spin-Komplexen zu einer Energieabsenkung der  $d_{xz}$ - und  $d_{yz}$ -Orbitale, während die Energie des  $d_{xy}$ -Orbitals angehoben wird. Es resultiert eine Stabilisierung bei unsymmetrischer Ladungsverteilung (in der  $xy$ -Ebene größer als in  $z$ -Richtung mit  $e_q \neq 0$ ).

Die Quadrupolaufspaltung (QS) hängt auch von den Bindungseigenschaften ab, wie man z. B. in den Komplexen des Typs  $[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_5\text{X}^{n-}]^{(3+n)-}$  sieht. In erster Näherung kann man annehmen, dass der Valenzbeitrag zur QS durch eine unausgeglichene 3d-Orbitalbesetzung hervorgerufen wird. Jede Änderung des EFG wird auf die Variation von  $X^n$  und nicht auf eine Veränderung der  $[\text{Fe}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Einheit zurückgeführt. In  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  zum Vergleich sind Valenzelektronenstruktur und Molekülsymmetrie um das Eisenatom kubisch, weshalb keine QS auftritt.

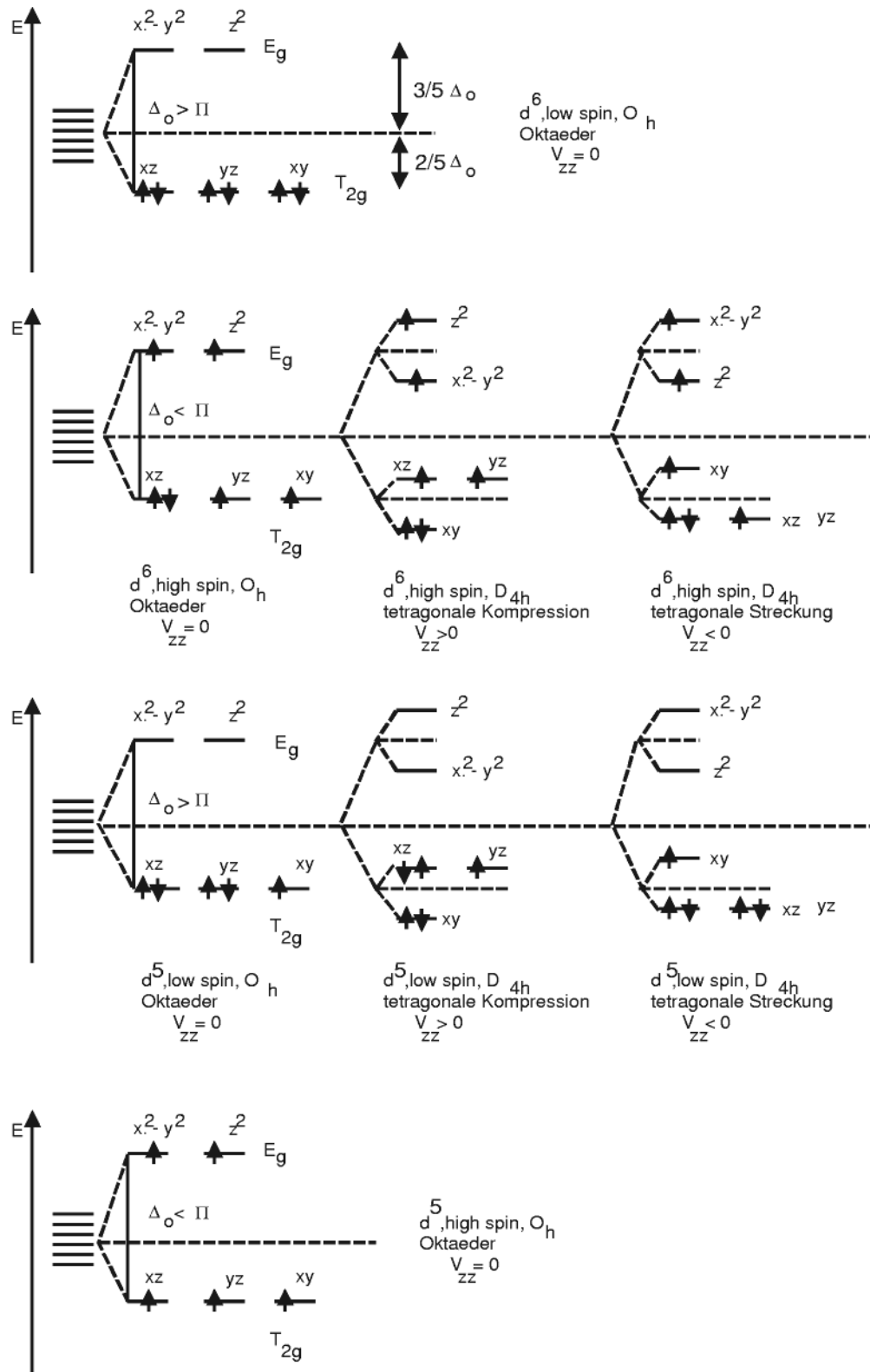


Abbildung 27: Schematisches Energieniveaudiagramm für Elektronenkonfigurationen von  $Fe^{2+}/3+$  im oktaedrischen Ligandenfeld und bei tetragonaler Verzerrung. Ist die Ligandenfeldaufspaltungsenergie  $\Delta_0$  kleiner als die Spinpaarungsenergie  $\Pi$  entstehen High Spin Komplexe, im umgekehrten Fall ( $\Delta_0 > \Pi$ ) Low Spin Komplexe.

Unterscheidet sich  $X^n$  von  $CN^-$  ändert sich die QS durch zwei Einflüsse: Ist  $X^n$  ein stärkerer  $\sigma$ -Donor als  $CN^-$ , wird die Elektronendichte im  $d_{z^2}$ -Orbital größer als im  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital (Fe- $X^n$ -Achse als z-Achse). Fungiert dagegen  $X^n$  als stärkerer  $\pi$ -Akzeptor als  $CN^-$ , wird Ladung vom Zentralatom zum  $X^n$ -Liganden delokalisiert, so dass ein Beitrag zu  $V_{zz}$  (Val.) entsteht, der in die entgegengesetzte Richtung wirkt. Der resultierende Effekt hängt also sowohl vom  $\sigma$ -Donor- als auch vom  $\pi$ -Akzeptorverhalten ab.

Komplex	$\delta/mms^{-1}$	QS/mms <sup>-1</sup>
$[Fe(CN)_5NO]^{2-}$	-0,38	1,70
$[Fe(CN)_5CO]^{3-}$	-0,22	0,43
$[Fe(CN)_5SO_3]^{5-}$	-0,15	0,80
$[Fe(CN)_5NO_2]^{4-}$	-0,11	0,98
$[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$	-0,11	0,67
$[Fe(CN)_5H_2O]^{3-}$	-0,06	0,80

Tabelle 9: Isomerieverschiebung  $\delta$  und Quadrupolaufspaltung QS für unterschiedliche Fe (II)-Verbindungen bei 298K relativ zu Fe in Rh gemessen.

### 4.3.4.3 Magnetische Aufspaltung $\Delta E_M$

Besitzt ein Atomkern ein magnetisches Dipolmoment  $\mu$  (bei einem Kernspin  $I > 0$ ) und herrscht gleichzeitig am Kernort ein Magnetfeld der Stärke  $H$ , erfolgt aufgrund magnetischer Wechselwirkungen eine Zeeman-Aufspaltung der beteiligten Kernniveaus in  $2I+1$  Subniveaus (Hyperfeinniveaus). Die Energie der durch die magnetische

Spinquantenzahl  $m_I$  charakterisierten Subniveaus ist durch  $E_M = -\mu H \frac{m_I}{I}$  gegeben.

$$(19)$$

Für die im Mößbauer-Experiment auftretenden Übergänge zwischen Hyperfeinniveaus des Grundzustands und Hyperfeinniveaus des angeregten Zustands gelten folgende

Auswahlregeln:  $\Delta I = \pm 1$  (20)

$$\Delta m_I = 0 \text{ oder } \pm 1$$
 (21)

Daraus resultieren beispielsweise für  $\alpha$ -Eisen sechs Übergänge, infolgedessen man im Mößbauer-Spektrum sechs Resonanzlinien bei verschiedenen Relativgeschwindigkeiten zwischen Quelle und Absorber findet.

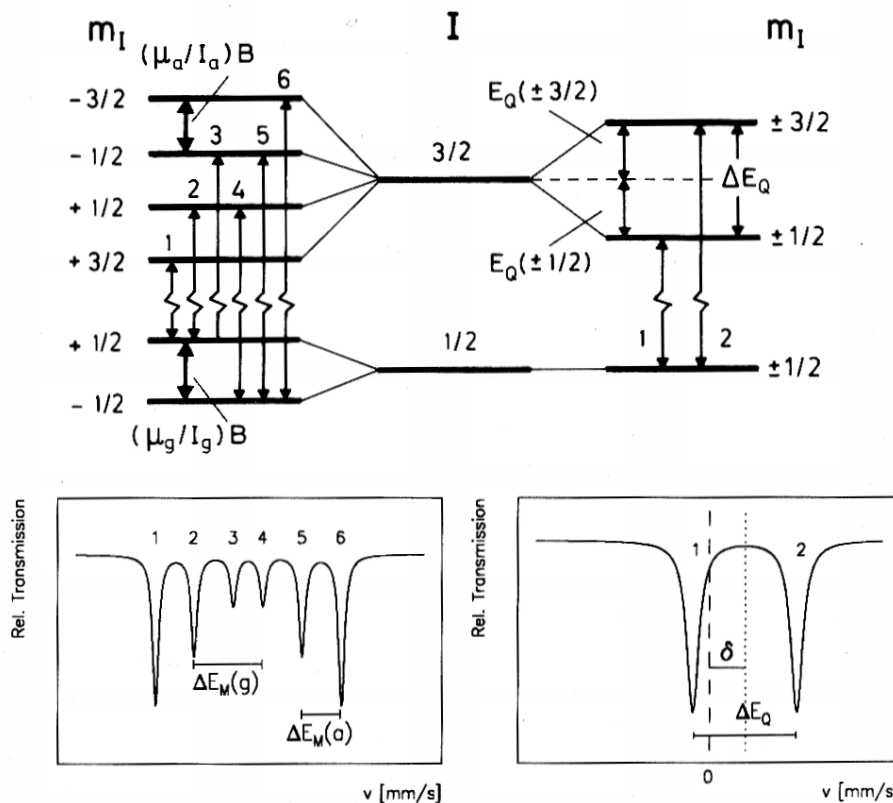


Abbildung 28: Energieniveau-Aufspaltung infolge magnetischer Dipolwechselwirkungen und Mößbauer-Spektrum von  $\alpha$ -Eisen

## 4.3.5 Zusammenfassung der Parameter

Mößbauer-Parameter	Art der Wechselwirkung	Informationen für die Chemie
Isomerieverschiebung $\delta$ [mm/s]	Elektrische Monopol-Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronen am Kernort	a) Oxidationszustand des Mößbauer-Nuklids b) Bindungseigenschaften in Komplexverbindungen c) Elektronegativität von Liganden
Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q$ [mm/s]	Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Kernquadrupolmoment und einem inhomogenen elektrischen Feld am Kernort	a) Molekülsymmetrie b) Oxidationszustand c) Bindungseigenschaften
Magnetische Aufspaltung $\Delta E_M$ [mm/s]	Magnetische Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Dipolmoment eines Kerns und einem magnetischen Feld am Kernort	Magnetisches Verhalten, z.B. Para-, Dia-, Ferro- und Antiferro-magnetismus

Tabelle 10: Wichtige Mößbauer Parameter im Überblick

Art der Wechselwirkung	Bedingungen für den Kern	Elektronische Bedingungen	Konsequenz
Elektrische Monopol-Wechselwirkung	$R_e^2 \neq R_g^2$	$ \psi(0) _A^2 \neq  \psi(0) _S^2$	Unterschiedliche Verschiebung der Energieniveaus der Kerne $\Rightarrow$ <b>Isomerieverschiebung <math>\delta</math></b>
Elektrische Quadrupol-Wechselwirkung	Elektrisches Quadrupolmoment $eQ \neq 0$ ( $I > 1/2$ )	EFG $\neq 0$	Aufspaltung der Kernenergieniveaus in $I + 1/2$ Subniveaus $\Rightarrow$ <b>Quadrupolaufspaltung <math>\Delta E_Q</math></b>
Magnetische Dipol-Wechselwirkung	Magnetisches Dipolmoment $\mu \neq 0$ ( $I > 0$ )	$H \neq 0$	Aufspaltung der Kernenergieniveaus in $2I + 1$ Subniveaus $\Rightarrow$ <b>Magnetische Auf-spaltung <math>\Delta E_M</math></b>

Tabelle 11: Elektrische und Magnetische Wechselwirkungen bei der Mößbauer Spektroskopie

Neben der Mößbauer Spektroskopie ist das Studium der magnetischen Eigenschaften die wichtigste physikalische Untersuchungsmethode der vorliegenden Verbindungen. Im Folgenden sollen nun kurz die theoretischen Grundlagen des Magnetismus sowie die verwendete Messmethode vorgestellt werden.

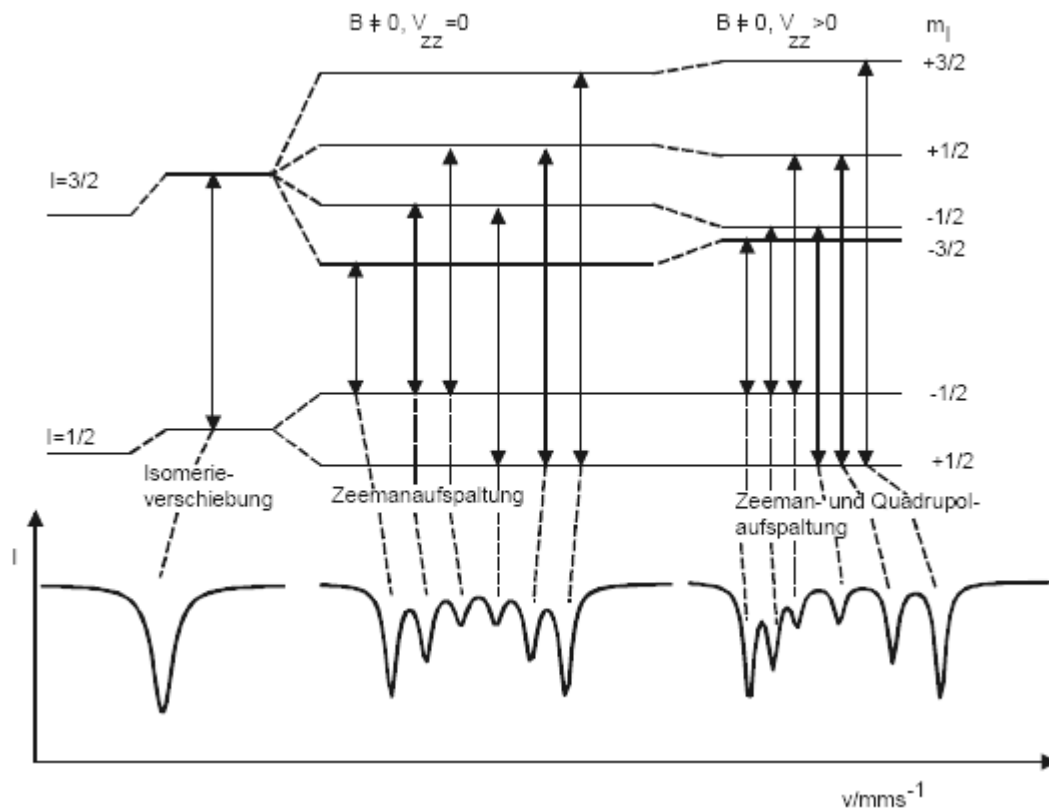


Abbildung 29: Magnetische Aufspaltung ( $B \neq 0$ ) in  $^{57}\text{Fe}$  ohne ( $B \neq 0, V_{zz} = 0$ ) und mit elektrischer Quadrupolwechselwirkung ( $B \neq 0, V_{zz} > 0$ ) und resultierende Mößbauer-Spektren (schematisch). Die Isomerieverschiebung ergibt sich aus der Lage des Signalschwerpunkts.

#### 4.3.6 Zusammenfassung

Im Vorangehenden wurden nur die wichtigsten Messparameter der Mößbauer Spektroskopie vorgestellt. Doch können je nach Art der Fragestellung auch Form und Breite der Linie, Resonanzintensität, Effekt eines externen Magnetfeldes, Winkelabhängigkeit der Spektren bei Einkristallen und Temperatur- und Druckabhängigkeit all dieser Parameter wichtige Informationen liefern. Zur Aufklärung von Oxidationszahlen, lokaler Bindungssymmetrie und magnetischer Struktur in vielen kristallinen und amorphen Festkörpern hat die Mößbauer Spektroskopie wichtige Beiträge geleistet. Ein wesentlicher Nachteil der Methode liegt hingegen in der Beschränkung auf wenige geeignete Kernisotope und einer zurzeit stagnierenden Entwicklung in der spektroskopischen Methodik.

## 4.3.7 Energietabellen

Wechselwirkungsenergien	<b>kJ/mol</b>
Mößbauer- $\gamma$ -Strahlungsenergie	$10^6 - 10^7$
Chemische Bindungs- und Gitterenergien	$10^2 - 10^3$
Elektronische Übergänge	50 – 500
Molekülschwingungen	5 - 50
Gitterschwingungen	0,5 - 5
Rückstoß- und Dopplerenergien	$10^{-2} - 1$
Kernquadrupolaufspaltungsenergie	$<10^{-3}$
Kern-Zeeman- Wechselwirkungsenergie	$<10^{-3}$
Heisenberg-Linienbreite	$10^{-7} - 10^{-4}$

Tabelle 12: Typische Energien von Wechselwirkungen der Kerne und Elektronen

$^{57}\text{Fe}$ (14,4 keV)	J	kJ/mol	eV	Hz
1 mm/s	$7,701 \cdot 10^{-27}$	$4,638 \cdot 10^{-6}$	$4,806 \cdot 10^{-8}$	$11,62 \cdot 10^6$

Tabelle 13: Energieumrechnungsfaktoren



## 4.4 Magnetismus

Neben der Mößbauer Spektroskopie ist das Studium der magnetischen Eigenschaften die wichtigste physikalische Untersuchungsmethode der vorliegenden Verbindungen. Im Folgenden sollen nun kurz die theoretischen Grundlagen des Magnetismus sowie die verwendete Messmethode vorgestellt werden.<sup>100</sup>

### 4.4.1 Theoretische Grundlagen

Ein Magnetfeld wird durch die *magnetische Induktion* (magnetische Flussdichte)  $B$  oder die *magnetische Feldstärke*  $H$  charakterisiert. Im Vakuum gilt:

$$B = \mu_0 H \quad (22)$$

mit  $\mu_0 =$  magnetische Feldkonstante  $= 4\pi \cdot 10^{-7}$  Vs/Am

Bringt man einen Körper in ein homogenes Magnetfeld, so ist im Inneren des Körpers nicht die Induktion  $B_{\text{au\ss}en}$ , sondern eine neue Induktion  $B_{\text{innen}}$  vorhanden. Das magnetische Verhalten von Körpern lässt sich durch zwei Größen, die Permeabilität  $\mu$  und die Suszeptibilität  $\chi$ , beschreiben.

Für die relative magnetische Permeabilität  $\mu_r$  (Durchlässigkeit) eines Stoffes gilt:

$$B_{\text{innen}} = \mu_r B_{\text{au\ss}en} \quad (23)$$

Die Suszeptibilität  $\chi$  (Aufnahmefähigkeit) eines Stoffes ist gegeben durch:

$$M = \chi H \quad (24)$$

mit  $M =$  Magnetisierung

Die Materie lässt sich nun in drei Gruppen einteilen:

Diamagnetische Stoffe	$\mu_r < 1$	$\chi < 0$
Paramagnetische Stoffe	$\mu_r > 1$	$\chi > 0$
Ferromagnetische Stoffe	$\mu_r \gg 1$	$\chi \gg 0$

Tabelle 14: Permeabilität für Dia-, Para- und Ferromagnetische Stoffe

Als *diamagnetisch* werden alle Stoffe bezeichnet, deren Atome, Ionen oder Moleküle abgeschlossene Schalen oder Unterschalen haben. Sie besitzen kein resultierendes magnetisches Moment, da sich die Spinnmomente und die Bahndrehmomente der Elektronen kompensieren. Die diamagnetische Suszeptibilität ist unabhängig von der Feldstärke und der Temperatur. Atome, Ionen und Moleküle, in denen ungepaarte Elektronen vorhanden sind, besitzen ein permanentes magnetisches Moment. Die paramagnetische Suszeptibilität setzt sich aus dem diamagnetischen Anteil, der bei allen Stoffen vorhanden ist, und dem paramagnetischen Anteil zusammen:

$$\chi = \chi_{dia} + \chi_{para} \quad (25)$$

Sie ist unabhängig von der Feldstärke, aber temperaturabhängig.

Substanzen mit ungepaarten Elektronen werden als *paramagnetisch* bezeichnet, da der Paramagnetismus um mehrere Größenordnungen stärker ist als der Diamagnetismus.

Für die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität gilt das Curie-Gesetz

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \quad (26)$$

bzw. das Curie-Weiss-Gesetz

$$\chi_{para} = \frac{C}{T - \Theta} \quad (27)$$

mit  $\Theta$  = paramagnetische Curie-Temperatur

$C$  = Curie-Konstante

Für die Curie-Konstante  $C$  gilt:

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k_b} \mu_{mag}^2 \quad (28)$$

mit  $N_A$  = Avogadro-Konstante  
 $k_b$  = Boltzmann-Konstante

Bei den hier vorliegenden Komplexverbindungen des Eisens ändert sich beim Übergang vom LS- zum HS-Zustand der Gesamtspin  $S$  und damit das magnetische Moment  $\mu$ . Dieses ist definiert als:

$$\mu = 2\{S(S+1)\}^{1/2} \mu_B \quad (29)$$

mit dem Bohr'schen Magneton  $\mu_B$ :

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \quad (30)$$

Mit  $S = 1/2$  pro ungepaartem Elektron und  $N$  = Anzahl der ungepaarten Elektronen folgt aus (X):

$$\mu = 2\{N(N+2)\}^{1/2} \mu_B \quad (31)$$

Somit ermöglicht die Messung des magnetischen Moments eines reinen Übergangsmetallkomplexes die Feststellung der Zahl der vorliegenden ungepaarten Elektronen und damit auch eine Unterscheidung zwischen HS- und LS-Komplexen.

Für ein Fe(III)-Ion können folgende Werte berechnet werden:

$$\mu^{LS} \approx 1,73 \quad \text{für } S = 1/2 \quad (32)$$

$$\mu^{HS} \approx 5,92 \quad \text{für } S = 5/2 \quad (33)$$

Somit sollte man bei einem Übergang von Fe(III)-LS zu Fe(III)-HS einen Anstieg des magnetischen Moments um ca. 4 Einheiten beobachten können.

Generell ist der Effekt jedoch sehr klein, weshalb genaue Detektionsmethoden benötigt werden. Das supraleitende Quanteninterferometer (SQUID, *superconducting quantum interference device*) eignet sich aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von schwachen Magnetfeldern bis ca.  $10^{-14}$  T.

#### 4.4.2 SQUID

Die Messung von Magnetfeldern mittels SQUID (*superconducting quantum interference device*) beruht auf dem Josephson-Effekt. Ein SQUID besteht im Wesentlichen aus einem supraleitenden Ring, der an einer oder zwei Stellen (*weak-links*) durch einen Isolator (*Josephson-Kontakt*) unterbrochen wird. Häufig wird Niob als Supraleiter verwendet, die Josephson-Tunnelkontakte bestehen aus einer Aluminiumoxid-Barriere, die von einer weiteren Niob-Schicht abgedeckt wird.

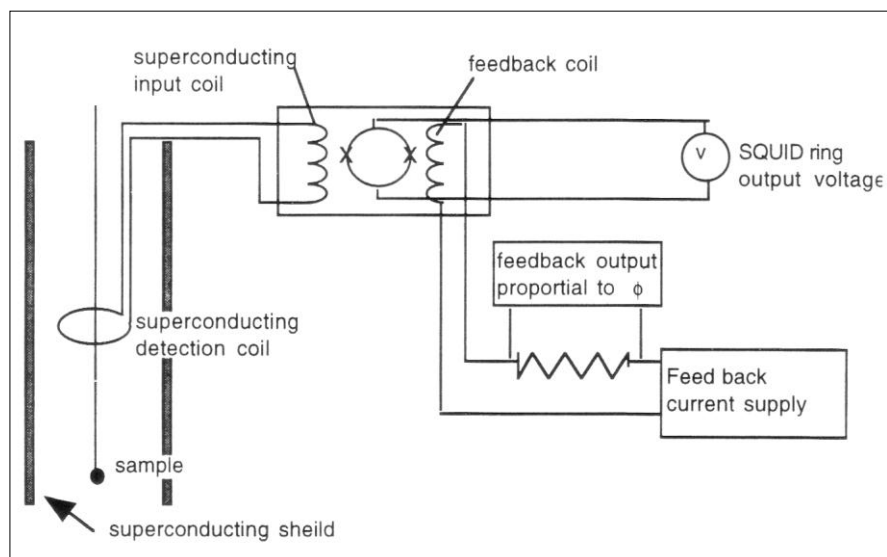


Abbildung 30: Blockschaltbild eines DC-SQUIDS

##### 4.4.2.1 Cooper-Paar

Bei einem Cooper-Paar handelt es sich um ein Quasiteilchen mit ganzzahligem Spin, welches Bosoneneigenschaften annimmt, so dass das Pauli-Prinzip hinfällig wird. Es entsteht durch die schwache Kopplung von zwei Elektronen, die über einen Abstand

von ca. 100 nm über ein Kristallgitter wirkt. Die Energie des Gesamtsystems wird aufgrund der Bosoneneigenschaften gegenüber der Fermiverteilung um die Energie  $\Delta$  abgesenkt und es entsteht ein neuer Grundzustand, der die supraleitende Phase beschreibt. Dieser Grundzustand ist stabil gegenüber kleinen Anregungsenergien, wodurch kein elektrischer Widerstand vorhanden ist. Durch einen kritischen Stromfluss  $I_C$ , durch den das Cooper-Paar über einen Impuls die Energie  $2\Delta$  erhält, kann die Energiebarriere überwunden werden und der supraleitende Zustand bricht zusammen.

#### **4.4.2.2 Josephson-Effekt**

Der Josephson-Effekt tritt beim Tunneln von Cooper-Paaren (als Ganzes) durch eine Isolierungsschicht der Dicke  $\leq 3$  nm (weak-links) zwischen zwei Supraleitern auf. Obwohl an der Tunnelbarriere kein Spannungsabfall auftritt, fließt ein Tunnelstrom, der sogenannte Josephson-Gleichstrom. Übersteigt nun der Stromfluss den kritischen Wert  $I_C$ , brechen die Cooper-Paare auf, so dass Elektronen tunneln und der Josephson-Wechselstrom auftritt. Der Josephson-Kontakt verhält sich nun quasiohmisch, so dass eine Spannung darüber abfällt.

#### **4.4.2.3 DC-SQUID**

Das DC-SQUID besitzt zwei weak-links und ist direkt mit dem Stromkreis verbunden (siehe Abb. 30). Der fließende Strom teilt sich gleichmäßig auf die beiden Ringhälften auf, so dass die kritische Stromstärke bei  $2 I_{\max}$  liegt. Durch ein externes Magnetfeld wird ein Kreisstrom im Ring induziert

## 4.5 Massenspektrometrie

Da die Massenspektrometrie für die Analysen sehr wichtig war, soll hier ein kurzer Überblick über diese Methode und mögliche Variationen gegeben werden.<sup>99</sup>

### 4.5.1 Methode

Die Entwicklung der *Massenspektrometrie* (MS) geht auf Arbeiten von J. J. Thomson im Jahre 1910 zurück, in denen er zeigte, dass das Edelgas Neon aus einer Mischung von zwei Isotopen ( $^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$ ) besteht.

### 4.5.2 Grundprinzip der Massenspektrometrie

Grundprinzip der Massenspektrometrie ist es, aus anorganischen oder organischen Substanzen in geeigneter Weise Ionen zu erzeugen, diese Ionen nach ihrer Masse und Ladung zu trennen und sie mit einem Registriersystem nach Masse und Häufigkeit qualitativ und quantitativ zu erfassen. Die Ionisation der Substanzen kann thermisch, durch elektrische Felder oder durch Beschuss der Probe mit Elektronen, Ionen oder Photonen erfolgen. Die im Allgemeinen positiven Ionen können einzelne ionisierte Atome oder Cluster, ionisierte Moleküle, deren Bruchstücke oder Assoziate sein. Die Iontrennung erfolgt durch statische oder dynamische elektrische und magnetische Felder oder auch durch die Flugzeit.

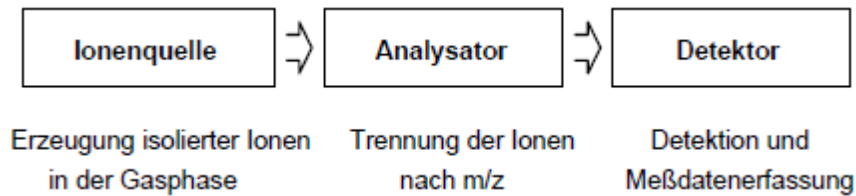


Abbildung 31: Blockbild eines Massenspektrometers und Funktion der Baugruppen.

Ionenquelle <b>Ionenerzeugung</b>	Massenanalysator <b>Ionentrennung</b>	Detektor <b>Ionennachweis</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Elektronenstoß-Ionisation (EI)</li> <li>• Chemische Ionisation (CI, APCI)</li> <li>• Fast-Atom-Bombardment (FAB)</li> <li>• Elektrospray-Ionisation (ESI)</li> <li>• Matrixunterstützte Laserdesorption/ Ionisation (MALDI)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Quadrupol</li> <li>• Magnetisches Sektorfeld</li> <li>• Elektrisches Sektorfeld</li> <li>• Flugzeitanalysator (TOF)</li> <li>• Elektrische Ionenfalle (Ion Trap)</li> <li>• Elektromagnetische Ionenfalle (Ionencyclotron)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Konversionsdynode mit Sekundärionenvervielfacher (SEV)</li> <li>• Szintillationszähler</li> <li>• Vielkanalplatte (multichannel plate)</li> <li>• Faraday-Cup</li> </ul>

Die Massenspektrometrie ist keine zerstörungsfreie Methode wie IR-, UV/VIS oder NMR-Spektroskopie. Stattdessen wird der *Analyt* bei der Messung verbraucht. Wegen der enormen Empfindlichkeit kann der Substanzverbrauch bei der MS allerdings meist vernachlässigt werden (ca. 1 µg für Routinespektren, bis in den Pikogramm-Bereich in der Spurenanalytik).

Als *Massenspektrum* (oft fälschlich ebenfalls abgekürzt als MS), das eine zweidimensionale Information von Ionenhäufigkeit vs. Ionenmasse zu Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) darstellt, werden die bei der Ionisierung einer Substanz erzeugten Ionen entweder gleichzeitig oder zeitlich nacheinander registriert. Die Intensität wird aus der Fläche oder einfach der Höhe der Signale, der sogenannten *Peaks*, ermittelt und üblicherweise auf den intensivsten Peak im Spektrum, den sogenannten *Basispeak* (base peak) *normiert* (rel. Int. %). Massenspektren werden entweder als *Strichspektren* dargestellt oder, wenn die Peakform eine Rolle spielt, als *Profilspektren*. Die Alternative bzw. Ergänzung dazu ist ein *Peaklisting*, das die exakte Information zu Masse und Intensität liefert.

Als *Totalionenstrom* (total ion current, TIC) bezeichnet man die Summe der Ströme, die von den Ionen aller  $m/z$ -Werte im Spektrum erzeugt wird. Außer auf den Basispeak, kann man Spektren auch auf %TIC oder auf %TIC<sub>x</sub>, d. h. %TIC oberhalb  $m/z$   $x$ , normieren.

Normalerweise handelt es sich bei dem Ion höchster Masse im Massenspektrum um das *Molekülion*, das zugehörige Signal wird als *Molpeak* bezeichnet. Die übrigen Ionen sind daraus direkt oder mehrstufig gebildete *Fragmentionen*, sog. *Primär-* und *Sekundärfragmentionen*.

### 4.5.3 Analysator

Generell werden Massenspektrometer nach ihrem Analysator bezeichnet, d. h. nach den verschiedenen Methoden zur Ionentrennung nach  $m/z$ . Man unterscheidet:

- *Sektorfeldgeräte* (B, BE, EB, EBE, EBEB, BEBE,...) Magnetische (B) und elektrische (E) Sektorfelder senkrecht zur Flugrichtung der Ionen.
- *Quadrupolgeräte* (Q, QqQ) Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder in linearen Quadrupolen (Q: Massentrennung, q: nur fokussierende Wirkung).
- *Dreidimensionale Quadrupol-Ionenfallen* (Trap, QIT, Quistor) Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder in einer Paul-Falle. Erlaubt Speicherung der Ionen.
- *Lineare Quadrupol-Ionenfallen* (LIT) Überlagerung zeitlich konstanter und hochfrequenter elektrischer Quadrupolfelder in einem axial segmentierten linearen Quadrupol. Erlaubt Speicherung der Ionen.
- *Ionencyclotronresonanzgeräte* (ICR) Elektrische Anregung in sehr starkem Magnetfeld (3-7 T) und Bestimmung der Cyclotronresonanzfrequenz. Erlaubt Speicherung der Ionen. Heute ausschließlich in der Fourier Transform-Version (FT-ICR) im Einsatz.
- *Flugzeitgeräte* (TOF) Bestimmung der Flugzeit (time-of-flight) der Ionen. Benötigt eine gepulste Ionenzufuhr.
- *Hybridgeräte* (BEqQ, BTrap, EBE-TOF, QqTOF, QqLIT, ...) Kombination verschiedener Analysatoren für MS/MS; billiger als Multi-Sektorfeld.



#### 4.5.4 Verunreinigungen

Generell können in den Spektren neben nicht umgesetzten Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel auch verschiedene andere Verunreinigungen auftreten wie z.B.:

Untergrundsignale von Luft ( $m/z$  18, 28, 32, 40, 44).

Weichmacher aus PE-Geräten oder Parafilm ( $m/z$  149, 167, 279).

Schliff fett ( $m/z$  73, 207, 281, 355, 429, 503 mit Six-Mustern).

Kohlenwasserstoffe aus NaH-Dispersion, Fingerabdruck (Alkylionen bis etwa  $C_{40}H_{81}^+$ ).

PFK ( $m/z$  69, 119, 131, 169, 181, 219, 231, 243, 281, 317, 331, ...).

Schwefel bei Rkts. mit  $S_x$ -Verbindungen ( $m/z$  32, 64, 96, 128, 160, 192, 224, 256,  $S_x$ -Muster).

## 5 3-Methyl und N-Methyl-Substitution in Heptanuklearen Komplexen führt zu Multistabilität, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>59</sup>

*F. Renz · V. Martinez · M. Klein*

**Zusammenfassung:** Die Precursor  $[\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{N}^{\text{-R-L}})\text{Cl}]$  ( $\text{N}^{\text{-R-L}}\text{H}_2 = \text{N}$ ,  $\text{N}'$ -bis(2'-hydroxy-3'-methyl-benzyliden)-1,7-diamino-4-R-4-azaheptan,  $\text{R} = \text{H}$ , methyl(Me)) sind High Spin ( $S = 5/2$ ) Komplexe. Die Lewis-sauren Precursor wurden mit Lewis-Base-Brücken-Molekülen  $[\text{M}(\text{CN})_x]^{y-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}(\text{II})$ ,  $\text{Ru}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{III})$ ) umgesetzt zu Heptanuklearen sternförmigen  $[\text{M}\{\text{CN-Fe}^{\text{(III)}}(\text{N}^{\text{-R-L}})\}_x]\text{Cl}_y$  molekularen Schaltern.

Die sternförmigen Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin Systeme. Beim Abkühlen auf 20 K zeigen einige der Verbindungen Multistabilität, z.B. wechseln, wie es die Mößbauer Spektroskopie zeigt, einige Eisen(III) Zentren innerhalb eines Moleküls ihren Spin Zustand.

### 5.1 Einleitung

Unser synthetisches Ziel ist es durch systematische chemische Veränderungen am Pentadentatligand  $\text{LH}_2$  und seinen Komplexen  $[\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{N}^{\text{-R-L}})\text{X}]$  ( $\text{LH}_2 = \text{bis}(3\text{-salicyliden aminopropyl})$ ) multinukleare Verbindungen zu synthetisieren.<sup>60-62,64-66,102-107</sup>

In letzter Zeit erhielten wir neue Molekulare Schalter mit Multistabilität, z.B. mehrfache thermisch induzierte Übergänge zwischen Low Spin (LS)  $^2\text{T}(\text{O}_h)$  und High Spin (HS)  $^6\text{A}(\text{O}_h)$ , verschiedener Verbindungen: Tetranukleare T-Form<sup>106</sup>, Heptanukleare Sterne<sup>60,61,65,66,102,107</sup>, Nonanukleare Sterne<sup>60-62,65,107</sup>, und die Dodecanuklear Arenen<sup>64</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde unser Ziel erweitert um den Effekt der Lewis-Base Stärke in tertiären ( $\text{R}=\text{Me}$ ) und sekundären Aminen ( $\text{R}=\text{H}$ ) im Rückgrat des Liganden und 3-methyl-substituiertem Ring zu untersuchen.

Eine neue Serie von Pentadentat Liganden wurde synthetisiert und ihr elektronischer Effekt bei den Mono- und Heptanuklearen Verbindungen untersucht.

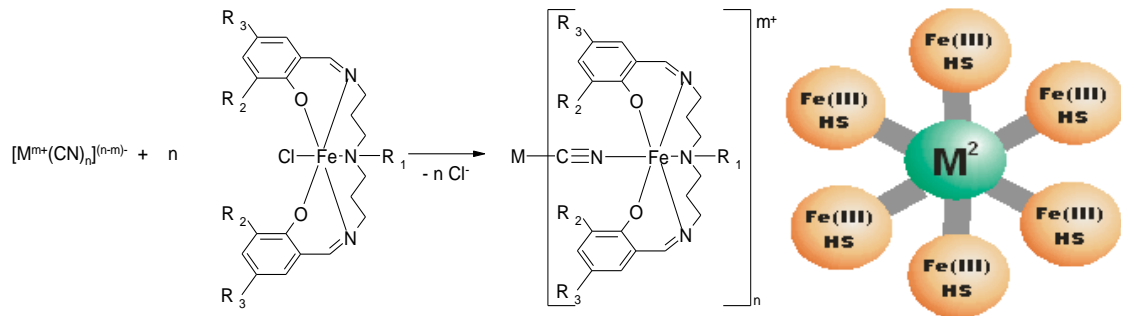


Abbildung 32: Darstellung und Topologie der Heptanuklearen Komplexverbindungen ( $M = \text{Fe(II)}, \text{Co(III)}, \text{Ru(II)}$ ) ausgehend von mononuklearen Precursor  $[(N-H-L)\text{Fe(III)Cl}]$  und  $[(N-Me-L)\text{Fe(III)Cl}]$  (mit  $R_1 = H, \text{Methyl}$ ;  $R_2 = \text{Methyl} (=3\text{-Me})$ ;  $R_3 = H$ )

## 5.2 Experimenteller Teil

Die Hauptstrategie der Synthese orientierte sich an der Literatur<sup>61,102</sup>. Der Pentadentat Ligand  $N-R-L$  (N,N'-bis(2'-hydroxy-3'-methyl-benzyliden)-1,7-diamino-4-R-4-azaheptan), der daraus resultierende Eisen-Precursor und die  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ ,  $\text{Ru}^{(\text{II})}$ , und  $\text{Co}^{(\text{III})}$ -Komplexe wurden wie in der Literatur<sup>61,102</sup> beschrieben synthetisiert. Die Hexacyanide  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$  wurden bei Strem Chemicals bestellt und benutzt wie geliefert.

### 5.2.1 Ligand: $N-R-L$

$N-R-L$  (N,N'-bis(2'-hydroxy-3'-methyl-benzyliden)-1,7-diamino-4-R-4-azaheptan).

Wurde durch Schiff'sche Base Kondensation von 3-Methyl-Salicylaldehyd (50 mmol). Mit bis(3-aminopropyl)(R)amin (25 mmol) dargestellt, beide gelöst in Methanol (20  $\text{cm}^3$ ). Die Mischung wurde für 10 min unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde direkt zur Darstellung der Precursor eingesetzt.

### 5.2.2 Precursor $[Fe^{(III)}(^{N-R-L})Cl]$

Ein Lösung von wasserfreiem Eisen<sup>(III)</sup>chlorid (25 mmol) in Methanol (50 cm<sup>3</sup>) wurde zu der frisch synthetisieren Lösung von <sup>N-R-L</sup> gegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und dann Triethylamin (50 mmol) hinzugegeben.

Die erhaltene Lösung wurde dann eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen erhielt man Kristalle. Diese wurden gesammelt, in Methanol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

$[Fe^{(III)}(^{N-H-L})Cl]$ (= [H/3Me/Fe/Cl]) Ausbeute: 92% Rel. zu Fe (M = 456.78 g/mol).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClFe inkl. 0.5 CH<sub>3</sub>OH (Prozent): C(57.16), H(6.18), N(8.89); gefunden: C(57.3), H(6.7), N(9.3). IR (KBr):  $\nu$  (pro Zentimeter) = 3234 cm<sup>-1</sup> (N-H, val.), 2900 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 1500–1600 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 750–760 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.); FD MS m/z = 456.3 (22%,  $[Fe^{(III)}(^{N-H-L})Cl]^+$ ), 421.4 (100%,  $[Fe^{(III)}(^{N-H-L})]^+$ ).

$[Fe^{(III)}(^{N-Me-L})Cl]$ (= [Me/3Me/Fe/Cl]) Ausbeute: 75% Rel. zu Fe (M= 470.9 g/mol).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClFe (Prozent): C(58.68), H(6.21), N(8.93); gefunden: C(58.6), H(6.3), N(8.9). IR (KBr):  $\nu$  (pro Zentimeter) = 3441 cm<sup>-1</sup> (N-H, val.), 2935 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 1500–1600 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 750–760 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.); FD MS m/z = 470.9 (60%,  $[Fe^{(III)}(^{N-Me-L})Cl]^+$ ), 435.8 (100%,  $[Fe^{(III)}(^{N-Me-L})]^+$ ).

### 5.2.3 Multinuklear heptanuklear stern-förmig $[(^{N-R-L}Fe^{(III)})NC]_6Fe^{(III)}Cl_2$ , $[(^{N-R-L}Fe^{(III)})NC]_6Co^{(III)}Cl_3$ , $[(^{N-R-L}Fe^{(III)})NC]_6Ru^{(III)}Cl_2$

Die Komplexe wurden alle nach folgender allgemeiner Vorschrift synthetisiert. Ein Millimol des Precursors (siehe Abschnitt 5.2.2) wird in Methanol (150 cm<sup>3</sup>) gelöst und ein Wasser – Methanol (1:1) Gemisch (15 cm<sup>3</sup>) des entsprechenden Cyanids (1/6 mmol für die Hexacyanide K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>], und K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]) werden langsam zugetropft.

Nach einer Stunde rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 50 cm<sup>3</sup> (Badtemperatur unter 35°C) reduziert. Nach Zugabe von 150 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser fällt das Produkt aus, welches langsam durch eine Fritte abfiltriert wird. Das Produkt

wurde mit destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

$[(^{N-H}LFe^{(III)}NC)_6Fe^{(II)}]Cl_2 (= [H/3Me/Fe/Fe])$  Ausbeute: 49.2% rel. zu Fe ( $M = 2810.8$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{138}H_{162}Cl_2Fe_7N_{24}O_{12}$  (Prozent): C(58.97), N(11.96), H(5.81); mit 1.1  $CH_3OH$  1.1  $KCl$  1.1  $H_2O$  C(56.68) N(11.40) H(5.76); gefunden: C(56.53), H(5.64), N(12.35). IR (KBr):  $\nu$  (pro Zentimeter) =  $3422\text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $3018\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ , val.),  $2049.7\text{ cm}^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.),  $1623\text{ cm}^{-1}$  ( $C=N$ , val.),  $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  (aromat.  $C=C$ , val.),  $760\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  (C–H, o. o. p.) ESI-MS: 2318.75.

$[(^{N-Me}LFe^{(III)}NC)_6Fe^{(II)}]Cl_2 (= [Me/3Me/Fe/Fe])$  Ausbeute: 52.0% rel. zu Fe ( $M = 2895.0$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{144}H_{174}Cl_3Fe_6FeN_{24}O_{12}$  (Prozent): C(59.74), N(11.61), H(6.32); mit 1.1  $CH_3OH$  1.5  $H_2O$  1.7  $KCl$  C(56.51) N(10.90) H(5.93); gefunden: C(56.32), H(5.94), N(11.9). IR (KBr):  $\nu$  (pro Zentimeter) =  $3423\text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2918\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ , val.),  $2051.5\text{ cm}^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.),  $1621.3\text{ cm}^{-1}$  ( $C=N$ , val.),  $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  (aromat.  $C=C$ , val.),  $760\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  (C–H, o.o.p.) ESI-MS: 2388.9.

$[(^{N-H}LFe^{(III)}NC)_6Ru^{(II)}]Cl_2 (= [H/3Me/Fe/Ru])$  Ausbeute: 79.2% rel. zu Fe ( $M = 2856.0$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{138}H_{162}Cl_2Fe_6RuN_{24}O_{12}$  (Prozent): C(58.04), N(11.77), H(5.72); mit 3.1  $H_2O$  1.1  $Fe_3C$  1.1  $KCl$  C(52.35) N(10.53) H(5.31); gefunden: C(52.43), H(6.67), N(10.83). IR (KBr):  $\nu$  (pro Zentimeter) =  $3421\text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2916\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ , val.),  $2060.6\text{ cm}^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.),  $1621.6\text{ cm}^{-1}$  ( $C=N$ , val.),  $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  (aromat.  $C=C$ , val.),  $760\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  (C–H, o.o.p.) ESI-MS: 2363.71.

$[(^{N-H}LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}]Cl_3 (= [H/3Me/Fe/Co])$  Ausbeute: 61.1% rel. zu Co ( $M = 2849.3$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{138}H_{162}Cl_3Fe_6CoN_{24}O_{12}$  (Prozent): C(58.17), N(11.80), H(5.73); mit  $20H_2O$  C(51.61) N(10.470) H(6.35); gefunden: C(51.39), H(6.95), N(11.89). IR (KBr):  $\nu$  (pro Zentimeter) =  $3426.5\text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2919.7\text{ cm}^{-1}$  ( $CH_2$ , val.),  $2135.3\text{ cm}^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.),  $1621.4\text{ cm}^{-1}$  ( $C=N$ , val.),  $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  (aromat.  $C=C$ , val.),  $760\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  (C–H, o. o. p.) ESI-MS: 1900.6.

$[(^{N-Me}LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}]Cl_3 (= [Me/3Me/Fe/Co])$  Ausbeute: 77.0% rel. zu Co ( $M = 2933.52$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{144}H_{174}Cl_3Fe_6CoN_{24}O_{12}$  (Prozent):

C(58.96), N(11.46), H(5.98); mit 1 KCl 5.3 H<sub>2</sub>O C(55.73) N(10.83) H(6.00); gefunden: C(55.7), H(5.99), N(11.03). IR (KBr):  $\nu$  (pro Zentimeter) = 3422 cm<sup>-1</sup> (N–H, val.), 2921 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 2134.6 cm<sup>-1</sup> (C≡N, val.), 1618 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1600–1500 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 760–750 cm<sup>-1</sup> (C–H, o. o. p.) ESI-MS: 1956.65.

#### 5.2.4 Mößbauer Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Mößbauer Spektren zwischen Helium und Raumtemperatur wurde ein konventionelles Spektrometer benutzt. (<sup>57</sup>Co/Rh Quelle, Kalibration auf  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur; IS Werte sind relative zu  $\alpha$ -Fe).

### 5.3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 33 und Tabelle 15 zeigt die Temperaturabhängigen Mößbauerspektren und -daten von [Fe<sup>(III)</sup>(<sup>N-H</sup>L)Cl] und [Fe<sup>(III)</sup>(<sup>N-Me</sup>L)Cl] Precursor Verbindungen.

Bei 300 K und 20 K zeigt das Mößbauerspektrum ein Quadrupoldublett, charakteristisch für Fe<sup>(III)</sup> im HS Zustand ( $S = 5/2$ )<sup>60-62,64-66,102,106,107</sup>. Die Isomerieverschiebung für N-H- is niedriger im Vergleich zu dem N-Me Komplex während die Quadrupolaufspaltung sich bei niedriger Temperatur umkehrt. Die Mößbauer Parameter folgen der Thermalprogression bis hinunter zu 20 K. Die Dargestellten Precursor und Heptanuklearen Komplexe wurden mittels IR und M<sup>+</sup> MCl<sup>+</sup> oder kleineren Fragmenten im ESI Massen Spektrometer identifiziert.

Da im IR keine Anzeichen einer Aufspaltung der charakteristischen CN Streckschwingung zu erkennen sind deutet dies auf eine hoch symmetrische Koordinationssphäre um das Zentralatom Co<sup>(III)</sup>, Ru<sup>(II)</sup> und Fe<sup>(II)</sup> hin (siehe Abb. 32), das bedeutet alle oder keines der Cyanide ist verbrückt.

Abb. 34 und Tab. 16 zeigen die temperaturabhängigen Mößbauer Spektren und die zugehörigen Daten für die heptanuklearen Verbindungen mit N-H- und N-Me-Substitution. Bei 300 K wurde ein Quadrupoldublett gemessen, welches charakteristisch ist für Fe(III) im HS Zustand ( $S = 5/2$ )<sup>60-62,64-66,102,106,107</sup>.

Der N-H- substituierte Precursor ist bei 300 K, verglichen mit dem N-Me- substituierten Precursor, zu niedrigeren Werten verschoben, sowohl bei der Isomerieverschiebung (IS) als auch bei der Quadrupolaufspaltung (QS). Dies ändert sich bei 20 K. Die IS der N-H/N-Me Precursor liegt bei niedrigeren/höheren Werten, verglichen mit ihren Heptanuklearen sternförmigen Verbindungen Fe<sub>6</sub>Fe, Fe<sub>6</sub>Ru und Fe<sub>6</sub>Co bei 300 K. Dies kehrt sich um/bleibt bei 20 K für N-H/N-Me. Für beide, N-H und N-Me erhöht sich die

QS beim Ausbilden der heptanuklearen Sterne, mit Ausnahme von  $[Me/3Me/Fe/Co]$  bei 300 K, diese ist konstant für  $Fe_6Fe$  bei 20 K.

Im Fall der  $[H \text{ or } Me/3Me/Fe/Fe]$ -Verbindung wurde ein zweites Dublett beobachtet, welches einem Fe(II) im Low Spin Zustand in der zentrale  $[Fe^{(II)}(CN)_6]^{4-}$  Einheit zugeordnet werden konnte<sup>64,66</sup>.

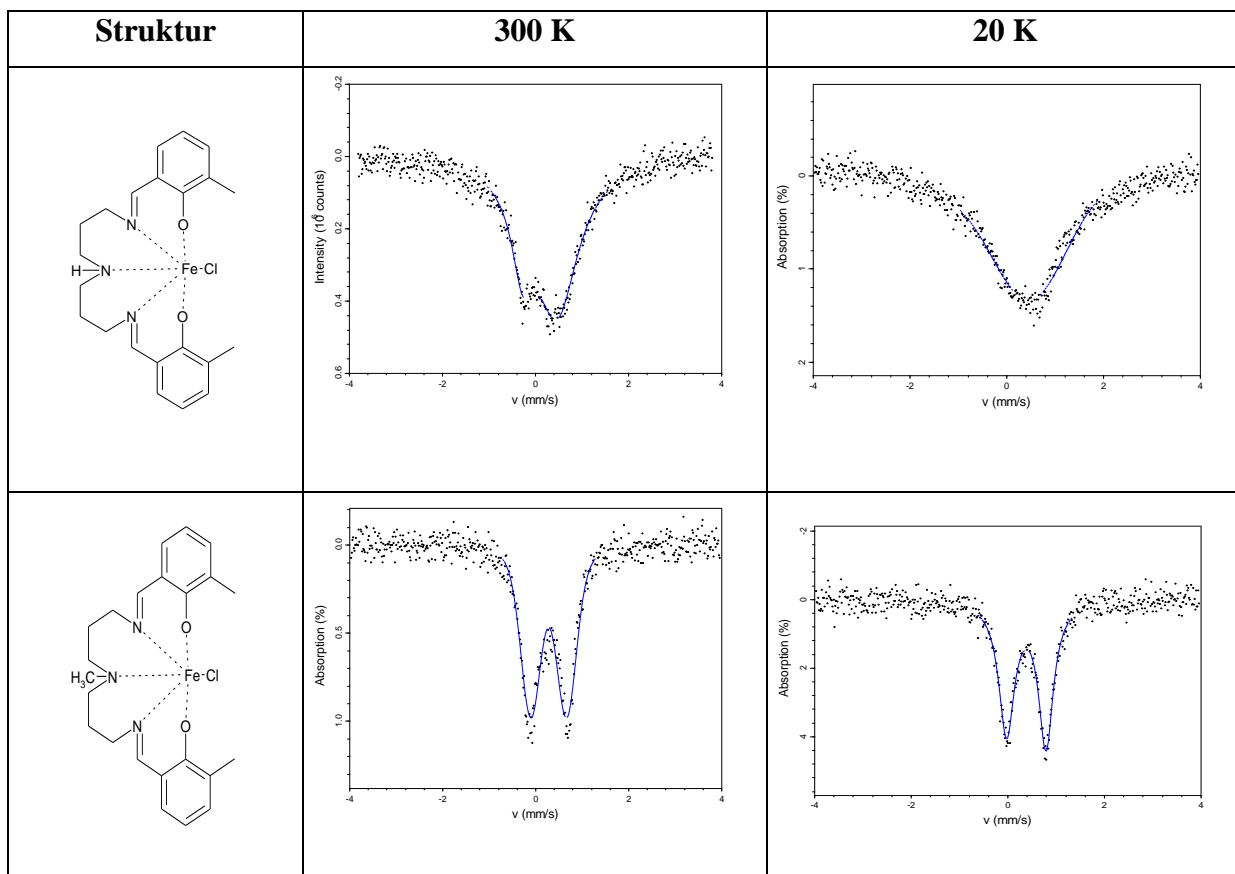


Abbildung 33: Mößbauer Spektrum der Precursor  $[Fe(III)(N-H-L)Cl]$  und  $[Fe(III)(N-Me-L)Cl]$  bei 300 und 20 K

	300 K			20 K		
	HS			HS		
	Fläche (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Fläche (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
[H/3Me/Fe/Cl]	100	0,222	0,77	100	0,484	0,85
[Me/3Me/Fe/Cl]	100	0,391	0,776	100	0,495	0,816

Tabelle 15: Mößbauer Parameter der Precursor  $[Fe^{(III)}(N-H-L)Cl]$  und  $[Fe^{(III)}(N-Me-L)Cl]$  bei 300 und 20 K

Bei 20 K zeigt das Mößbauer Spektrum neben dem  $Fe^{(III)}$  im HS Zustand ein zweites Dublett, welches nach seiner Quadrupolaufspaltung charakteristisch für  $Fe^{(III)}$  im LS Zustand ist <sup>61,62,106</sup>, aber nicht in seinen IS-Werten. Im Allgemeinen verringern sich die Werte beim Schalten von HS zu LS bei  $Fe^{(III)}$  in unseren sternförmigen Verbindungen, so wie bei den 5-Me Derivaten. In der vorliegenden Arbeit sind die IS Werte im Vergleich zum HS Zustand höher. Um einen LS Zustand anzunehmen müssen wir eine zusätzliche Deformation zwischen den Spinzuständen annehmen, die zwischen HS und LS Zustand wechselt. Daher können wir von einem HS-LS Übergang sprechen. Solche Übergänge treten bei den Verbindungen [H/3Me/Fe/Ru] und [H oder Me/3Me/Fe/Co] auf. Die  $Fe_6Fe$ -Sterne zeigen keine Schalteffekte. Die Temperaturabhängigkeit der Dubletts bei den Arena Verbindungen  $A(Fe^{(III)}-S1):A(Fe^{(III)}-S2)$  zeigt, dass verschiedene  $Fe^{(III)}$  Zentren einen thermisch induzierten elektronischen Schaltvorgang zwischen HS und LS Zustand vollziehen, etwa 24-41 %, z.B. Multistabilität.



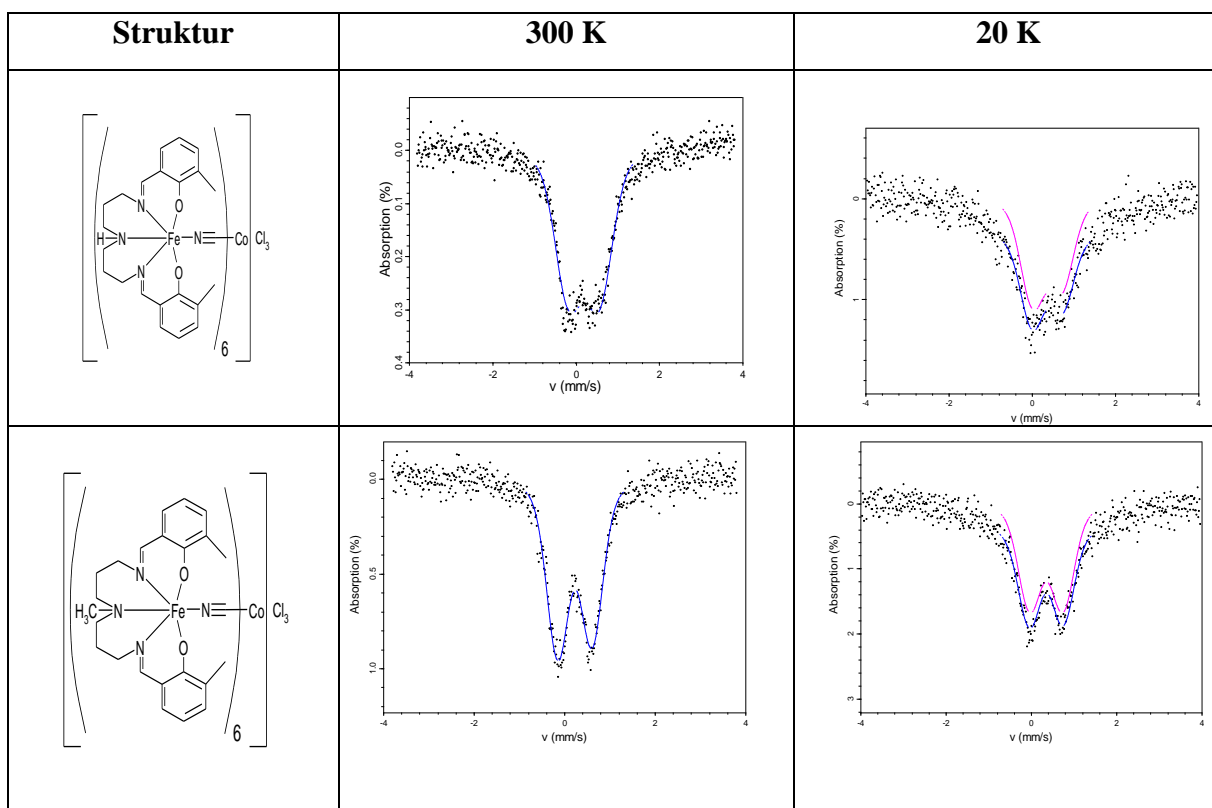


Abbildung 34: Mößbauer Spektren von  $[(N-H-LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}]Cl_3$  und  $[(N-Me-LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}]Cl_2$  bei 300 und 20 K

	HS			HS		
	Fläche (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Fläche (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
300 K						
[H/3Me/Fe/Fe]	73	0.353	0.807	27	-0.119	0.1315
[Me/3Me/Fe/Fe]	75.5	0.358	0.831			
[H/3Me/Fe/Ru]	100	0.41	0.819			
[H/3Me/Fe/Co]	100	0.295	0.784			
[Me/3Me/Fe/Co]	100	0.336	0.766			
20 K						
[H/3Me/Fe/Fe]	76	0.463	0.924	24	-0.02	0.166
[Me/3Me/Fe/Fe]	75.9	0.466	0.971	24.1	-0.02	0.164
[H/3Me/Fe/Ru]	75.4	0.469	0.819	24.6	0.476	2.1
[H/3Me/Fe/Co]	59.4	0.47	0.735	40.6	0.484	2.14
[Me/3Me/Fe/Co]	68.2	0.461	0.791	31.8	0.559	2.24

Tabelle 16: Mößbauer Parameter der multinuklearen Komplexe bei 300 und 20 K

Zusammengefasst, beide N-H und N-Me in der 3-Me-Serie zeigen einen thermisch induzierten Spin-Übergang in den stern-förmigen Verbindungen. Die Eigenschaft des LS-Zustandes im 3-Me unterscheidet sich von denen der 5-Me Serie besonders durch ihre höhere Isomerieverschiebung.

## 6 Chemisches Optimieren durch 5-Methyl und N-Methyl-Substitution in Heptanuklearen Komplexen führt zu Multistabilität, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>58</sup>

F. Renz · V. Martinez · M. Klein · M. Schott ·

T. Hoffmann · M. Blumers · I. Fleischer ·

G. Klingelhöfer · R. Boca · M. Menzel

**Zusammenfassung:** Die Precursors  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-R-L})\text{Cl}]$  ( $\text{N-R-LH}_2 = \text{N}$ , N'-bis(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyliden)-1,7-diamino-4-R-4-azaheptan, R = H, methyl(Me)) sind High Spin ( $S = 5/2$ ) Komplexe. Die Lewis-sauren Precursor wurden mit Lewis-Base-Brücken-Molekülen  $[\text{M}(\text{CN})_x]^{y-}$  (M =  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ) umgesetzt zu Heptanuklearen sternförmigen  $[\text{M}\{\text{CN-Fe}^{\text{III}}(\text{N-R-L})\}_x]\text{Cl}_y$  molekularen Schaltern.

Die sternförmigen Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin Systeme. Beim Abkühlen auf 20K zeigen einige der Verbindungen Multistabilität, z.B. wechseln, wie es die Mößbauer Spektroskopie zeigt, einige Eisen(III) Zentren innerhalb eines Moleküls ihren Spin Zustand.

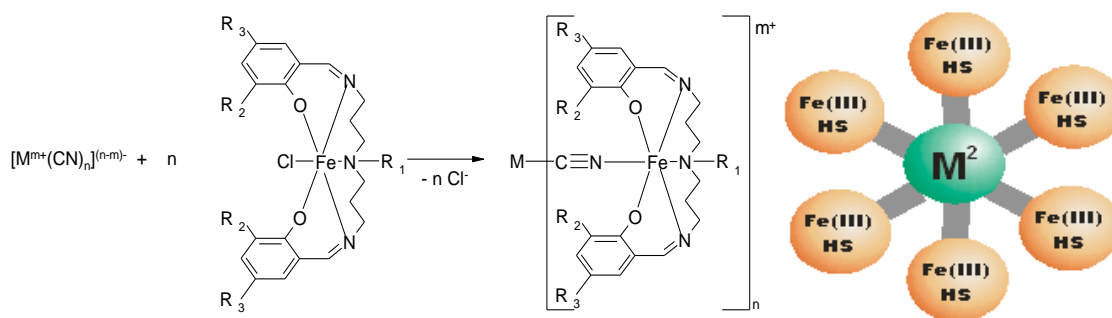


Abbildung 35: Darstellung und Topologie der Heptanuklearen Komplexverbindungen ( $M = M^2 = \text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ) ausgehend von mononuklearen Precursor  $[\text{N-H-L}]\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}$  und  $[\text{N-Me-L}]\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}$  (mit  $R_1 = \text{H}$ , Methyl;  $R_2 = \text{H}$ ;  $R_3 = \text{Methyl}$  (=5-Me))

## 6.1 Einleitung

Überlegtes Zusammenstellen von molekularen Eigenschaften ist zurzeit eine Herausforderung der modernen Chemie. Ein Weg ist das chemische Optimieren. In dieser Linie ist unser synthetisches Ziel systematische chemische Veränderungen z.B. den Pentadentatligand  $LH_2$  und seinen Komplexen  $[Fe^{(III)}(N-R-L)X]$  ( $LH_2 = \text{bis}(3\text{-salicyliden aminopropyl})$ ) zu multinukleare Verbindungen kombinieren.<sup>60-62,64-66,102-107</sup>

In letzter Zeit erhielten wir neue Molekulare Schalter mit Multistabilität, z.B. mehrfache thermisch induzierte Übergänge zwischen Low Spin (LS)  $^2T(O_h)$  und High Spin (HS)  $^6A(O_h)$ , verschiedener Verbindungen: Tetranukleare T-Form<sup>106</sup>, Heptanukleare Sterne<sup>60,61,65,66,102,107</sup>, Nonanukleare Sterne<sup>60-62,65,107</sup>, und die Dodecanuklear Arenen.<sup>64</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurde unser Ziel erweitert um den Effekt der Lewis-Base Stärke in tertiären ( $R=Me$ ) und sekundären Aminen ( $R=H$ ) im Rückgrat des Liganden und 5-methyl-substituiertem Ring zu untersuchen.

Eine neue Serie von Pentadentat Liganden wurde synthetisiert und ihr elektronischer Effekt bei den Mono- und Heptanuklearen Verbindungen untersucht (siehe Abb. 21)

## 6.2 Experimenteller Teil

Die Synthese wurde in Analogie zur Literatur<sup>62,102</sup> durchgeführt. Der Pentadentat Ligand  $N-R-L$  ( $N,N'$ -bis(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyliden)-1,7-diamino-4-R-4-azaheptan), der daraus resultierende Eisen-Precursor und die  $Fe^{(II)}$ ,  $Ru^{(II)}$ , und  $Co^{(III)}$ -Komplexe wurden wie in der Literatur<sup>62,102</sup> beschrieben synthetisiert. Die Hexacyanide  $K_4[Ru(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$  und  $K_3[Co(CN)_6]$  wurden bei Strem Chemicals bestellt und benutzt wie geliefert.

### 6.2.1 Ligand: $N-R-L$

$N-R-L$  ( $N,N'$ -bis(2'-hydroxy-5'-methyl-benzyliden)-1,7-diamino-4-R-4-azaheptan).

Wurde durch Schiff'sche Base Kondensation von 5-Methyl-Salicylaldehyd (50 mmol). Mit bis(3-aminopropyl)(R)amin (25 mmol) dargestellt, beide gelöst in Methanol (20  $cm^3$ ). Die Mischung wurde für 10 min unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde direkt zur Darstellung der Precursor eingesetzt.

### 6.2.2 Precursor $[Fe^{(III)}(^{N-R-L})Cl]$

Ein Lösung von wasserfreiem Eisen<sup>(III)</sup>chlorid (25 mmol) in Methanol (50 cm<sup>3</sup>) wurde zu der frisch synthetisieren Lösung von <sup>N-R-L</sup> gegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und dann Triethylamin (50 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde dann eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen erhielt man Kristalle. Diese wurden gesammelt, in Methanol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

$[Fe^{(III)}(^{N-H-L})Cl]$ (= [H/5Me/Fe/Cl]) Ausbeute: 72% Rel. zu Fe (M = 456.78 g/mol).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClFe inkl. 1.0 H<sub>2</sub>O 1.5 CH<sub>3</sub>OH (%): C(53.98),H(6.75), N(8.04); gefunden: C(53.8), H(6.2), N(7.4). IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3423 cm<sup>-1</sup> (N-H, val.), 2921 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 1500–1600 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 750–760 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.); FD MS m/z = 456.9 (25%,  $[Fe^{(III)}(^{N-H-L})Cl]^+$ ), 421.8 (100%,  $[Fe^{(III)}(^{N-H-L})]^+$ ).

$[Fe^{(III)}(^{N-Me-L})Cl]$ (= [Me/5Me/Fe/Cl]) Ausbeute: 100% Rel. zu Fe (M= 470.81 g/mol).

Elementaranalyse berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>ClFe incl. 4.5 H<sub>2</sub>O (%): C(50.06), H(6.94), N(7.61); gefunden: C(50), H(6), N(7). IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3421 cm<sup>-1</sup> (N-H, val.), 2921 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 1500–1600 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 750–760 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.); FD MS m/z = 470.3 (15%,  $[Fe^{(III)}(^{N-Me-L})Cl]^+$ ), 435.3 (100%,  $[Fe^{(III)}(^{N-Me-L})]^+$ ).

### 6.2.3 Multinuklear heptanuklear sternförmig $[(^{N-R-L}Fe^{(III)})NC]_6Fe^{(II)}Cl_2$ , $[(^{N-R-L}Fe^{(III)})NC]_6Co^{(III)}Cl_3$ , $[(^{N-R-L}Fe^{(III)})NC]_6Ru^{(II)}Cl_2$

Die Komplexe wurden alle nach folgender allgemeiner Vorschrift synthetisiert.<sup>62,102</sup>

Ein Millimol des Precursors (siehe Abschnitt 6.2.2) wird in Methanol (150 cm<sup>3</sup>) gelöst und ein Wasser – Methanol (1:1) Gemisch (15 cm<sup>3</sup>) des entsprechenden Cyanids (1/6 mmol für die Hexacyanide K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>], und K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]) werden langsam zugetropft.

Nach einer Stunde rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 50 cm<sup>3</sup> (Badtemperatur unter 35°C) reduziert. Nach Zugabe von 150 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser fällt das Produkt aus, welches langsam durch eine Fritte abfiltriert wird. Das Produkt wurde mit destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

$[(^{\text{N-H}}\text{LFe}^{\text{III}}\text{NC})_6\text{Fe}^{\text{II}}]\text{Cl}_2 (= [\text{H}/5\text{Me}/\text{Fe}/\text{Fe}])$  Ausbeute: 60.5% rel. zu Fe ( $M = 2810.8$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{138}\text{H}_{162}\text{Cl}_2\text{Fe}_7\text{N}_{24}\text{O}_{12}$  (%): C(58.97), N(11.96), H(5.81); mit 5.1  $\text{CH}_3\text{OH}$  2.5  $\text{KCl}$  6.9  $\text{H}_2\text{O}$  C(52.32) N(10.23) H(6.02); gefunden: C(52.33), H(6.02), N(10.23). IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $3422 \text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ , val.),  $2049.6 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , val.),  $1625 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ , val.),  $1600\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.),  $760\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$  (C–H, o. o. p.) ESI-MS: 2318.75.

$[(^{\text{N-Me}}\text{LFe}^{\text{III}}\text{NC})_6\text{Fe}^{\text{II}}]\text{Cl}_2 (= [\text{Me}/5\text{Me}/\text{Fe}/\text{Fe}])$  Ausbeute: 44.2% rel. zu Fe ( $M = 2895.0$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $\text{C}_{144}\text{H}_{174}\text{Cl}_2\text{Fe}_7\text{N}_{24}\text{O}_{12}$  (%): C(59.74), N(11.61), H(6.06); mit 1.1  $\text{CH}_3\text{OH}$  2.2  $\text{H}_2\text{O}$  1.1  $\text{KCl}$  C(56.51) N(10.90) H(5.93); gefunden: C(57.0), H(6.32), N(11.69). IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) =  $3443 \text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ , val.),  $2049.6 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , val.),  $1624.5 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ , val.),  $1600\text{--}1500 \text{ cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.),  $760\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$  (C–H, o.o.p.) ESI-MS: 2388.8.

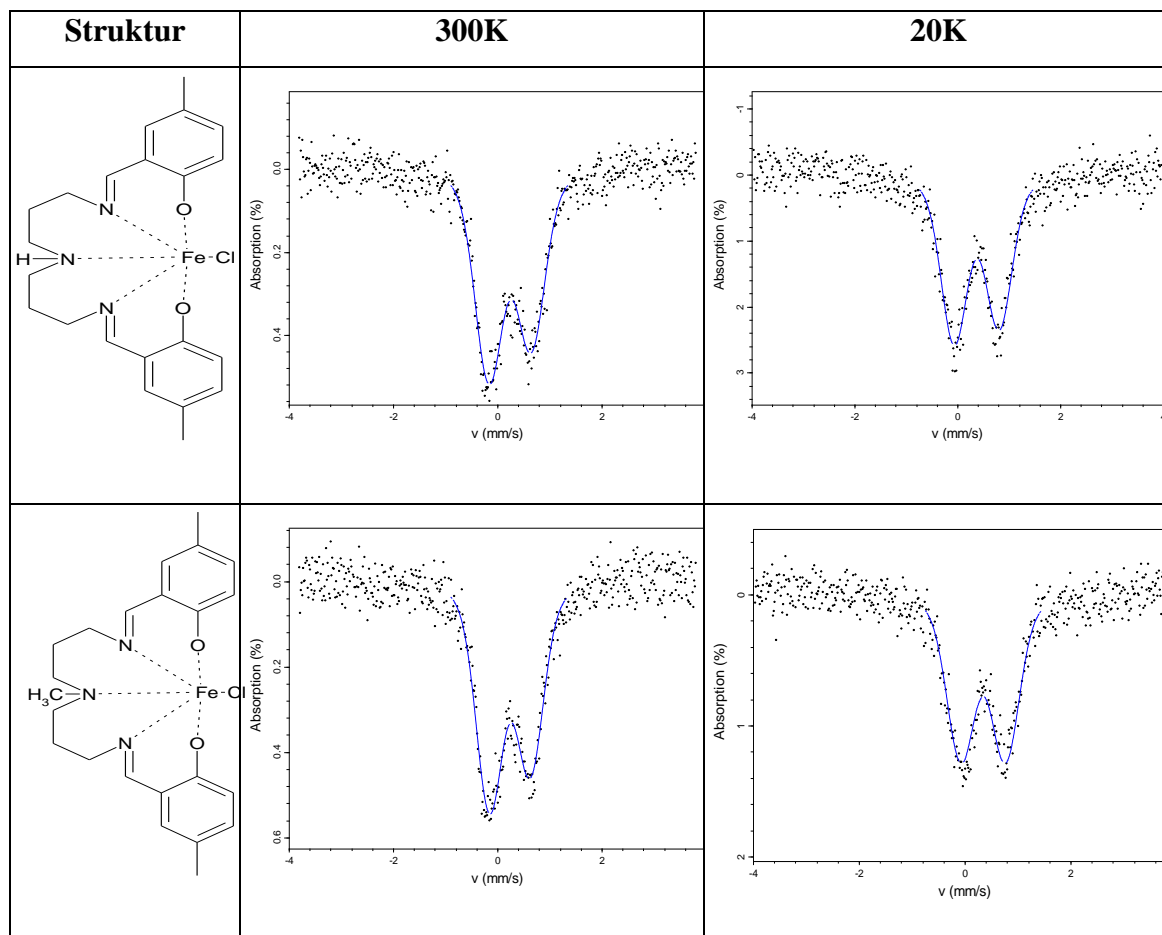


Abbildung 36: Mößbauer Spektrum der Precursor  $[Fe^{(III)}(N-H-L)Cl]$  und  $[Fe^{(III)}(N-Me-L)Cl]$  at 300 und 20 K

	300 K			20 K		
	HS			HS		
	Pop (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Pop (%)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
$[H/5Me/Fe/Cl]$	100	0,346	0,823	100	0,467	0,88
$[Me/5Me/Fe/Cl]$	100	0,342	0,792	100	0,452	0,853

Tabelle 17: Mößbauer Parameter der Precursor  $[Fe^{(III)}(N-H-L)Cl]$  und  $[Fe^{(III)}(N-Me-L)Cl]$  bei 300 und 20 K

$[(N-H-L)Fe^{(III)}NC]_6Ru^{(II)}Cl_2 (= [H/5Me/Fe/Ru])$  Ausbeute: 71.0% rel. zu Ru ( $M = 2856.0$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{138}H_{162}Cl_2Fe_6RuN_{24}O_{12}$  (%): C(58.04), N(11.77), H(5.72); mit 7.1  $CH_3OH$  3.7  $H_2O$  2.4  $KCl$  C(52.44) N(10.11) H(5.98); gefunden: C(52.44), H(5.97), N(10.11). IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3419.6  $cm^{-1}$  (N-H, val.), 2919.4  $cm^{-1}$  ( $CH_2$ , val.), 2056.3  $cm^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.), 1626  $cm^{-1}$  ( $C=N$ , val.), 1600–1500  $cm^{-1}$  (aromat.  $C=C$ , val.), 760–750  $cm^{-1}$  ( $C-H$ , o.o.p.) ESI-MS: 421.15.

$[(^{N-Me}LFe^{(III)}NC)_6Ru^{(II)}]Cl_2 (= [Me/5Me/Fe/Ru])$  Ausbeute: 59.6% rel. zu Ru ( $M = 2940.2$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{144}H_{174}Cl_2Fe_6RuN_{24}O_{12}$  (%): C(58.83), N(11.43), H(5.97); mit 6.2  $H_2O$  2.3  $KCl$  C(53.66) N(10.43) H(5.83); gefunden: C(53.58), H(5.82), N(10.75). IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) =  $3421$   $cm^{-1}$  (N–H, val.),  $2919.6$   $cm^{-1}$  ( $CH_2$ , val.),  $2067.7$   $cm^{-1}$  und  $2042.8$   $cm^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.),  $1624.3$   $cm^{-1}$  ( $C=N$ , val.),  $1600$ – $1500$   $cm^{-1}$  (aromat.  $C=C$ , val.),  $760$ – $750$   $cm^{-1}$  ( $C-H$ , o.o.p.) ESI-MS: 2433.83.

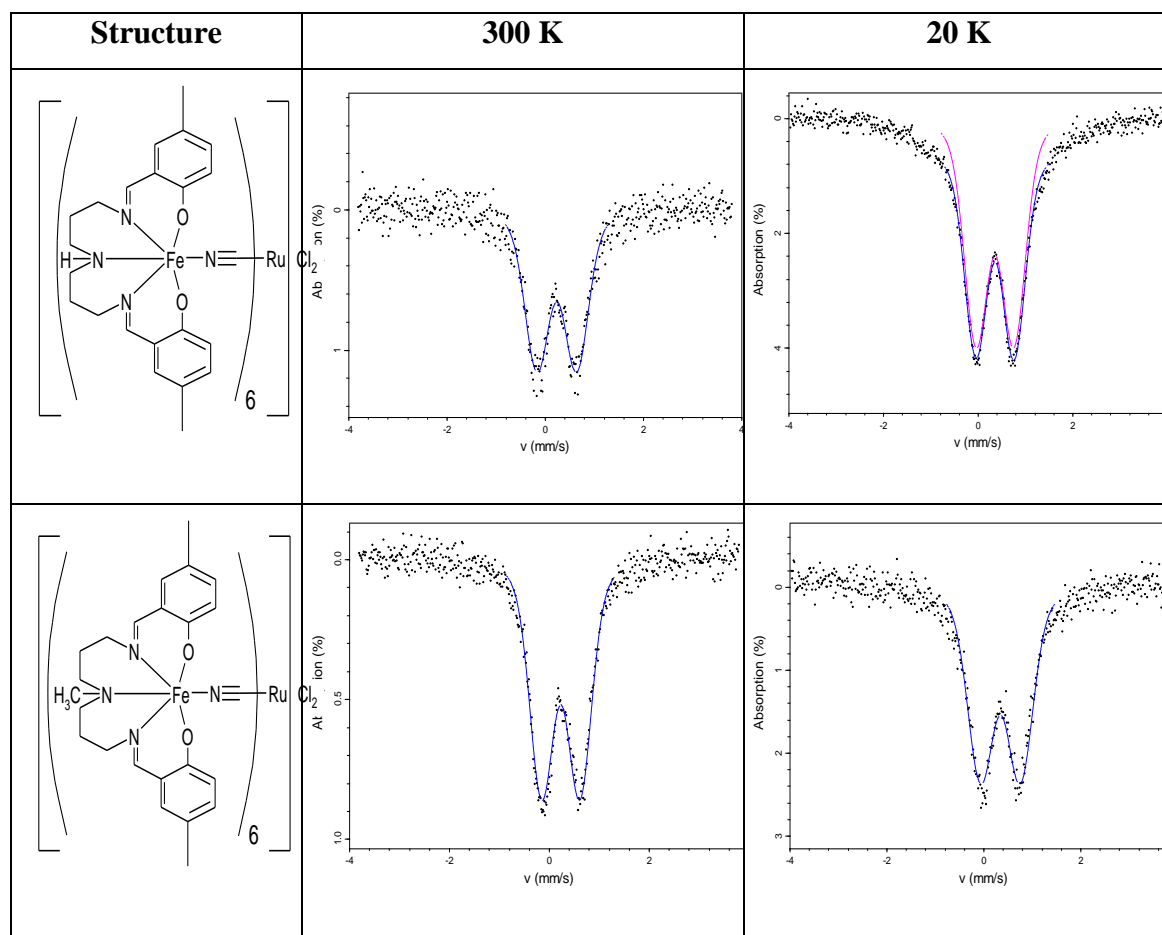


Abbildung 37: Mößbauer Spektren der Precursor  $[(^{N-H}LFe^{(III)}NC)_6Ru^{(II)}]Cl_2$  u.  $[(^{N-Me}LFe^{(III)}NC)_6Ru^{(II)}]Cl_2$  bei 300 und 20 K



	Site 1			Site 2		
	Pop(%)	IS	QS	Pop(%)	IS	QS
300 K						
[H/5Me/Fe/Fe]	86	0.337	0.812	14	-0.086	0.243
[Me/5Me/Fe/Fe]	80.4	0.351	0.773	19.6	-0.124	0.129
[H/5Me/Fe/Ru]	100	0.345	0.814			
[Me/5Me/Fe/Ru]	100	0.34	0.771			
[H/5Me/Fe/Co]	100	0.341	0.796			
[Me/5Me/Fe/Co]	100	0.347	0.764			
20 K						
[H/5Me/Fe/Fe]	85	0.454	0.884	15	0.033	0.163
[Me/5Me/Fe/Fe]	77.3	0.459	0.898	22.7	-0.028	0.339
[H/5Me/Fe/Ru]	78.7	0.466	0.806	21.3	0.423	2.4
[Me/5Me/Fe/Ru]	100	0.453	0.831			
[H/5Me/Fe/Co]	77.4	0.464	0.817	22.6	0.434	2.4
[Me/5Me/Fe/Co]	100	0.467	0.811			

Tabelle 18: Mößbauer Parameter, Isomerieverschiebung (IS) und Quadrupolaufspaltung (QS), der multinuklearen Komplexe bei 300 und 20 K

$[(^{N-H}LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}]Cl_3$  (= [H/5Me/Fe/Co]) Ausbeute: 60.0% rel. zu Co ( $M = 2849.3$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{138}H_{162}Cl_3Fe_6CoN_{24}O_{12}$  (%): C(58.17), N(11.80), H(5.73); mit 9.9  $CH_3OH$  0.8  $KCl$  C(55.06) N(10.42) H(6.00); gefunden: C(55.17), H(6.06), N(10.11). IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3421.4  $cm^{-1}$  (N–H, val.), 2920.5  $cm^{-1}$  ( $CH_2$ , val.), 2130.6  $cm^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.), 1623.5  $cm^{-1}$  ( $C=N$ , val.), 1600–1500  $cm^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 760–750  $cm^{-1}$  (C–H, o. o. p.) ESI-MS: 1900.6.

$[(^{N-Me}LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}]Cl_3$  (= [Me/5Me/Fe/Co]) Ausbeute: 72.5% rel. zu Co ( $M = 2933.52$  g/mol). Elementaranalyse berechnet für  $C_{144}H_{174}Cl_3Fe_6CoN_{24}O_{12}$  (%): C(58.96), N(11.46), H(5.98); mit 14.5  $H_2O$  C(54.14) N(10.52) H(6.40); gefunden: C(54.07), H(6.12), N(10.77). IR (KBr):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) = 3422  $cm^{-1}$  (N–H, val.), 2921  $cm^{-1}$  ( $CH_2$ , val.), 2128.5  $cm^{-1}$  ( $C\equiv N$ , val.), 1622–6  $cm^{-1}$  ( $C=N$ , val.), 1600–1500  $cm^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 760–750  $cm^{-1}$  (C–H, o. o. p.) ESI-MS: 1956.65.

### 6.3 Mößbauer Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Mößbauer Spektren zwischen Helium und Raumtemperatur wurde ein konventionelles Spektrometer benutzt. ( $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  Quelle, Kalibration auf  $\alpha\text{-Fe}$  bei Raumtemperatur; IS Werte sind relative zu  $\alpha\text{-Fe}$ ).

### 6.4 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 36 und Tabelle 17 zeigt die temperaturabhängigen Mößbauerspektren und -daten von  $[\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{N}^{\text{-H}}\text{-L})\text{Cl}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{(III)}}(\text{N}^{\text{-Me}}\text{-L})\text{Cl}]$  Precursor Verbindungen.

Bei 300 K und 20 K zeigt das Mößbauerspektrum ein Quadrupoldublett, charakteristisch für  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$  im HS Zustand ( $S = 5/2$ ).<sup>60-62,64-66,102,106,107</sup>

Die Mößbauer Parameter folgen der Thermalprogression bis hinunter zu 20 K. Die dargestellten Precursor und Heptanuklearen Komplexe wurden mittels IR und  $\text{M}^+$  (oder  $\text{MCl}^+$ ) Peaks im ESI Massen Spektrometer identifiziert.

Da im IR keine Anzeichen einer Aufspaltung der charakteristischen CN Streckschwingung zu erkennen sind deutet dies auf eine hoch symmetrische Koordinationssphäre um das Zentralatom  $\text{Co}^{\text{(III)}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{(II)}}$  und  $\text{Fe}^{\text{(II)}}$  hin (siehe Abb. 35).

Die Verschiebung der CN-Bande für alle Produkte ist charakteristisch für eine verbrückende Koordination.

Abbildung 37 und Tabelle 18 zeigen die temperaturabhängigen Mößbauer Spektren und die zugehörigen Daten für die heptanuklearen Verbindungen mit N-H- und N-Me-Substitution. Bei 300 K wurde ein Quadrupoldublett gemessen, welches charakteristisch ist für  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$  im HS Zustand ( $S = 5/2$ ).<sup>60-62,64-66,102,106,107</sup>

Der N-Me- substituierten Precursor, zu niedrigeren Werten verschoben, sowohl bei der Isomerieverschiebung (IS) als auch bei der Quadrupolaufspaltung (QS).

Dies ist ein Anzeichen für den niedrigen nukleophilen Charakter der Lewis Base.

Die IS der N-H Precursor liegt bei höheren Werten, verglichen mit ihren Heptanuklearen sternförmigen Verbindungen  $\text{Fe}_6\text{Fe}$ ,  $\text{Fe}_6\text{Ru}$  und  $\text{Fe}_6\text{Co}$ . Dies kehrt sich um bei den N-Me Verbindungen. Für beide, N-H und N-Me erhöht sich die QS beim Ausbilden der heptanuklearen Sterne.

Im Fall der  $[\text{H}, \text{Me}/5\text{Me}/\text{Fe}/\text{Fe}]$ -Verbindung wurde ein zweites Dublett beobachtet, welches einem  $\text{Fe}^{\text{(II)}}$  im Low Spin Zustand in der zentrale  $[\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN})_6]^{4-}$  Einheit zugeordnet werden konnte.<sup>64,66</sup>

Bei 20 K zeigt das Mößbauer Spektrum von  $[\text{H}/5\text{Me}/\text{Fe}/\text{Ru}]$  und  $[\text{H}/5\text{Me}/\text{Fe}/\text{Co}]$  neben dem  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$  im HS Zustand ein zweites Dublett, welches charakteristisch ist für  $\text{Fe}^{\text{(III)}}$  im

LS Zustand ist.<sup>61,62,106</sup> Die Korrespondierenden N-Me-Verbindungen sind bei allen Temperaturen im High Spin Zustand. Dasselbe gilt für beide Fe<sub>6</sub>Fe Sterne.

Die Temperaturabhängigkeit der Dubletts bei den Arena Verbindungen

A(Fe<sup>(III)</sup>-S1):A(Fe<sup>(III)</sup>-S2) zeigt, dass verschiedene Fe<sup>(III)</sup> Zentren in [H/5Me/Fe/Ru] und [H/5Me/Fe/Co] einen thermisch induzierten elektronischen Schaltvorgang zwischen HS und LS Zustand vollziehen, etwa 21-23%, z.B. Multistabilität.

Zusammengefasst gilt für die 5-Me Verbindungen, das N-Methyl den nukleophilen Charakter der Lewis Base verringert und den Fe(III)-HS-Zustand stabilisiert.

Dies zeigt sich auch in einer niedrigeren QS. Die Ru und Co N-H-Komponenten zeigen einen thermisch induzierten mehrfachen Spincrossover, z.B. Multistabilität, während N-H- Molekulares Schalten ermöglicht, schaltet N-Me- dies ab.

## 7 Chemisches Optimieren von High Spin Komplexe basierend auf 3- und 4-hydroxy-pentadentat-Fe(III) Komplex-Einheiten, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>107</sup>

*M. Klein & F. Renz*

**Zusammenfassung:** Die Pentadentat Liganden 3-OH-<sup>5</sup>L=[N,N-Bis(1,3-dihydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan] und 4-OH-<sup>5</sup>L=[N,N-Bis(1,4-dihydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan] wurde durch Schiff'sche Base Kondensation zwischen 1,7-diamino-4-azaheptan und dem Dihydroxybenzaldehyd hergestellt. Komplexiert mit Fe(III) führt zu High Spin (S=5/2) Komplexe von [Fe<sup>III</sup>(3-OH-<sup>5</sup>L)Cl] und [Fe<sup>III</sup>(4-OH-<sup>5</sup>L)Cl]. Diese Precursor wurden kombiniert mit [M(CN)<sub>x</sub>]<sup>y-</sup> (M=W(IV), Mo(IV), Ru(II), Co(III)) woraus die Heptanukleare und Nonanukleare Cluster von [M{(CN-Fe<sup>III</sup>(3-OH-<sup>5</sup>L))<sub>x</sub>}Cl<sub>y</sub>] und [M{(CN-Fe<sup>III</sup>(4-OH-<sup>5</sup>L))<sub>x</sub>}Cl<sub>y</sub>] resultierten. Diese sternförmigen Hepta- und Nonanuklearen Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin Systeme. Wie die Mößbauer Spektren zeigen, schalten, beim Abkühlen auf 10 K, einige der Eisen (III) Zentren zu einem zweiten High Spin Zustand, z.B. Mehrfache elektronische Übergänge. Teile der Verbindungen zeigen einen High Spin nach High Spin Übergang.

### 7.1 Einleitung

Vor kurzem wurden molekulare Schaltbarkeit in sternförmigen Verbindungen beobachtet. Diese Verbindungen zeigten eine Multistabilität, z.B. Mehrfache Spin Übergänge: (1) Die Heptanuklearen Fe<sup>III</sup><sub>6</sub>-Co<sup>III</sup> <sup>61</sup>, (2) die Nonanuklearen Fe<sup>III</sup><sub>8</sub>-Mo<sup>IV</sup> <sup>61,62</sup>, und (3) die Tetranuklearen Fe<sup>III</sup><sub>3</sub>-Cr<sup>III</sup> <sup>106</sup>.

In der vorliegenden Arbeit ist unser Ziel den Effekt der OH-Substitution sowohl in dem Precursor [N-H-<sup>5</sup>LFe<sup>III</sup>Cl] als auch in den zugehörigen Hepta- und Nonanuklearen Verbindungen zu untersuchen.

Die Frage ist ob die Hydroxy-Gruppe einen sterischen oder elektronischen Effekt auf die magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Multistabilität hat.

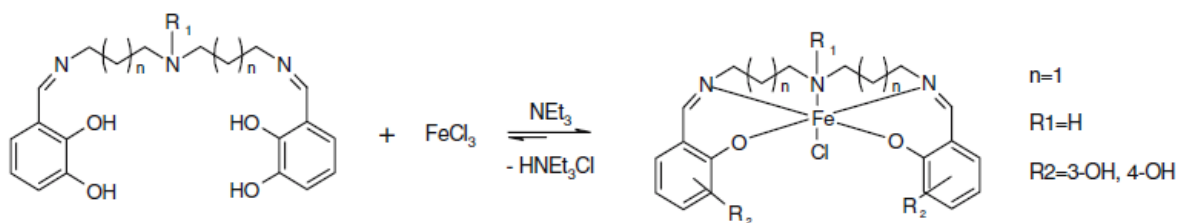


Abbildung 38: Synthese und Struktur der Eisen Precursor  $[Fe(3-OH-^5L)Cl]$ ,  $[Fe(4-OH-^5L)Cl]$ .

## 7.2 Experimenteller Teil

Die Hauptstrategie für die Synthese wurde in Analogie zur Literatur<sup>61,62</sup> durchgeführt.

### 7.2.1 Liganden: 3-OH-<sup>5</sup>L, 4-OH-<sup>5</sup>L

Die Pentadentat Liganden 3-OH-<sup>5</sup>L=N,N'-Bis(1,3-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan, 4-OH-<sup>5</sup>L=N,N'-Bis(1,4-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-5-azaheptan wurde alle über eine Schiff'sche Base Kondensation hergestellt. Das 1,7-diamino-4-azaheptan (0.025 mol) und das entsprechende Dihydroxybenzaldehyd (0.05 mol), beide in Methanol (25 cm<sup>3</sup>) gelöst, wurden langsam zusammengegeben und für 10 min und Rückfluss erhitzt. Die gelbe Lösung wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung des Precursor benutzt.

### 7.2.2 Precursors $[Fe(3-OH-^5L)Cl]$ , $[Fe(4-OH-^5L)Cl]$

Ein Lösung von wasserfreiem Eisen<sup>(III)</sup>chlorid (25 mmol) in Methanol (50 cm<sup>3</sup>) wurde zu der frisch synthetisieren Lösung des Pentadentat Ligand gegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und dann Triethylamin (50 mmol) hinzugegeben (siehe Abb. 38). Die erhaltene Lösung wurde dann eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen erhielt man Kristalle. Diese wurden gesammelt, in Methanol um kristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

$[Fe(3-OH-^5L)Cl]$ : Ausbeute: 71% Rel. zu Fe (M=462 g/mol). Analyse berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ClFeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (%): C (51.91), N (7.66), H (5.45); mit 6.2 mol CH<sub>3</sub>OH: C:47.58 N:6.35 H:7.59 gefunden: C (45.82), N (7.68), H(5.64). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})= 1647 \text{ cm}^{-1}$  (-C=N-),  $787 \text{ cm}^{-1}$  (aromat. H) MALDI-TOF MS  $m/z=425.0$  ( $[Fe(3-OH-^5L)Cl]^+$ )

$[Fe(4-OH-^5L)Cl]$ : Ausbeute: 66% Rel. zu Fe (M=462 g/mol). Analyse berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ClFeN<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (%): C (51.91), N (9.08), H (5.45); mit 3.80 CH<sub>3</sub>OH 0.1 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>NCl 1.10 FeCl<sub>3</sub> C(37.74) N(5.59) H(5.41); gefunden: C (37.95), N (5.39), H(5.26).

IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=1648 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{N}-$ ),  $853 \text{ cm}^{-1}$  (aromat. H),  $760-770 \text{ cm}^{-1}$  (C-H, out of plane= o.o.p.). FD MS  $m/z=425$  ( $[\text{Fe}(4\text{-OH-}^5\text{L})\text{Cl}]^+$ ).

**7.2.3 Multinukleare Komplexe**  $[\text{W}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\}_8]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{W}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_8]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\}_8]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_8]\text{Cl}_4$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_3$ ,  $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_3$

Die Komplexe wurden alle nach folgender allgemeiner Vorschrift synthetisiert. 0.001 Mol des Precursors wird in Methanol ( $100 \text{ cm}^3$ ) gelöst und ein Wasser – Methanol (1:1) Gemisch ( $10 \text{ cm}^3$ ) des entsprechenden Cyanids ( $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{W}(\text{CN})_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ ) 0.125 mmol für die Oktacyanide (und 0.17 mmol für die Hexacyanide) werden langsam zu getropft. Nach 30 Minuten rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf  $50 \text{ cm}^3$  (Badtemperatur unter  $35^\circ\text{C}$ ) reduziert. Nach Zugabe von  $150 \text{ cm}^3$  destilliertem Wasser fällt das Produkt aus, welches langsam durch eine Fritte abfiltriert wird. Das Produkt wurde mit destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum für 24 Stunden getrocknet. Zu beachten ist, dass im Allgemeinen ein zu niedriger Kohlenstoffanteil gemessen wird, was auf den unvollständigen Zerfall in  $\text{CO}_2$  durch Bildung von Metallcarbiden zurückzuführen ist.

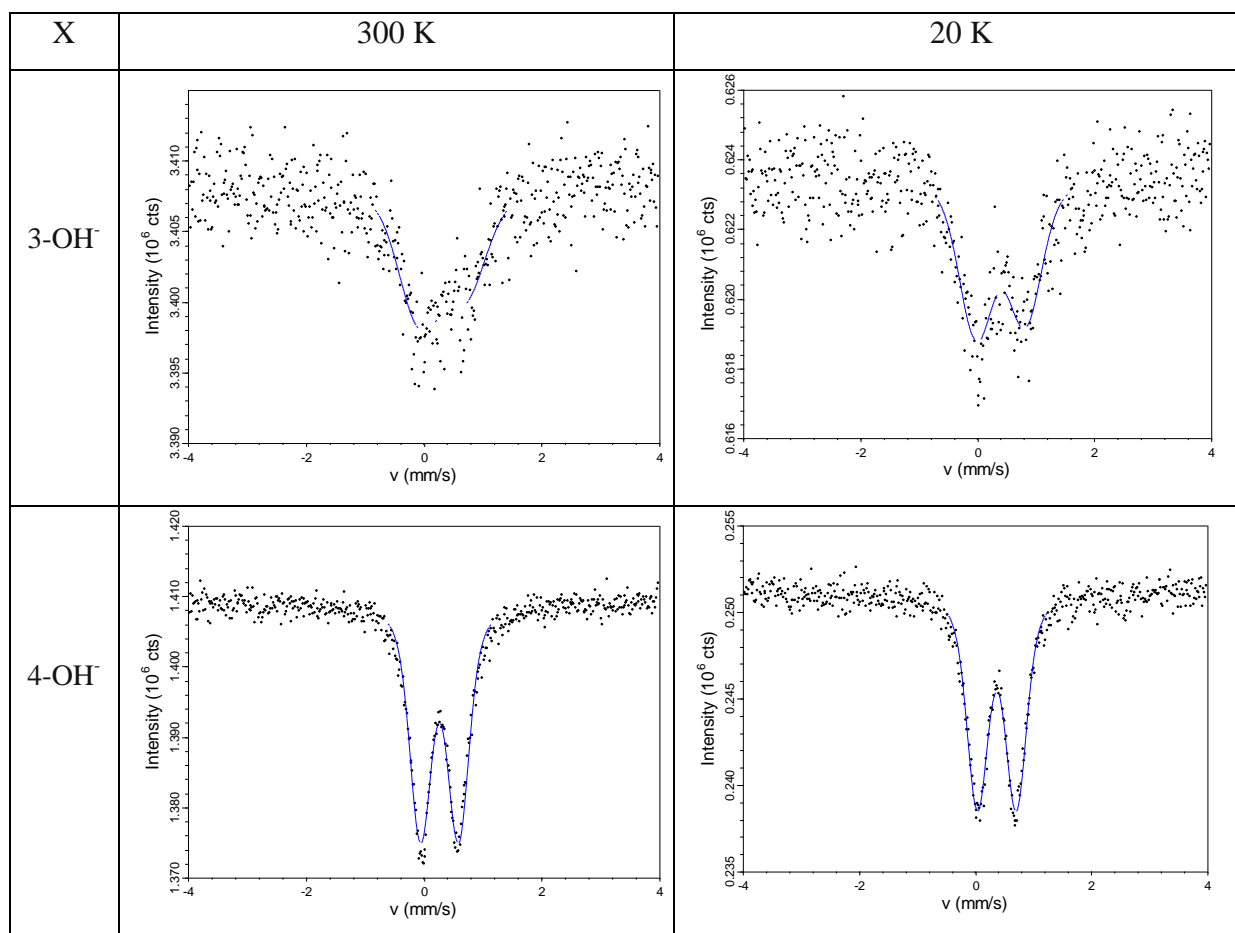


Abbildung 39: Mößbauer Spectren der Precursor  $[FeIII(X-^5L)Cl]$  bei 300 und 20 K.

$[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_8]Cl_4$ : Ausbeute: 29% Rel. to Mo (3754.42 g/mol). Analyse berechnet für  $C_{160}H_{184}Cl_4Fe_8MoN_{32}O_{32}$  (%): C(52.44), N(11.65), H(4.82); mit KCl C (43.47) N(10.14) H(4.20); gefunden: C(45.22), N(3.70), H(1.40). IR (KBr):  $\nu(cm^{-1})=2103$  ( $-C\equiv N-$ ); 1650 ( $-C=N-$ ); 1500-1600  $cm^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 750-760  $cm^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

$[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(4-OH-^5L)\}_8]Cl_4$ : Ausbeute: 77% Rel. to Mo (3754.42 g/mol). Analyse berechnet für  $C_{160}H_{184}Cl_4Fe_8MoN_{32}O_{32}$  (%): C(52.44), N(11.65), H(4.82); mit 1.87 KCl 0.51  $CH_3OH$  C(37.35) N(8.44) H(3.88); gefunden: C(33.72), N(8.83), H(4.26). IR (KBr):  $\nu(cm^{-1})=2109$  ( $-C\equiv N-$ ); 1643 ( $-C=N-$ ); 1500-1600  $cm^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 750- 760  $cm^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

$[W^{IV}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_8]Cl_4$ : Ausbeute: 86% Rel. to W (3942.33 g/mol). Analyse berechnet für  $C_{160}H_{184}Cl_4Fe_8WN_{32}O_{32}$  (%): C(51.27), N(11.39), H(4.71); mit 5.5 KCl

C(45.22) N( ) H(5.90); gefunden: C(45.07), N( ), H(5.92). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=2099$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}-$ ); 1649 ( $-\text{C}=\text{N}-$ ); 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 750-760  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)  
 $[\text{W}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_8]\text{Cl}_4$ : Ausbeute: 45% Rel. to W (3942.33 g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{160}\text{H}_{184}\text{Cl}_4\text{Fe}_8\text{WN}_{32}\text{O}_{32}$  (%): C(51.27), N(11.39), H(4.71); mit 11×KCl C (41,17) N(9,6) H(3,97); gefunden: C(33.54), N(10.21), H(4.15). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=2105$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}-$ ); 1642 ( $-\text{C}=\text{N}-$ ); 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 750-760  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

Eisen Precursor	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
Mößbauer Parameter 300 K			
3-OH-5LFeCl	0,311	0,785	100
4-OH-5LFeCl	0,258	0,645	100
Mößbauer Parameter 20 K			
3-OH-5LFeCl	0,389	0,833	100
4-OH-5LFeCl	0,363	0,669	100

Tabelle 19: Mößbauer Parameter der Eisen Precursor

$[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_2$ : Ausbeute: 82% Rel. to Ru (2808.48 g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{120}\text{Cl}_2\text{RuH}_{138}\text{Fe}_6\text{N}_{24}\text{O}_{24}$  (%): C(52.55), N(11.67), H(4.83); mit 14  $\text{CH}_3\text{OH}$  5.4 KCl C (43.99) N (9,19) H (5.34); gefunden: C(43.70), N(10.07), H(6.21). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=2054$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}-$ ), 1648  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{N}-$ ), 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 750-760  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

$[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_2$ : Ausbeute: 41% Rel. to Ru (2808.48 g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{120}\text{Cl}_2\text{RuH}_{138}\text{Fe}_6\text{N}_{24}\text{O}_{24}$  (%): C(52.55), N(11.67), H(4.83); mit 7.3 KCl C (39.65) N(9.25) H(3.83); gefunden: C(31.99), N(7.37), H(4.45). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=2046$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}-$ ), 1646  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{N}-$ ), 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 750-760  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

$[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_3$ : Ausbeute: 26% Rel. to Co (2802.79 g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{120}\text{Cl}_3\text{CoH}_{138}\text{Fe}_6\text{N}_{24}\text{O}_{24}$  (%): C(52.68), N(11.70), H(4.84); mit 7.70 KCl C (42.71) N(9.96) H(4.12) ; gefunden: C(39.19), N(7.24), H(5.40). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=2124$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}-$ ), 1648  $\text{cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{N}-$ ), 1500-1600  $\text{cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.), 750-760  $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)



$[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]\text{Cl}_3$ : Ausbeute: 39% Rel. to Co (2802.79 g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{120}\text{Cl}_3\text{CoH}_{138}\text{Fe}_6\text{N}_{24}\text{O}_{24}$  (%): C(52.68), N(11.70), H(4.84); mit 10.8 KCl C (38.97) N(9.32) H(3,86); gefunden: C(32.26), N(8.82), H(4.95). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=2126$  ( $-\text{C}\equiv\text{N}^-$ ),  $1647 \text{ cm}^{-1}$  ( $-\text{C}=\text{N}^-$ ),  $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.),  $750\text{-}760 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$ , o.o.p.)

#### 7.2.4 Mößbauer Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Mößbauer Spektren zwischen Helium und Raumtemperatur wurde ein konventionelles Spektrometer benutzt. ( $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  Quelle, Kalibration auf  $\alpha\text{-Fe}$  bei Raumtemperatur; IS Werte sind relative zu  $\alpha\text{-Fe}$ ).

### 7.3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 39 und Tabelle 19 zeigen die temperaturabhängigen Mößbauerspektren und -daten der  $[\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\text{Cl}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\text{Cl}]$  Precursor Verbindungen.

Bei 300 K zeigt das Mößbauerspektrum ein Quadrupoldublett, welches charakteristisch ist für  $\text{Fe}^{\text{III}}$  im HS Zustand ( $S = 5/2$ ).<sup>61,62</sup>

Im Gegensatz zu 3-OH ist die 4-OH Verbindung symmetrisch. Bei 20 K wurde dasselbe Quadrupoldublett beobachtet wie bei Raumtemperatur. Die dargestellten Hepta- und Nonanuklearen Komplexe wurden mittels IR und  $\text{M}^+$  Peaks im ESI Massen Spektrometer identifiziert. Da im IR keine Anzeichen einer Aufspaltung der charakteristischen CN Streckschwingung zu erkennen sind deutet dies auf eine hoch symmetrische Koordinationssphäre um das Zentralatom  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{W}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  hin, z.B. entweder sind alle acht oder keines der Cyanide verbrückend. Die Verschiebung der CN-Bande für alle Produkte ist charakteristisch für eine verbrückende Koordination.

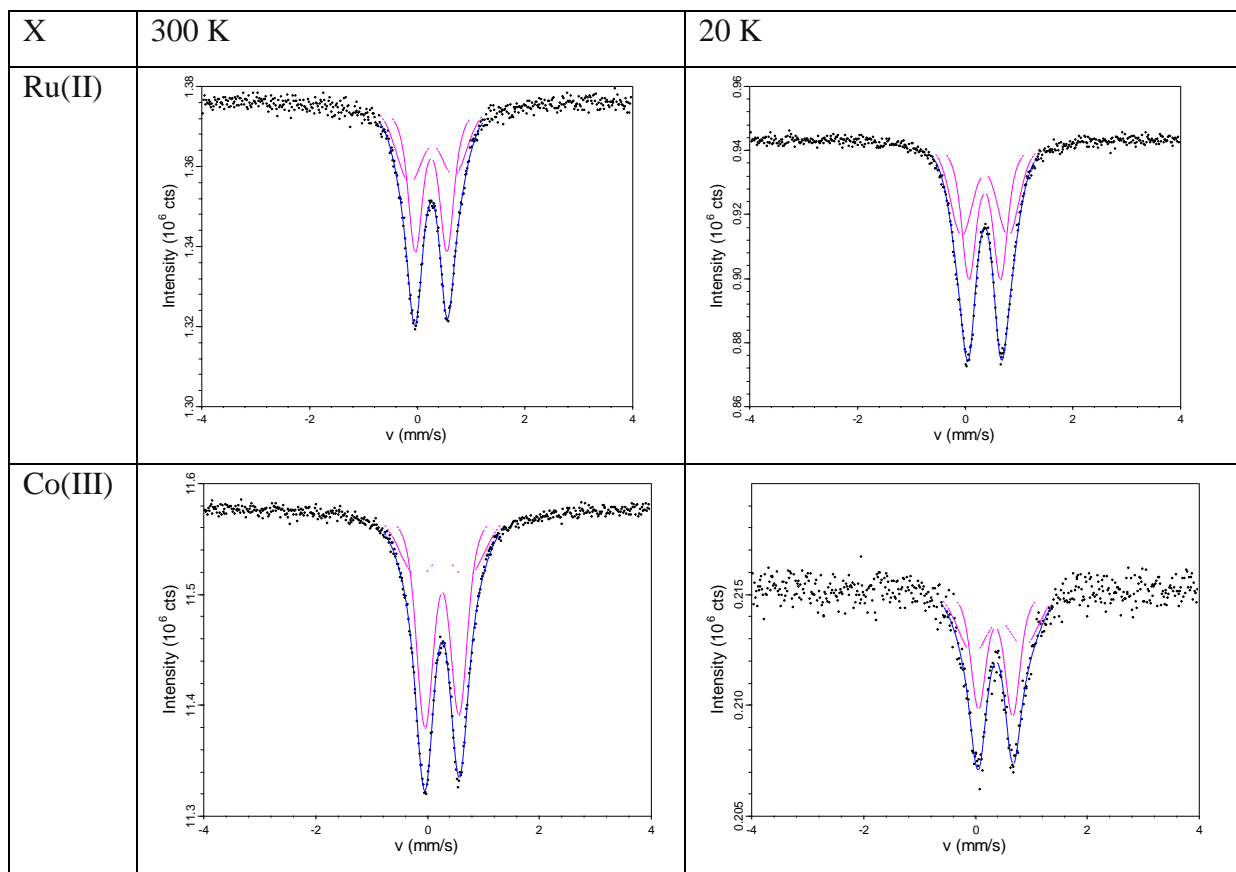


Abbildung 40: Mößbauer Spektren der sternförmigen heptanuklearen Verbindungen  $[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^3\text{L})\}_6]^{2+}$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(4\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]^{3+}$  bei 300 und 20 K.

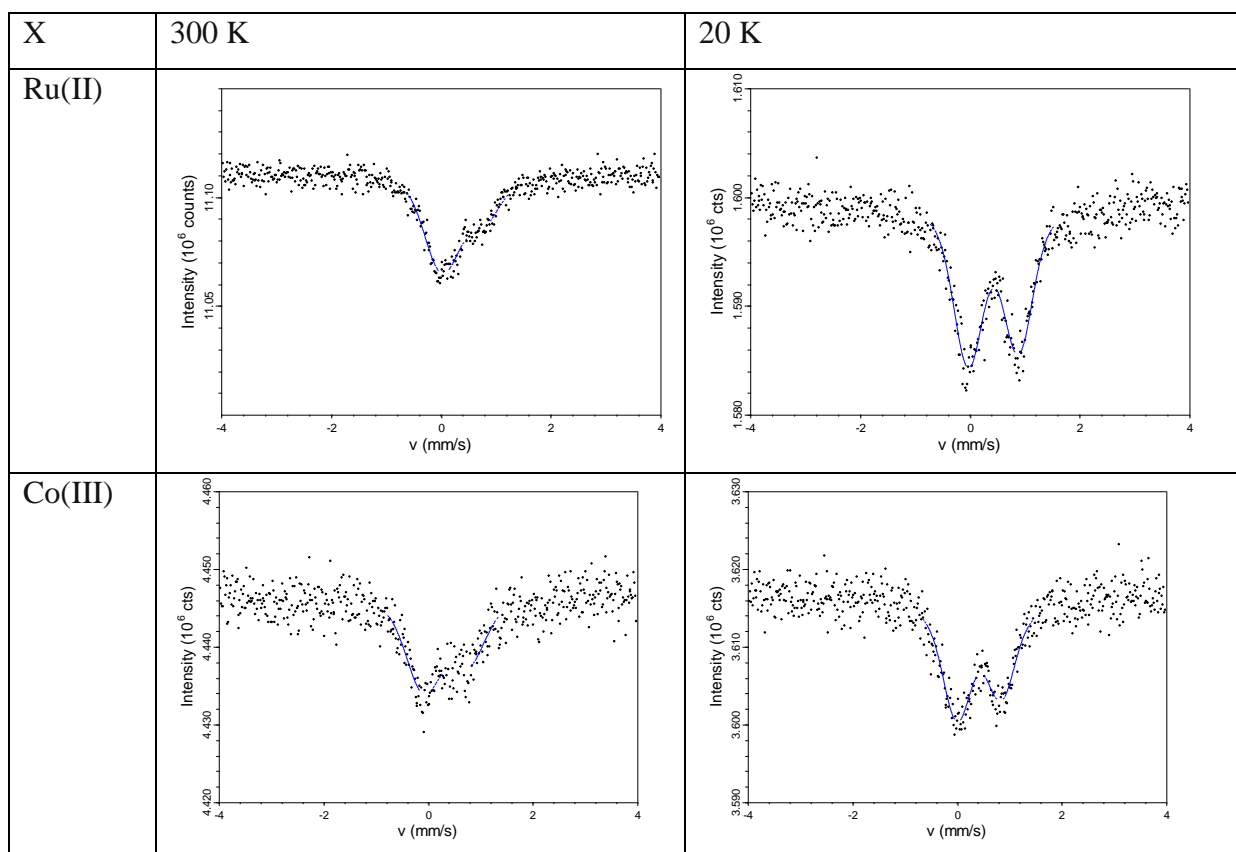


Abbildung 41: Mößbauer Spektren der sternförmigen heptanuklearen Verbindungen  $[\text{Ru}^{\text{II}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^3\text{L})\}_6]^{2+}$  und  $[\text{Co}^{\text{III}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(3\text{-OH-}^5\text{L})\}_6]^{3+}$  bei 300 und 20 K.

Mößbauer Parameter der hepta- und nonanuklearen Verbindungen bei 300 K

Mößbauer Parameter 300 K	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.344	0.804	100	–	–	–
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.322	0.837	100	–	–	–
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.339	0.816	100	–	–	–
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.381	0.751	100	–	–	–
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.257	0.620	75.1	0.290	1.100	24.9
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.257	0.611	63.3	0.260	0.905	36.7
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.261	0.604	100	–	–	–
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.256	0.589	54.5	0.266	0.829	45.5

Tabelle 20: Mößbauer Parameter der hepta- und nonanuklearen Verbindungen bei 300 K

Mößbauer Parameter 20 K	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.408	0.840	91,7	0,354	1,950	8,3
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.408	0.842	100	–	–	–
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.421	0.916	100	–	–	–
[(3-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.415	0.911	100	–	–	–
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.364	0.651	74.0	0.399	1.160	26.0
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.357	0.613	53.0	0.405	0.910	47.0
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.360	0.624	73.0	0.367	1.100	27.0
[(4-Hydroxy- <sup>55</sup> Fe)-3,3-	0.361	0.588	50.6	0.363	0.868	49.4

Tabelle 21: Mößbauer Parameter der hepta- und nonanuklearen Verbindungen bei 20 K

Abb. 40, 41 und Tabelle 20, 21 zeigen die Mößbauer Spektren der hepta- und nonanuklearen Verbindungen. Bei 300 K wurde ein Quadrupoldublett gemessen, welches charakteristisch ist für Fe(III) im HS Zustand ( $S=5/2$ ).<sup>61,62</sup>

Im Vergleich zu den Precursor ist die Isomerie Verschiebung (IS) um 0.01-0.07mm/s zu höheren Werten, auf der Koordinate der 3-OH Verbindungen, verschoben. Bei den 4-OH Verbindungen gibt es nur eine schwache Verschiebung zwischen -0.01 und 0.03 mm/s. Die Quadrupolaufspaltung der 3-OH Verbindungen verschiebt sich zu höheren Werten um 0.02 – 0.05 mm/s entsprechend für Mo(IV), W(IV) und Co(III). Während sich die Quadrupolaufspaltung (QS) der Ru(II) Verbindung zu kleineren Werten bewegt. Die Quadrupolaufspaltung der 4-OH Verbindungen werden alle zwischen 0.02

– 0.06 mm/s kleiner. Zusätzlich wird bei den 4-OH Verbindungen ein zweites Dublett beobachtet, außer bei Mo(IV), welches charakteristisch ist für Fe(III) im High Spin Zustand.

Bei 20 K wird in den Mößbauer Spektren zusätzlich zu den Fe(III) im HS Zustand ein zweites Dublett beobachtet, welches charakteristisch ist für Fe(III) im High Spin Zustand<sup>61,62,106</sup>, aber mit einer leicht größeren Quadrupolaufspaltung.

Nur die W(IV)-3-OH Verbindung weicht mit einer außerordentlich großen Quadrupolaufspaltung ab. Dies ist vermutlich auf die Änderung der Struktur naher der Koordinationssphäre zuzuschreiben.

Die Isomerie Verschiebung der 3-OH Verbindungen variieren leicht vom 0.02 bis 0.03 mm/s, während die 4-OH Verbindungen fast konstant bleiben bis auf 0.001 bis -0.006 mm/s.

Die Quadrupolaufspaltung der 3-OH Verbindungen zeigt einen Sprung zwischen 0.007 und 0.009 mm/s für W(IV) und Co(III) zu 0.083 mm/s für Mo(IV) und 0.07 mm/s für Ru(II). Dasselbe trifft zu für Ru(II)-4-OH mit 0.081 mm/s, Co(III) mit 0.056 mm/s, Mo(IV) mit 0.045 mm/s und W(IV) mit 0.018 mm/s.

Die Temperaturabhängigkeit der Flächenanteile der entsprechenden Dubletts  $A(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-S1}):A(\text{Fe}^{\text{III}}\text{-S2})$  zeigt, dass verschiedene  $\text{Fe}^{\text{III}}$  Zentren in den hepta- und nonanuklearen Verbindungen einen thermisch induzierten elektronischen Schaltvorgang zwischen HS und LS Zustand vollziehen. z.B. Multistabilität. Bei den 3-OH Verbindungen schaltet nur W(IV) mit etwa 8.3 % zwischen 300 und 20K.

Die 4-OH Verbindungen zeigen 1.1% für W(IV), 3.9% für Ru(II), 10.3% für Co(III) und 27% für Mo(IV).

## 7.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend kann man sagen, dass die 3-OH und 4-OH Substitution des Salicylaldehyds den induzierten HS zu LS Übergang der Fe(III) Einheiten nicht verbessert. Trotzdem ist ein HS zu HS Übergang und eine signifikant stärkere Bindung beim 4-OH Oktaeder zu beobachten.

## 8 Effekt der N-Substitution in multinuklearen Komplexen erlaubt Wechselwirkung zwischen magnetischen Zuständen und Multistabilität, untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>65</sup>

*F. Renz & D. Hill & P. Kerep & M. Klein & R. Müller-Seipel & F. Werner*

**Zusammenfassung:** Eine Serie von Pentadentat Liganden  $N-X-{}^5LH_2$  ( $X=H$ , Methyl, Benzyl)= $N-X$ -saldptn (4- $X-N,N'$ -bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan) wurde durch Schiff'sche Base Kondensation von 1,7-diamino-4- $X$ -azaheptan und Salicylaldehyd, synthetisiert. Komplexierung mit Fe(III) führte zu einer Serie von High Spin ( $S=5/2$ ) Komplexen von  $[Fe^{III}(N-X-{}^5L)Cl]$ . Diese Precursor wurden kombiniert mit  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  und ergaben einer Serie von blauen nonanuklearen Cluster Verbindungen  $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-X-{}^5L)\}_8]Cl_4$ . Diese sternförmigen nonanuklearen Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin Systeme. Beim Abkühlen auf 10 K schalten einige der Eisen(III) Zentren in den Low Spin Zustand, wie die Mößbauer Spektren belegen, z.B. Mehrfache elektronische Übergänge. Teile der Verbindungen vollziehen einen High Spin zu High Spin Übergang. Unter Bestrahlung mit Licht ändert sich die Besetzung leicht.

### 8.1 Einleitung

High Spin Moleküle bergen ein Entwicklungspotential auf dem Feld der Informationsspeicher. Während der letzten Dekaden kristallisierte sich, die Klasse der High Spin Moleküle die Übergangsmetalle enthalten, heraus.<sup>61,62,102,106,108-112</sup>

Die Pentadentat Eisen(III) Precursor, ein molekularer Bindungsteil, zeigt einen thermisch induzierten Spincrossover in folgenden Topologien: (1) mononuklear<sup>104,113-115</sup> [11-14], (2) binuklear<sup>104</sup>, (3) tetranuklear<sup>106</sup>, (4) heptanuklear<sup>61</sup>, (5) nonanuklear.<sup>61,62</sup>  ${}^5LH_2$ =saldptn= $N,N'$ -bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan repräsentiert einen der Kandidaten der als Pentadentat Ligand dienen kann. In der vorliegenden Arbeit ist unser Ziel den Effekt der N-Substitution sowohl in den Precursor  $[N-X-{}^5LFe^{III}Cl]$  als auch den daraus resultierenden Nonanuklearen Analogons  $Fe^{III}_8-Mo^{IV}$  zu untersuchen.

Eine neue Serie am Pentadentat Liganden  $N-X-{}^5LH_2$  ( $X=H$ , Methyl, Benzyl)= $N-X$ -saldptn(4- $X-N,N'$ -bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan) wurde durch

Schiff'sche Base Kondensation von 4-X-1,7-diamino-4-azaheptan mit Salicylaldehyd, synthetisiert wurde.

Die Frage ist, ob der Effekt der N-Substitution einen sterischen oder elektronischen Beitrag zu dem magnetischen und elektronischen Verhalten der Multistabilität, in beiden, den Fe(III) Einheiten und den nonanuklearen Komplexverbindungen, hat.

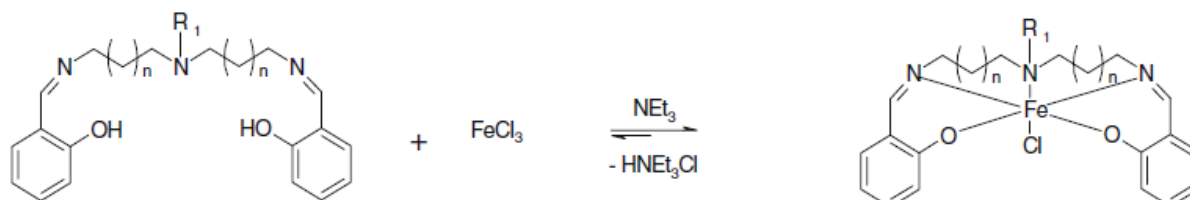


Abbildung 42: Synthese und Struktur der Eisen Precursor  $[Fe(^5L)Cl]$ ,  $[Fe(N\text{-Methyl-}^5L)Cl]$  und  $[Fe(N\text{-Benzyl-}^5L)Cl]$  (mit  $n=1$ ;  $R_1=H$ , methyl, benzyl).

## 8.2 Experimenteller Teil

Die Hauptstrategie für die Synthese erfolgte in Analogie zur Literatur.<sup>61,62</sup>

### 8.2.1 Liganden: $^5L$ , $N\text{-Methyl-}^5L$ und $N\text{-Benzyl-}^5L$

Die Pentadentat Liganden  $^5L=N,N'$ -bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan,  $N\text{-Methyl-}^5L=N,N'$ -bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-methylazaheptan und  $N\text{-Benzyl-}^5L=N,N'$ -bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-benzylazaheptan (siehe Abb. 42) wurden alle über eine Schiff'sche Base Kondensationsreaktion von Salicylaldehyd mit dem entsprechenden Amin hergestellt.

Beides, das Salicylaldehyd (0.05 mol) und das Amin (0.025 mol), gelöst in Methanol (20 cm<sup>3</sup>), werden langsam zusammengegeben und für 10 min unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene gelbe Lösung wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung der Precursor benutzt.

### 8.2.2 Precursor $[Fe(^5L)Cl]$ , $[Fe(N\text{-Methyl-}^5L)Cl]$ und $[Fe(N\text{-Benzyl-}^5L)Cl]$

Ein Lösung von wasserfreiem Eisen<sup>(III)</sup>chlorid (25 mmol) in Methanol (50 cm<sup>3</sup>) wurde zu der frisch synthetisieren Lösung des Pentadentat Ligand gegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und dann Triethylamin (50 mmol) hinzugegeben (siehe Abb. 42). Die erhaltene Lösung wurde dann eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem

Abkühlen erhielt man Kristalle. Diese wurden gesammelt, in Methanol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

[Fe(<sup>5</sup>L)Cl]: Ausbeute: 71% Rel. zu Fe (M=428 g/mol). Analyse berechnet für: C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>ClFeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (%): C(56.03), N(9.80), H(5.41); mit 0.2 CH<sub>3</sub>OH C(55.76) N(9.66) H(5.51); gefunden: C(55.20), N(10.38), H(5.25). IR (KBr): ν(cm<sup>-1</sup>)=3235 cm<sup>-1</sup> (N–H, Valenzstretschwingung=val.), 2927 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 1625 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1500–1600 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 750–760 cm<sup>-1</sup> (C–H, out of plane=o.o.p.). FD MS m/z=428.0 (3.2%, [Fe(<sup>5</sup>L)Cl]<sup>+</sup>), 393.1 (100.0%, [Fe(<sup>5</sup>L)]<sup>+</sup>).

[Fe(N-Methyl-<sup>5</sup>L)Cl] Ausbeute: 68% Rel. to Fe (M=442 g/mol). Analyse berechnet für: C<sub>21</sub>H<sub>25</sub>ClFeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (%): C(56.97), N(9.49), H(5.69); mit 0.5 CH<sub>3</sub>OH C(56.29) N(9.16) H(5.93); gefunden: C(55.48), N(10.79), H(5.84). IR (KBr): ν(cm<sup>-1</sup>)=2927 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 1625 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1500–1600 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 760–770 cm<sup>-1</sup> (C–H, out of plane=o.o.p.). FD MS m/z=442.9 (3.2%, [Fe(N-Methyl-<sup>5</sup>L)Cl]<sup>+</sup>), 408.0 (100.0%, [Fe(N-Methyl-<sup>5</sup>L)]<sup>+</sup>).

[Fe(N-Benzyl-<sup>5</sup>L)Cl] Ausbeute: 27% Rel. to Fe (M=518 g/mol). Analyse berechnet für: C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>ClFeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (%): C(62.49), N(8.10), H(5.63); mit 2.8 CH<sub>3</sub>OH C(58.54) N(6.87) H(7.09); gefunden: C(57.86), N(7.25), H(5.71). IR (KBr): ν(cm<sup>-1</sup>)=2923 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>, val.), 1616 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1500–1600 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 750–760 cm<sup>-1</sup> (C–H, out of plane=o.o.p.). FD MS m/z=518.7 (1.6%, [Fe(N-Benzyl-<sup>5</sup>L)Cl]<sup>+</sup>), 483.3 (62.2%, [Fe(N-Benzyl-<sup>5</sup>L)]<sup>+</sup>).

### 8.2.3 Nonanukleare Komplexe [Mo<sup>IV</sup>{(CN)Fe<sup>III</sup>(<sup>5</sup>L)}<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub>, [Mo<sup>IV</sup>{(CN)Fe<sup>III</sup>(N-Methyl-<sup>5</sup>L)}<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub> und [Mo<sup>IV</sup>{(CN)Fe<sup>III</sup>(N-Benzyl-<sup>5</sup>L)}<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub>

Die Komplexe wurden alle nach folgender allgemeiner Vorschrift synthetisiert. 0.001 Mol des Precursors wird in Methanol (100 cm<sup>3</sup>) gelöst und ein Wasser – Methanol (1:1) Gemisch (10 cm<sup>3</sup>) (K<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]-2H<sub>2</sub>O, (0.125 mmol) werden langsam zugetropft. Nach 30 Minuten rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 50 cm<sup>3</sup> (Badtemperatur unter 35°C) reduziert. Nach Zugabe von 150 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser fällt das Produkt aus, welches langsam durch eine Fritte abfiltriert wird. Das Produkt wurde mit destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

[Mo<sup>IV</sup>{(CN)Fe<sup>III</sup>(<sup>5</sup>L)}<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub>: Ausbeute: 35% Rel. zu Mo (M=3586.5 g/mol). Analyse berechnet für: C<sub>168</sub>H<sub>184</sub>Cl<sub>4</sub>Fe<sub>8</sub>MoN<sub>32</sub>O<sub>16</sub> (%): C(56.18), N(12.48), H(5.16); mit 3.8 KCl C (51.97) N(11.54) H(4.78); gefunden: C(51.43), N(13.37), H(5.73). Zu beachten ist, dass im Allgemeinen ein zu niedriger Kohlenstoffanteil gemessen wird, was auf den unvollständigen Zerfall in CO<sub>2</sub> durch Bildung von Metallcarbiden zurückzuführen ist.

IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3420 \text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2925 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>, val.),  $2129 \text{ cm}^{-1}$  (C≡N, val.),  $1628 \text{ cm}^{-1}$  (C=N, val.),  $1500\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.),  $750\text{--}760 \text{ cm}^{-1}$  (C–H, o.o.p.).

[Mo<sup>IV</sup>{(CN)Fe<sup>III</sup>(N-Methyl-<sup>5</sup>L)}<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub>: Ausbeute: 24% Rel. zu Mo (M=3698.5 g/mol). Analyse berechnet für: C<sub>176</sub>H<sub>200</sub>Cl<sub>4</sub>Fe<sub>8</sub>MoN<sub>32</sub>O<sub>16</sub> (%): C(57.07), N(12.10), H(5.44); mit 5.4 KCl C(51.47) N(10.91) H(4.91); gefunden: C(50.98), N(12.90), H(5.67). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3425 \text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2924 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>, val.),  $2117 \text{ cm}^{-1}$  (C≡N, val.),  $1625 \text{ cm}^{-1}$  (C=N, val.),  $1500\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.),  $750\text{--}760 \text{ cm}^{-1}$  (C–H, o.o.p.).

[Mo<sup>IV</sup>{(CN)Fe<sup>III</sup>(N-Benzyl-<sup>5</sup>L)}<sub>8</sub>]Cl<sub>4</sub>: Ausbeute: 21% Rel. zu Mo (M=4306.5 g/mol). Analyse berechnet für: C<sub>224</sub>H<sub>232</sub>Cl<sub>4</sub>Fe<sub>8</sub>MoN<sub>32</sub>O<sub>16</sub> (%): C(62.38), N(10.39), H(5.42); mit 0.1 CH<sub>3</sub>OH 4.6 KCl C (57.77) N (9.62) H (5.03); gefunden: C(57.61), N(10.38), H(5.54). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3422 \text{ cm}^{-1}$  (N–H, val.),  $2925 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>, val.),  $2114 \text{ cm}^{-1}$  (C≡N, val.),  $1621 \text{ cm}^{-1}$  (C=N, val.),  $1500\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.),  $750\text{--}760 \text{ cm}^{-1}$  (C–H, o.o.p.).

#### 8.2.4 Mößbauer Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Mößbauer Spektren zwischen Helium und Raumtemperatur wurde ein konventionelles Spektrometer benutzt. (<sup>57</sup>Co/Rh Quelle, Kalibration auf  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur; IS Werte sind relative zu  $\alpha$ -Fe).



### 8.3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 22 zeigt die temperaturabhängigen Mößbauerdaten der  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-X-}^5\text{L})\text{Cl}]$  Precursor Verbindungen. Bei 300 K zeigt das Mößbauerspektrum ein Quadrupoldublett, durch Relaxation leicht verbreitert, welches charakteristisch ist für Fe(III) im HS Zustand. ( $S=5/2$ ).<sup>61,62</sup>

Eisen Precursor	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
<b>Mößbauer Parameter 300 K</b>						
$^5\text{3,3-LFeCl}$	0.256	0.716	100	–	–	–
N-Methyl- $^5\text{3,3-LFeCl}$	0.255	1.494	100	–	–	–
N-Benzyl- $^5\text{3,3-LFeCl}$	0.269	0.812	100	–	–	–
<b>Mößbauer Parameter 20 K</b>						
$^5\text{3,3-LFeCl}$	0.364	0.701	100	–	–	–
N-Methyl- $^5\text{3,3-LFeCl}$	0.354	1.502	100	–	–	–
N-Benzyl- $^5\text{3,3-LFeCl}$	0.378	0.806	73	0.352	1.660	27

Tabelle 22: Mößbauer Parameter der Eisen Precursor.

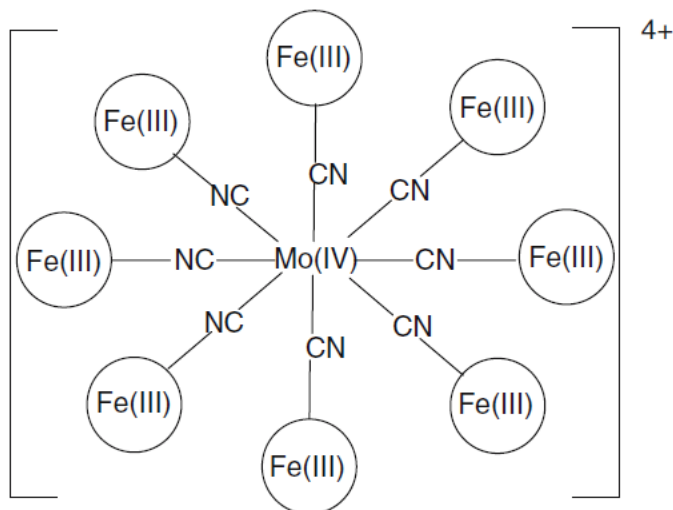


Abbildung 43: Schematische Struktur von  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(^5\text{L})\}_8]^{4+}$ ,  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Methyl-}^5\text{L})\}_8]^{4+}$  und  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-Benzyl-}^5\text{L})\}_8]^{4+}$ .

Bei 20 K ist die Quadrupolaufspaltung durch Relaxationseffekte verbreitert und charakteristisch für Fe(III) im HS Zustand.<sup>61,62</sup> Für Fe(III) Ionen im High Spin Zustand ( $^6\text{A}_{1g}$ ) ist der erwartete elektronische Beitrag zur Quadrupolaufspaltung nahe Null. Trotzdem zeigt die Fe(III)-N-Methyl Verbindung eine enorme Aufspaltung von 1.5 mm/s. Sie ist etwa doppelt so groß wie für vergleichbare Verbindungen. Nach der Umsetzung zu den Nonanuklearen Verbindungen verändern sich die 1.5mm/s zu

normalen Werten. Dies deutet auf einen Übergang zwischen zwei Strukturdeformationen innerhalb der oktaedrischen Verbindung, der sogenannte High Spin, High Spin Übergang. Für die N-Benzyl Verbindung tritt, bei 20 K, eine ähnliche Quadrupolaufspaltung (1.66 mm/s) auf.

Die synthetisierten nonanuklearen Komplexe wurden mit IR Spektren und  $M^+$ -Peaks der Massenspektroskopie charakterisiert. Keine Anzeichen einer Aufspaltung der charakteristischen C-N Streckschwingung deutet auf eine hoch symmetrische Koordinationssphäre um das Zentralatom  $Mo^{IV}$  (siehe Abb. 43) hin, z.B. entweder alle acht oder keines der Cyanide ist verbrückt. Die Verschiebung der C-N-Bande von 2200 nach 2129, 2117 und 2114  $cm^{-1}$  ist charakteristisch für eine verbrückende Koordination. Abbildung 44 und Tabelle 24 zeigen die temperaturabhängigen Mößbauer Spektren der nonanuklearen Verbindung  $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-X-^5L)\}_8]Cl_4$ .

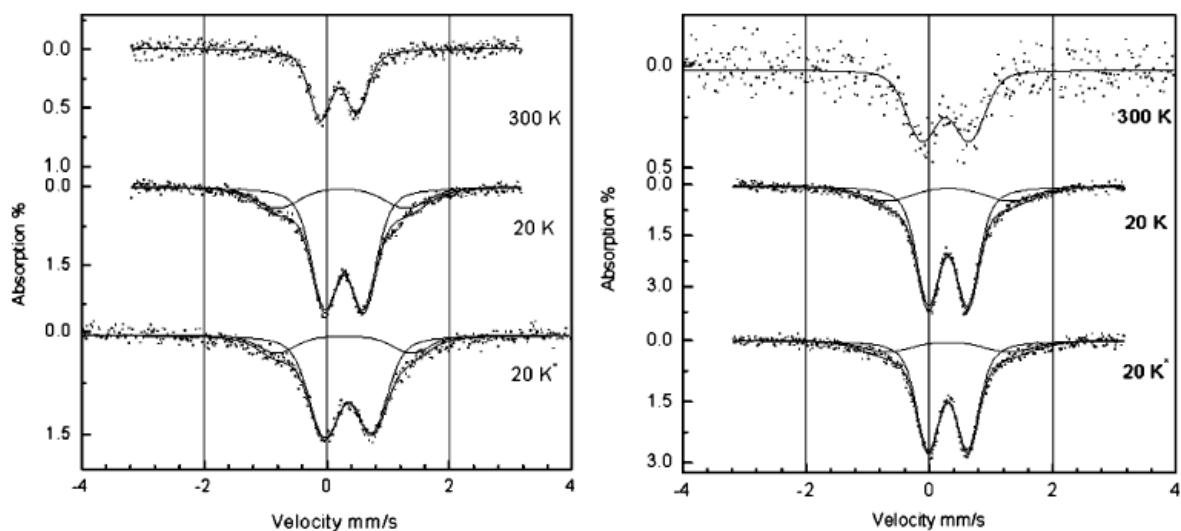


Abbildung 44: Mößbauer Spektren der nonanuklearen Verbindungen  $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Methyl-^5L)\}_8]Cl_4$  (links) und  $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Benzyl-^5L)\}_8]Cl_4$  (rechts) bei 300 K, 20 K und unter Lichtbestrahlung bei 20 K (25  $mW/cm^2$ , 514.5 nm grüner Argon Ionenlaser).

Komplex	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
Mößbauer Parameter 300 K						
$[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.208	0.580	100	–	–	–
$[\text{N-Methyl-}[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.195	0.594	100	–	–	–
$[\text{N-Benzyl-}[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.263	0.768	100	–	–	–
Mößbauer Parameter 20 K						
$[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.337	0.695	68.1	0.161	2.283	31.9
$[\text{N-Methyl-}[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.282	0.633	78.4	0.246	2.100	21.6
$[\text{N-Benzyl-}[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.302	0.636	80.3	0.310	2.000	19.7

Tabelle 23: Mößbauer Parameter der nonanuklearen Verbindungen bei 300 K und 20 K.

Komplex	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
Mößbauer Parameter 20 K						
$[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.324	0.763	69.8	0.189	2.387	30.2
$[\text{N-Methyl-}[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.349	0.773	82.3	0.284	2.200	17.7
$[\text{N-Benzyl-}[(^53,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.300	0.643	82.9	0.300	2.000	17.1

Tabelle 24: Mößbauer Parameter der nonanuklearen Verbindungen bei 20 K unter Lichtbestrahlung (25 mW/cm<sup>2</sup>, 514.5 nm grüner Argon Ionenlaser)

Bei 300 K ist eine Quadrupolaufspaltung zu sehen, die durch Relaxationseffekte leicht verbreitert ist, charakteristisch für Fe(III) im HS Zustand ( $S=5/2$ ).<sup>61,62</sup> Im Vergleich zum Precursor ist für N-H und N-Methyl die Isomerieverschiebung (IS) um 0.05 verringert, bleibt aber bei N-Benzyl konstant. Die riesige Quadrupolaufspaltung in der N-Methyl Precursor Verbindung fällt von 1.494 auf 0.594 mm/s in der nonanuklearen Verbindung. Bei N-Benzyl ist dieser Wechsel sehr gering mit weniger als 0.04 mm/s.

Bei 20 K zeigt das Mößbauerspektrum, für die N-H Verbindung, zusätzlich zum Fe(III) im HS Zustand ein zweites Quadrupoldublett, dessen Quadrupolaufspaltung charakteristisch ist für Fe<sup>(III)</sup> im LS Zustand<sup>61,62</sup>, während für die N-Methyl und N-Benzyl Verbindungen, die Isomerieverschiebung (IS) näher am Fe(III)-HS Zustand ist. Dies zeigt, dass in den nonanuklearen Komplexen  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\{(\text{CN})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-X-}^5\text{L})\}_8]\text{Cl}_4$  ein thermisch induzierter Übergang stattfindet: Ein HS zu LS Übergang und/oder ein HS zu

HS Übergang. Die Flächenanteile der jeweiligen Dubletts A ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-S1}$ ):A( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-S2}$ ) zeigen, dass verschiedene Fe(III) Zentren schalten, z.B. mehrfache elektronische Übergänge.

Tabelle 24 zeigt den Effekt bei Bestrahlung mit grünem Licht. Das Licht ändert leicht und reversibel die Besetzung in beiden Zuständen.

## 9 Komplexe basierend auf Ethylen und Propylen-verbrückten Pentadentat-Fe(III) Einheiten ermöglichen Wechselwirkung zwischen magnetischen Zentren und Multistabilität, beobachtet mit Mößbauer Spektroskopie<sup>60</sup>

*F. Renz & P. Kerep & D. Hill & M. Klein*

**Zusammenfassung.** Der Propylen basierende <sup>5</sup>3,3-L=[N,N'-Bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan] und der Ethylen basierende Pentadentat-ligand <sup>5</sup>2,2-L=[N,N'-Bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,5-diamino-3-azapentan] wurden synthetisiert. Die Komplexierung mit Fe(III) führte zu High Spin (S=5/2) Komplexe von [Fe<sup>III</sup>(<sup>5</sup>2,2-L)Cl] und [Fe<sup>III</sup>(<sup>5</sup>3,3-L)Cl]. Diese Precursor wurden kombiniert mit [M(CN)<sub>x</sub>]<sup>y-</sup> (M=W(IV), Mo(IV), Ru(II), Co(III)) woraus die Heptanuklearen und Nonanuklearen Cluster von [M{(CN-Fe<sup>III</sup>(<sup>5</sup>2,2-L))<sub>x</sub>}Cl<sub>y</sub> und [M{(CNFe<sup>III</sup>(<sup>5</sup>3,3-L))<sub>x</sub>}Cl<sub>y</sub> resultierten. Diese sternförmigen hepta- und nonanukleare Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin Systeme. Beim Abkühlen auf 20 K schalten alle hier gezeigten Ethylen Verbindungen, wie es durch die Mößbauer Spektroskopie gezeigt wird, zu etwa 30% in einen zweiten High Spin Zustand, z.B., Mehrfachelektronenübergänge. Die Propylen Verbindungen hingegen bevorzugen High Spin zu Low Spin Übergänge.

Mößbauer Spektren wähen einer Bestrahlung mit grünem Licht zeigten eine Wechsel in der Population der verschiedenen elektronischen Zustände, z.B. konzertierte anorganische Reaktion.

### 9.1 Einleitung

Das Heptanukleare Fe<sup>III</sup><sub>6</sub>-Fe<sup>II</sup> System zeigt einen S=6 Grundzustand <sup>102</sup>, während das Fe<sup>III</sup><sub>6</sub>- Co<sup>III</sup> Multistabilität bevorzugt, eine thermisch induzierten mehrfachen Spinübergang <sup>61</sup>.

Dies ist das erste Beispiel für eine heptanukleare Verbindung mit Spinübergang. Dieses Ziel auf Nonanukleare Systeme zu erweitern war fruchtbar. Die Fe<sup>III</sup><sub>8</sub> -Mo<sup>IV</sup> Verbindung ist die erste Nonanukleare Verbindung die einen Spinübergang zeigt.<sup>62</sup>

Kürzlich konnten wir die erste Tetranukleare Verbindung ( $\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{-Cr}^{\text{III}}$ ) präsentieren, die einen Spinübergang zeigt.<sup>106</sup>

Die Topologie der Verbindung ermöglicht magnetische Wechselwirkung zwischen den Eisenzentren und dem Chromzentrum.

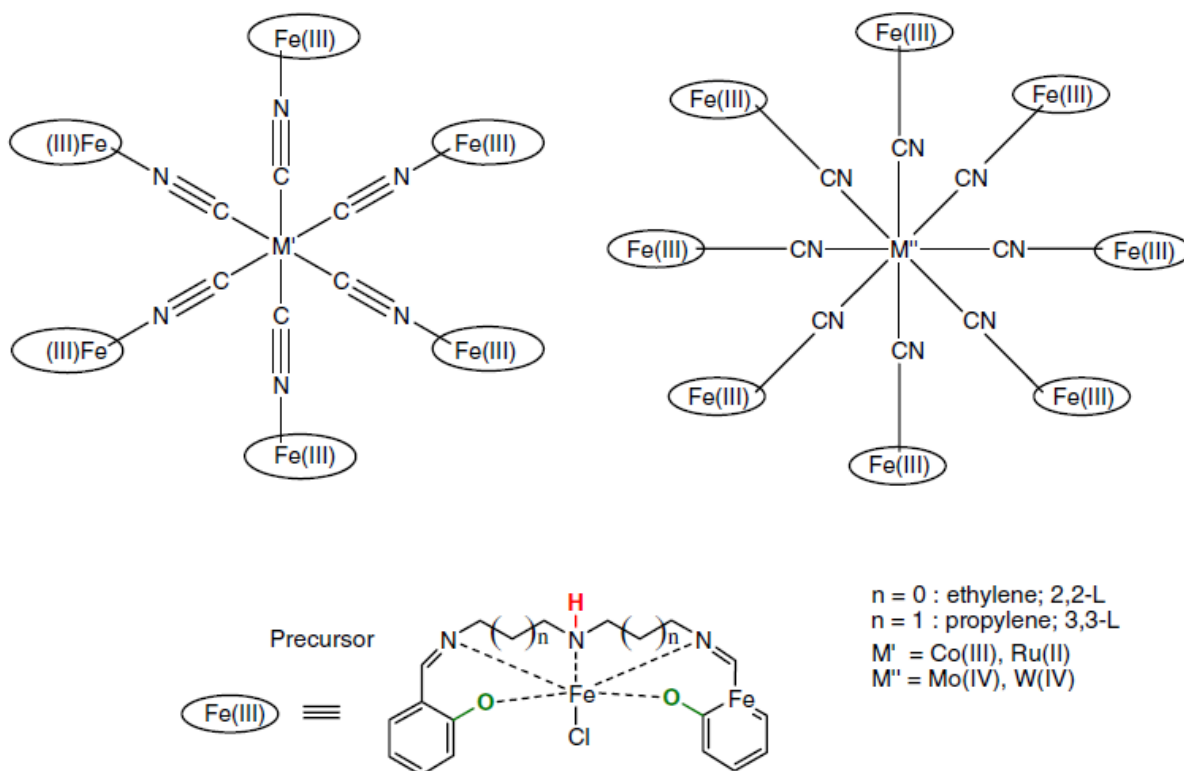


Abbildung 45: Topologie der sternförmigen hepta- und nonanuklearen Verbindungen basierend auf den Eisen(III) Precursor  $[\text{Fe}^{\text{III}}(5,2,2\text{-L})\text{Cl}]$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}(5,3,3\text{-L})\text{Cl}]$ .

In der vorliegenden Arbeit wurde das Ziel erweitert um den Effekt der Kettenlängen im Rückgrat der Liganden zu vergleichen. Eine neue Serie von Propylen und Ethylen Ketten, welche die Pentadentat Liganden bilden werden verglichen und ihr elektronischer Effekt auf die hepta- und nonanuklearen Verbindungen untersucht (siehe Abb. 45).

## 9.2 Experimental

Die Hauptstrategie der Synthese wurde in Analogie zur Literatur<sup>61,62</sup> durchgeführt.

Der Pentadentat Ligand  $^5\text{3,3L}$  (N,N'-bis(1'-hydroxy-2'-benzyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan), der daraus resultierende Eisen-Precursor und die Mo- und Co-Komplexe wurden wie in der Literatur<sup>62,106</sup> beschrieben synthetisiert.

### 9.2.1 Ligand: <sup>5</sup>2,2-L

<sup>5</sup>2,2L (N,N'-bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,5-diamino-3-azaheptan) wurde durch Schiff'sche Base Kondensation von Salicylaldehyd (50 mmol) mit Bis(3-aminoethyl)amin (25 mmol) dargestellt, beide gelöst in Methanol(20 cm<sup>3</sup>). Die Mischung wurde für 10 min unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde zur Darstellung der Precursor eingesetzt.

### 9.2.2 Precursor [ $Fe^{III}(\overset{5}{2},2-L)Cl$ ]

Ein Lösung von wasserfreiem Eisen<sup>(III)</sup>chlorid (25 mmol) in Methanol (50 cm<sup>3</sup>) wurde zu der frisch synthetisieren Lösung von <sup>5</sup>2,2L gegeben. Das Gemisch wurde erhitzt und dann Triethylamin (50 mmol) hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wurde dann eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen erhielt man Kristalle. Diese wurden gesammelt, in Methanol umkristallisiert und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 88% Rel. zu Fe (M=401 g/mol). Analyse berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>ClFeN<sub>3</sub>O<sub>2</sub>(%): C (53.96), N(10.49), H(4.78); mit 0.7 CH<sub>3</sub>OH C(53.21) N(9.96) H(4.97); gefunden: C(52.74), N(10.45), H(5.00). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3256 \text{ cm}^{-1}$  (N-H, val.),  $2920 \text{ cm}^{-1}$  (CH<sub>2</sub>, val.),  $1627 \text{ cm}^{-1}$  (C=N, val.),  $1500-1600 \text{ cm}^{-1}$  (aromat. C=C, val.),  $750-760 \text{ cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.); FD MS m/z=365.1 (96.01%, <sup>5</sup>2,2-LFe)<sup>+</sup>

### 9.2.3 Multinukleare Komplexe [ $\overset{5}{2},2-LFe^{III}NC)_8Mo^{IV}Cl_4$ , [ $\overset{5}{2},2-LFe^{III}NC)_8W^{IV}Cl_4$ , [ $\overset{5}{2},2-LFe^{III}NC)_6Co^{III}Cl_3$ , [ $\overset{5}{2},2-LFe^{III}NC)_6Ru^{II}Cl_2$

Die Komplexe wurden alle nach folgender allgemeiner Vorschrift synthetisiert<sup>61,62</sup>.

Ein Millimol des Precursor wird in Methanol (150 cm<sup>3</sup>) gelöst und ein Wasser – Methanol (1:1) Gemisch (15 cm<sup>3</sup>) des entsprechenden Cyanids (1/8 mmol für die Oktacyanide K<sub>4</sub>[Mo(CN)<sub>8</sub>]\*2H<sub>2</sub>O, K<sub>4</sub>[W(CN)<sub>8</sub>]\*2H<sub>2</sub>O, und 1/6 mmol für die Hexacyanide K<sub>4</sub>[Ru(CN)<sub>6</sub>] und K<sub>3</sub>[Co(CN)<sub>6</sub>]) werden langsam zugetropft. Nach einer Stunde rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung im Vakuum auf 50 cm<sup>3</sup> (Badtemperatur unter 35°C) reduziert. Nach Zugabe von 150 cm<sup>3</sup> destilliertem Wasser fällt das Produkt aus, welches langsam durch eine Fritte abfiltriert wird. Das Produkt wurde mit destilliertem Wasser und Diethylether gewaschen und im Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

$[(^{52,2}\text{-LFe}^{\text{III}}\text{NC})_8\text{Mo}^{\text{IV}}]\text{Cl}_4$  Ausbeute: 28% Rel. zu Mo ( $M=3362.5$  g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{152}\text{H}_{152}\text{Cl}_4\text{Fe}_8\text{MoN}_{32}\text{O}_{16}$ (%): C(54.21), N(13.31), H(4.55); mit 2.9  $\text{CH}_3\text{OH}$  4.7 KCl C(48.82) N(11.76) H(4.33); gefunden: C(48.40), N(13.09), H(5.64). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3421$   $\text{cm}^{-1}$  (N-H, val.),  $2925$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ , val.),  $2129$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , val.),  $1628$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ , val.),  $1600\text{-}1500$   $\text{cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.),  $760\text{-}750$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

$[(^{52,2}\text{-LFe}^{\text{III}}\text{NC})_8\text{W}^{\text{IV}}]\text{Cl}_4$  Ausbeute: 24% Rel. zu W ( $M=3450.4$  g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{152}\text{H}_{152}\text{Cl}_4\text{Fe}_8\text{WN}_{32}\text{O}_{16}$ (%): C(52.83), N(12.97), H(4.43); gefunden: C(47.18), N(12.87), H(5.14). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3418$   $\text{cm}^{-1}$  (N-H, val.),  $2928$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ , val.),  $2107$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , val.),  $1625$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ , val.),  $1600\text{-}1500$   $\text{cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.),  $760\text{-}750$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

$[(^{52,2}\text{-LFe}^{\text{III}}\text{NC})_6\text{Co}^{\text{III}}]\text{Cl}_3$  Ausbeute: 27% Rel. zu Co ( $M=2512.7$  g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{114}\text{H}_{114}\text{Cl}_3\text{Fe}_6\text{CoN}_{24}\text{O}_{12}$ (%): C(54.49), N(13.38), H(4.57); mit 0.1  $\text{CH}_3\text{OH}$  5.1 KCl C(47.59) N(11.68) H(4.00); mit 11.8 KCl C(40.36) N(9.91) H(3.39); gefunden: C(38.98), N(15.29), H(4.47). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3422$   $\text{cm}^{-1}$  (N-H, val.),  $2925$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ , val.),  $2129$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , val.),  $1628$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ , val.),  $1600\text{-}1500$   $\text{cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.),  $760\text{-}750$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

$[(^{52,2}\text{-LFe}^{\text{III}}\text{NC})_6\text{Ru}^{\text{II}}]\text{Cl}_2$  Ausbeute: 32% Rel. zu Ru ( $M=20590.3$  g/mol). Analyse berechnet für  $\text{C}_{114}\text{H}_{114}\text{Cl}_2\text{Fe}_6\text{RuN}_{24}\text{O}_{12}$ (%): C(52.86), N(12.98), H(4.44); mit 6.4 KCl 5.4  $\text{CH}_3\text{OH}$  C(45.25) N(10.61) H(4.31); gefunden: C(44.89), N(11.76), H(5.46). IR (KBr):  $\nu(\text{cm}^{-1})=3421$   $\text{cm}^{-1}$  (N-H, val.),  $2927$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$ , val.),  $2062$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , val.),  $1623$   $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ , val.),  $1600\text{-}1500$   $\text{cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.),  $760\text{-}750$   $\text{cm}^{-1}$  (C-H, o. o. p.)

#### 9.2.4 Mößbauer Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Mößbauer Spektren zwischen Helium und Raumtemperatur wurde ein konventionelles Spektrometer benutzt. ( $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  Quelle, Kalibration auf  $\alpha\text{-Fe}$  bei Raumtemperatur; IS Werte sind relative zu  $\alpha\text{-Fe}$ ).



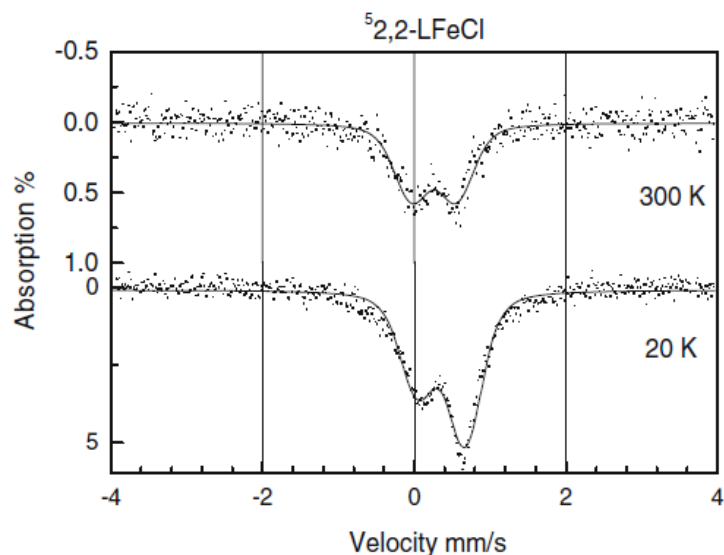


Abbildung 46: Mößbauer Spektrum des Precursor [ $Fe^{III}(\overset{5}{2},2-L)Cl$ ] bei 300 und 20 K.

Eisen Precursor	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
Mößbauer Parameter 300 K						
$\overset{2}{2},2-LFeCl$	0.26	0.593	100	–	–	–
$\overset{2}{3},3-LFeCl$	0.256	0.716	100	–	–	–
Mößbauer Parameter 20 K						
$\overset{2}{2},2-LFeCl$	0.355	0.628	100	–	–	–
$\overset{2}{3},3-LFeCl$	0.364	0.701	100	–	–	–

Tabelle 25: Mößbauer Parameter der Precursor mit Ethylen [ $Fe^{III}(\overset{5}{2},2-L)Cl$ ] und Propylen [ $Fe^{III}(\overset{5}{3},3-L)Cl$ ] bei 300 und 20 K

### 9.3 Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 46 und Tabelle 25 zeigen die temperaturabhängigen Mößbauerspektren und -daten von [ $Fe^{III}(\overset{5}{2},2L)Cl$ ] und [ $Fe^{III}(\overset{5}{3},3L)Cl$ ] Precursor Verbindungen.

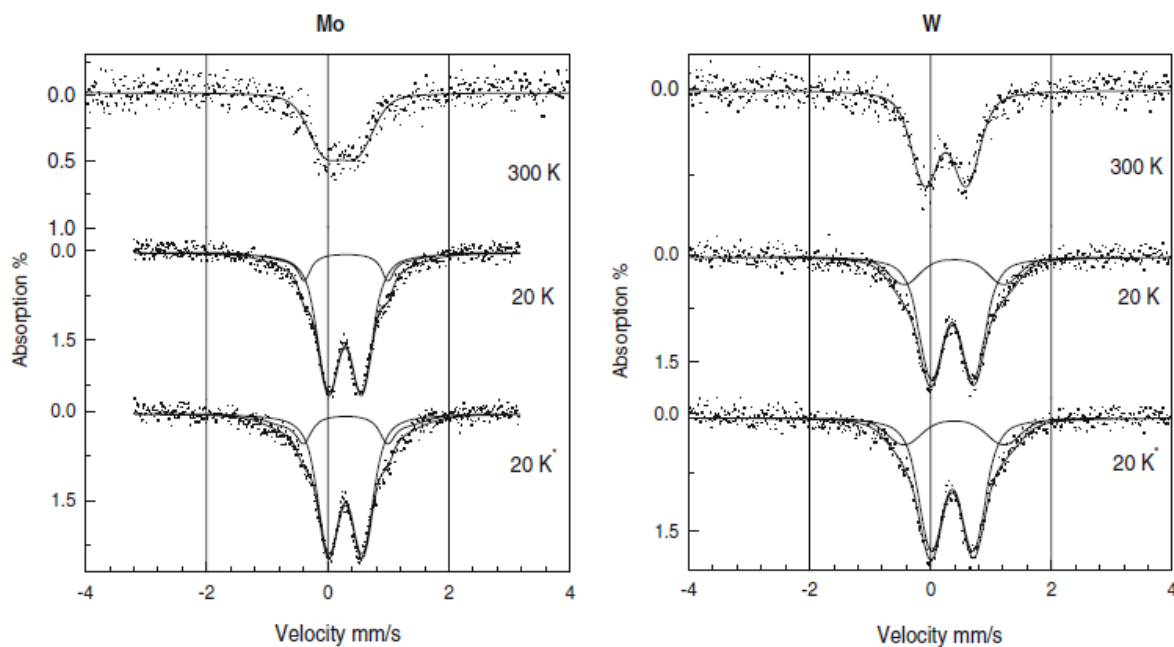
Bei 300 K und 20 K zeigt das Mößbauerspektrum ein Quadrupoldublett, was auf ein  $Fe^{III}$  im HS Zustand ( $S = 5/2$ ) hinweist<sup>61,62</sup>.

Die Mößbauer Parameter folgen der Thermalprogression bis hinunter zu 20 K. Die dargestellten Precursor und Heptanuklearen Komplexe wurden mittels IR und  $M^+$  im ESI Massen Spektrometer identifiziert. Da im IR keine Anzeichen einer Aufspaltung der charakteristischen CN Streckschwingung zu erkennen sind deutet dies auf eine

hoch symmetrische Koordinationssphäre um das Zentralatom  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ru}^{\text{II}}$  und  $\text{W}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  hin (siehe Abb. 45), das bedeutet alle acht oder keines der Cyanide ist verbrückend koordiniert. Die Verschiebung der CN-Bande bei allen Produkten deutet auf eine verbrückte Koordination.

Abb. 47 und Tab. 26 zeigen die temperaturabhängigen Mößbauer Spektren und die zugehörigen Daten für die hepta- und nonanuklearen Verbindungen für Ethylen und Propylen. Bei 300 K wurde ein Quadrupoldublett gemessen, welches charakteristisch ist für  $\text{Fe}^{\text{III}}$  im HS Zustand ( $S = 5/2$ ).<sup>61,62</sup>

Im Gegensatz zu den Precursor Verbindungen sind die Spektren der Produkte symmetrisch. Im Vergleich mit dem Precursor bewegt sich die Isomerieverschiebung (IS) der Ethylen Verbindungen zu niedrigeren Werten bei 0.001-0.042 mm/s, außer die IS von  $\text{Co}^{\text{III}}$ , welche sich nach oben verschiebt bei 0.022 mm/s. Die IS der Propylen Verbindungen verschiebt sich entsprechend um -0.048 und 0.022 mm/s für  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  und  $\text{Co}^{\text{III}}$ . Daher überschreitet die IS der Ethylen System die der Propylen Systeme, was für die Quadrupolaufspaltung nicht der Fall ist.



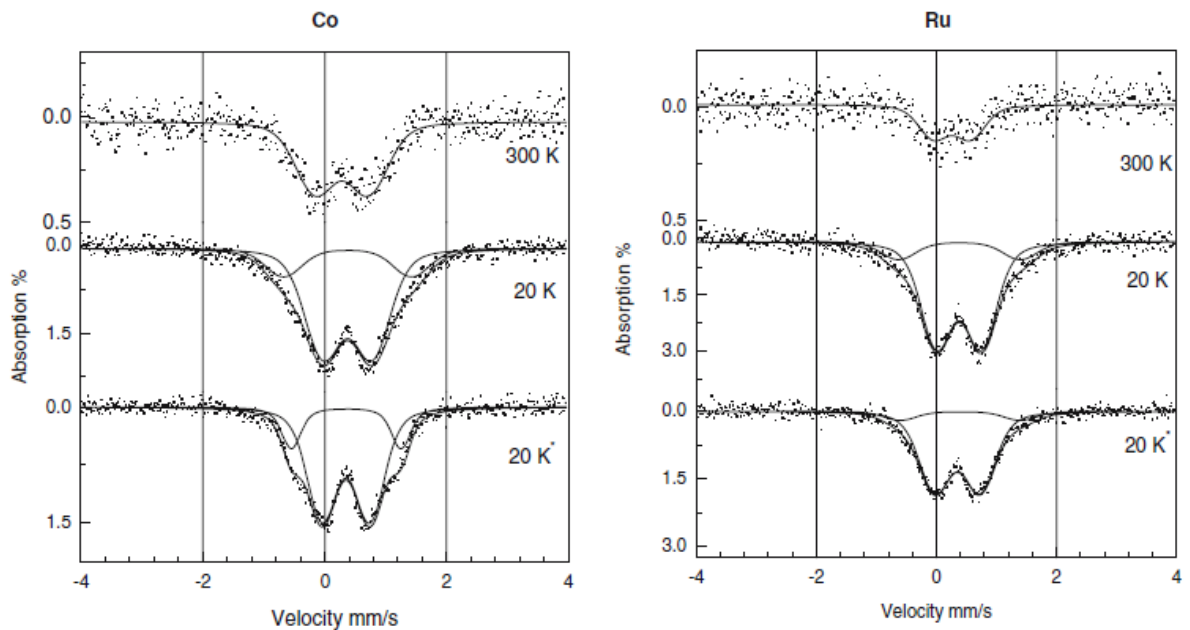


Abbildung 47: Mößbauer Spektroskopie der multinuklearen Komplexe  $\text{Mo}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{W}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{Co}^{(\text{III})}$ ,  $\text{Ru}^{(\text{II})}$  basierend auf  $[\text{Fe}^{(\text{III})}(\text{5},2,2\text{-L})\text{Cl}]$  Einheiten bei 300, 20, und bei 20 K während der Bestrahlung mit Licht ( $25 \text{ mW/cm}^2$  bei  $514.5 \text{ nm}$ ; Ar-Ionenlaser).

Die Quadrupolaufspaltung (QS) der Ethylen Verbindungen bewegt sich um  $0.279$ ,  $0.092$ ,  $0.092$  und  $-0.051 \text{ mm/s}$  entsprechend für  $\text{Co}^{(\text{III})}$ ,  $\text{W}^{(\text{IV})}$ ,  $\text{Ru}^{(\text{II})}$  und  $\text{Mo}^{(\text{IV})}$ , während sie sich für die Propylen Verbindungen um  $-0.136$  und  $0.059 \text{ mm/s}$  entsprechend für Mo und Co ändern.

Bei 20 K zeigen die Mößbauer Spektren, bei den Propylen Verbindungen, zu dem  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  im HS-Zustand ein zweites Dublett, welches charakteristisch ist für  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  im Low Spin Zustand.<sup>61,62</sup>

Das zweite Dublett für die Ethylen Verbindungen zeigt eine signifikant breite Quadrupolaufspaltung in Vergleich zum HS Zustand, allerdings ändert sich die IS nicht signifikant wie man es für verschiedene elektronische Zustände erwartet, wie im Fall eines Übergangs zwischen HS und LS Zuständen.<sup>61,62</sup>

Komplex	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
Mößbauer Parameter 300 K						
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.218	0.538	100	–	–	–
$[(^{55}\text{Fe})_3,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.208	0.580	100	–	–	–
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_8\text{W}]\text{Cl}_4$	0.251	0.685	100	–	–	–
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_6\text{Co}]\text{Cl}_4$	0.282	0.872	100	–	–	–
$[(^{55}\text{Fe})_3,3\text{-LFeNC})_6\text{Co}]\text{Cl}_4$	0.278	0.775	100	–	–	–
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_6\text{Ru}]\text{Cl}_4$	0.259	0.619	100	–	–	–
Mößbauer Parameter 20 K						
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.286	0.539	82.7	0.297	1.425	17.3
$[(^{55}\text{Fe})_3,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.337	0.695	68.1	0.161	2.283	31.9
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_8\text{W}]\text{Cl}_4$	0.376	0.689	77.3	0.403	1.685	22.7
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_6\text{Co}]\text{Cl}_4$	0.375	0.804	78.7	0.375	2.100	21.3
$[(^{55}\text{Fe})_3,3\text{-LFeNC})_6\text{Co}]\text{Cl}_4$	0.356	0.700	65.7	0.267	2.470	34.3
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_6\text{Ru}]\text{Cl}_4$	0.376	0.746	83.8	0.383	2.029	16.2

Tabelle 26: Mößbauer Parameter der multinuklear Komplexe bei 300 und 20 K

Komplex	Zustand 1			Zustand 2		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	mol%
Mößbauer Parameter 20 K						
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.293	0.551	78.8	0.290	1.496	21.2
$[(^{55}\text{Fe})_3,3\text{-LFeNC})_8\text{Mo}]\text{Cl}_4$	0.324	0.763	69.8	0.189	2.387	30.2
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_8\text{W}]\text{Cl}_4$	0.359	0.715	82.3	0.392	1.700	17.7
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_6\text{Co}]\text{Cl}_4$	0.348	0.780	78.8	0.352	1.800	21.2
$[(^{55}\text{Fe})_3,3\text{-LFeNC})_6\text{Co}]\text{Cl}_4$	0.360	0.722	100	–	–	–
$[(^{55}\text{Fe})_2,2\text{-LFeNC})_6\text{Ru}]\text{Cl}_4$	0.350	0.750	88.9	0.396	2.000	11.1

Tabelle 27: Mößbauer Parameter der multinuklearen Komplexe bei 20 K während der Bestrahlung mit Licht (25 mW/cm<sup>2</sup> bei 514.5 nm; Ar-Ionenlaser)

Die Temperatur Abhängigkeit der Flächenfunktion der betreffenden Dubletts A(Fe<sup>III</sup>-S1):A(Fe<sup>III</sup>-S2) zeigen das alle Fe<sup>(III)</sup> Zentren in den Ethylen hepta- und nonanuklearen

Komplexe eine thermisch Induzierten elektronischen Übergang zwischen HS und HS Zuständen vollführen, z.B. Multistabilität. Die Ethylen W, Mo, Co und Ru Verbindungen schalten um 22, 21, 17 und 16 % zwischen den HS Zuständen. Für die Propylen Verbindungen schaltet das Co und Mo zwischen den HS und LS Zuständen um 34 und entsprechend 32 %.

Daher ordnen wir den Propylen Verbindungen einen HS nach LS Übergang zu und den Ethylen Verbindungen eine HS nach HS Übergang. Tabelle III zeigt die Mößbauer Parameter für die multinuklearen Komplexe bei 20 K während der Bestrahlung mit Licht ( $25 \text{ mW/cm}^2$  bei 514,5 nm; Ar-Ionenlaser).

Die Besetzung der beiden elektronischen Zustände ändert sich um etwa 5% bei den Ethylensystemen. Das deutet auf einen lichtinduzierten HS nach HS Übergang. Die Propylen System werden durch Licht nicht beeinflusst.

Zusammenfassend kann man sagen, das Ethylen basierenden Liganden weniger flexibel in ihrer Anordnung um die Fe<sup>(III)</sup> Zentren sind. Trotzdem erlaubt sie einen HS zu HS Übergang und ebenso eine reversiblen lichtinduzierten Schalteffekt. Die Propylen Verbindung scheinen demgegenüber mehr flexibel in der Anordnung zu sein und erlauben sterische Wechsel so wie ein thermisch induzierten HS zu LS Übergang in den Fe<sup>(III)</sup> Einheiten.

## 10 Heptanukleare High Spin Verbindungen basierende auf S-Donoren<sup>66</sup>

*F. Renz \*, J. Hefner, D. Hill, M. Klein*

**Zusammenfassung.** Die Precursor  $[\text{Fe}(\text{III})(^{\text{SR}}\text{L})\text{Cl}](^{\text{SR}}\text{LH}_2) = \text{N,N}'\text{-bis}(1\text{-hydroxy-R-2-benzyliden})\text{-1,6-diamino-3-thiohexan}$ , ( $\text{R} = \text{H}, 3\text{EtO}, 5\text{Me}$ ) sind High Spin Komplexe ( $\text{S} = 5/2$ ).

Um die sternförmigen heptanuklearen Cluster  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN}-\text{Fe}(\text{III})^{\text{SR}}\text{L})_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{III})(\text{CN}-\text{Fe}(\text{III})^{\text{SR}}\text{L})_6]\text{Cl}_3$  zu erhalten sind die Precursor mit  $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Co}(\text{III})(\text{CN})_6]^{3-}$  kombiniert worden. Die sternförmigen Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin (HS) System. Beim Abkühlen auf 20 K zeigen einige der Eisen(III) Zentren einen HS-HS Übergang.

### 10.1 Einleitung

Molekulare Schalter sind eines der Hauptziele in verschiedenen Bereichen, wie der Biologie, Medizin oder Technologie. Die Klasse der High Spin Moleküle die Übergangsmetalle enthalten wurde in der letzten Dekade ausgiebig erweitert.<sup>108-110</sup> Ein Ziel ist es Multistabile Moleküle zu entwickeln, z.B. physikalisch und chemisch induzierte Übergänge zwischen elektronischen Zuständen. Vor mehr als 70 Jahren wurde die erste Multistabilität in einigen Übergangsmetallkomplexen entdeckt: Das Spincrossover Phänomen.<sup>7</sup> Spincrossover ist selten bei polynuklearen Verbindungen<sup>7</sup>.

Im Moment fokussiert sich unsere Forschung auf die elektronische Multistabilität in Komplexen mit sternförmiger Topologie. Die heptanukleare  $\text{Fe}_6\text{Co}$ -Stern Verbindungen sind in der Lage sechs Mehrfach-Spincrossover in einem Cluster

zu zeigen, z.B. zwischen 6 und 30 ungepaarten Elektronen<sup>61</sup>. Die hepta- und nonanuklearen Cluster  $[\text{Co}^{(\text{III})}\{(\text{CN})\text{Fe}^{(\text{III})}(^{\text{5N}}\text{L})\}_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Mo}^{(\text{IV})}\{(\text{CN})\text{Fe}^{(\text{III})}(^{\text{5NL}})\}_8]\text{Cl}_4$ , zeigen einen thermisch induzierten Spincrossover zwischen dem Low Spin (LS;  $^2\text{T}$ ;  $\text{S} = 1/2$ ) und dem High Spin (HS;  $^6\text{A}$ ;  $\text{S} = 5/2$ ) Zustand<sup>61</sup>.

In der vorliegenden Arbeit erweitern wir dieses Ziel und führen den S-Ligand ein, der uns zu neuen Precursor und heptanuklearen Komplexen führt. Wir wollen den Einfluss des Schwefels auf die elektronischen Eigenschaften der heptanuklearen Komplexe untersuchen.

Das benutzte Amin, 2-Aminoethyl-3-Aminopropylsulfid (=aeaps) wurde über eine Kondensation mit Salicylaldehyd, in unterschiedlichen Substitutionen, umgesetzt. Die resultierenden Fe(III)-Precursor  $[\text{Fe(III)}(\text{SR}_2\text{L})\text{Cl}]$  ( $=[2,3/\text{S}/\text{Sal-Y}/\text{Fe}/\text{Cl}]$ :  $[2,3/\text{S}/\text{Sal-H}/\text{Fe}/\text{Cl}]$ ,  $[2,3/\text{S}/\text{Sal-3EtO}/\text{Fe}/\text{Cl}]$ , und  $[2,3/\text{S}/\text{Sal-5Me}/\text{Fe}/\text{Cl}]$ ) sind High Spin ( $=\text{HS}$ ;  $S = 5/2$ ) Komplexe (siehe Abb. 48).

Ein möglicher Baustein ist  $\text{SR}_2\text{LH}_2 = \text{N,N}'\text{-bis(1-hydroxy-R-2-benzyliden)-1,6-diamino-4-X-hexan}$  ( $\text{X}=\text{S}$ ). Die Precursor werden kombiniert mit  $[\text{Fe(II)}(\text{CN})_6]^{4-}$  und  $[\text{Co(III)}(\text{CN})_6]^{3-}$ , was zu sternförmigen heptanuklearen Cluster führt,  $[\text{Fe(II)}(\text{CN}-\text{Fe(III)}^{\text{SR}}\text{L})_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co(III)}(\text{CN}-\text{Fe(III)}^{\text{SR}}\text{L})_6]\text{Cl}_3$  (siehe Abb. 49). Die sternförmigen Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin Systeme. Beim Abkühlen auf 20 K vollziehen einige Eisen(III) Zentren einen HS-HS Übergang.

Theoretische Studien an beiden S-Sternen wurden durchgeführt. Die MM+ Starkfeld Struktur sind als POV-ray in Abb. 50 gezeigt. Für die Visualisierung wurden die Metallzentren im rechten Bild vergrößert dargestellt. Während der Optimierung konnte eine signifikante cis-trans Isomerisierung beobachtet werden.

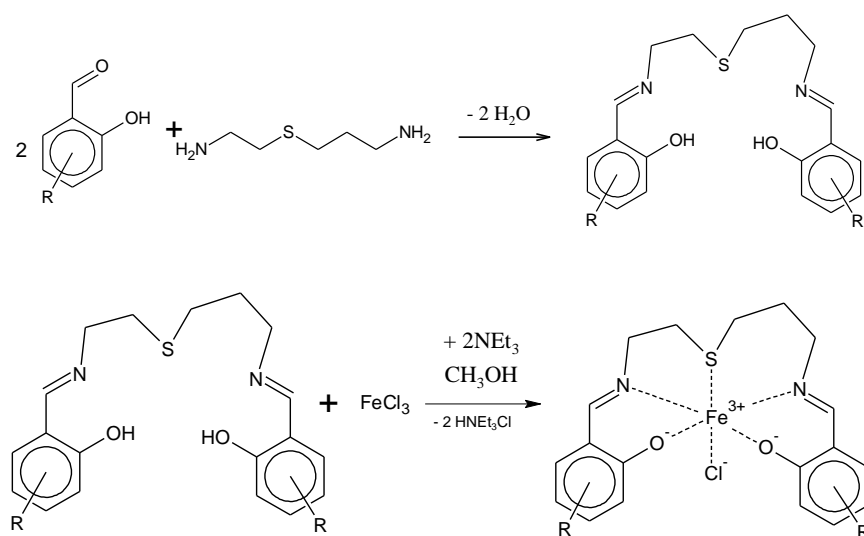


Abbildung 48: Synthese vom  $[\text{Fe}(\text{SR}_2\text{L})\text{Cl}]$  ( $=[2,3/\text{S}/\text{Sal-R}/\text{Fe}/\text{Cl}]$ ) Precursor (mit  $R = \text{H}, 3\text{EtO}, 5\text{Me}$ ).

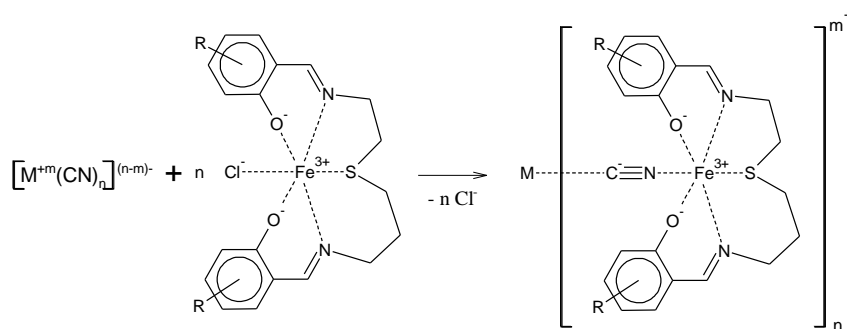


Abbildung 49: Synthese der heptanuklearen Sterne  $[M^{(z)}(CN-Fe^{SR}L)_6]Cl_z$  ( $= [2,3/S/Sal-R/Fe/M]$ ) mit  $M=Fe^{(II)}, Co^{(III)}$ ;  $R = H, 3EtO, 5Me$ ).

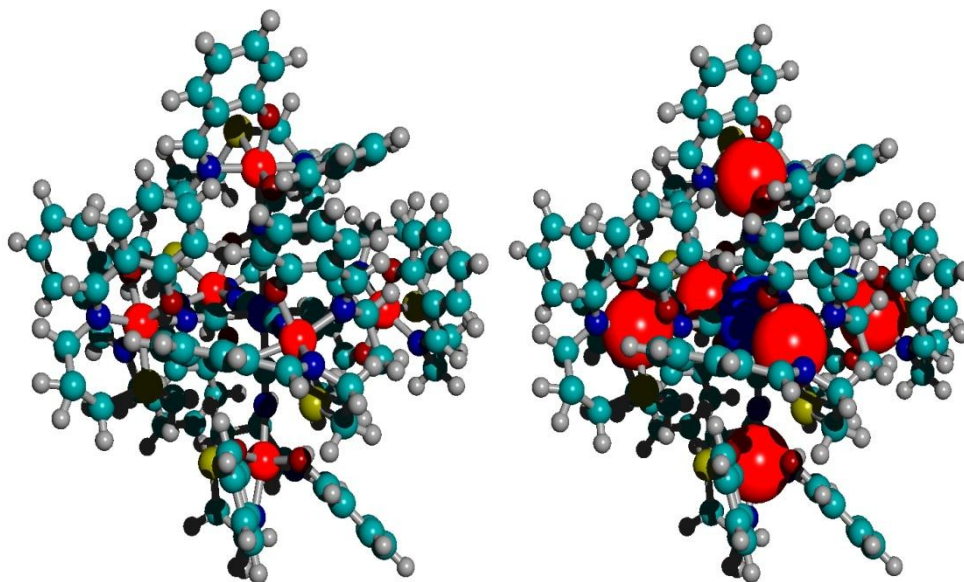


Abbildung 50: MM+ Model der  $[Fe(II)(CN-Fe(III)^{SH}L)_6]^{2+}$  Cluster (normal und vergrößerte Metallzentren).

Dies erlaubt es das Pentadentat einzupassen. Sowohl die Molekular Dynamik, als auch die Monte Carlo Simulation, beide auf einem empirischen Level, bestätigen diesen Umstand. Abb. 51 und Tab. 28 zeigen die Ergebnisse der temperatur-abhängigen Mößbauer Spektroskopie der heptanuklearen S-Stern Verbindungen. Bei 300 K zeigt das Mößbauerspektrum ein Quadrupoldublett, welches charakteristisch ist für Fe(III) im HS Zustand. Für beide S-Co Sterne trat das Signal an zwei Positionen, mit schwachen Abweichungen auf. Eine Erklärung wäre die Cis-Trans Isomerisierung innerhalb des Liganden um das Fe(III) Zentrum (siehe oben). Es ist kein Anzeichen für ein Fe(III) im LS Zustand. Die Mößbauer Parameter für die S-Sterne im Vergleich zu den mononuklearen Precursor zeigen die Koordination. Neben dem Fe(III)-HS zeigen die



Spektren der S-Fe-Sterne das Dublett einer anderen kleinen Quadrupolaufspaltung, die charakteristisch ist für Fe(II) im Low Spin Zustand. Dieses Signal ist charakteristisch und wird erwartet für den  $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$  Kern.

Der Flächenanteil in dem 3EtO-S-Fe-Stern bei 20 K passt gut für den erwarteten 1:7 Anteil, z.B. 15%. Der H-S-Fe Stern überschreitet dieses Verhältnis. Dies ist vermutlich eine Folge des Debye-Waller Faktors.

Der heptanukleare Stern-Cluster wurde durch IR Spektroskopie charakterisiert. Das charakteristische nicht aufgespaltete Band der C-N Streckschwingung deutet auf oktaedrische Symmetrie um das Fe(II) oder Co(III) Zentrum und ihre CN-Brücken. Für die Heptanuklearen Cluster wurde keine Aufspaltung beobachtet.

Bei 20 K behalten die Mößbauer Spektren dieselben Charakteristika (zwei Fe(III)-HS und einen Fe(II)-LS), genau wie bei Raumtemperatur, mit einem wechselnden Flächenanteil bei den beiden HS Signalen, innerhalb der Verteilung. In beiden Fällen, der S-Co-Sterne, gewinnt die HS-Fe(III) Position, mit der weiteren Quadrupolaufspaltung, an Flächenanteil beim Abkühlen. Dies deutet auf einen mehrfachen HS-HS Übergang hin. Solche Übergänge sind in keiner der beiden S-Fe Stern Verbindungen beobachtet worden.

Im Moment finden magnetische Untersuchungen statt, die den Schaltvorgang in unseren Sternen weitergehend erklären könnten. Die Schwierigkeit bei der Überprüfung von magnetischen Eigenschaften, wie das Kuppeln, liegt darin, das in reinen High Spin Verbindungen die Anzahl der Möglichkeiten normalerweise, mit der Anzahl der Spin Zentren im Molekül, exponentiell ansteigt.

## 10.2 Experimenteller Teil

### 10.2.1 2-Aminoethyl-3-aminopropylsulfid (*aeaps*)

*Aeaps* wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt.<sup>116</sup> Die farblose Flüssigkeit wurde mit  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) charakterisiert: 4.73 ppm (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ); 2.80-2.78 ppm (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{S}-$ ); 2.74-2.71 ppm (t, 2H,  $\text{S}-\text{CH}_2-$ ); 2.64-2.56 ppm (quin, 4H,  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-$ ); 1.78-1.71 ppm (quin, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ). Ausbeute: 50%.

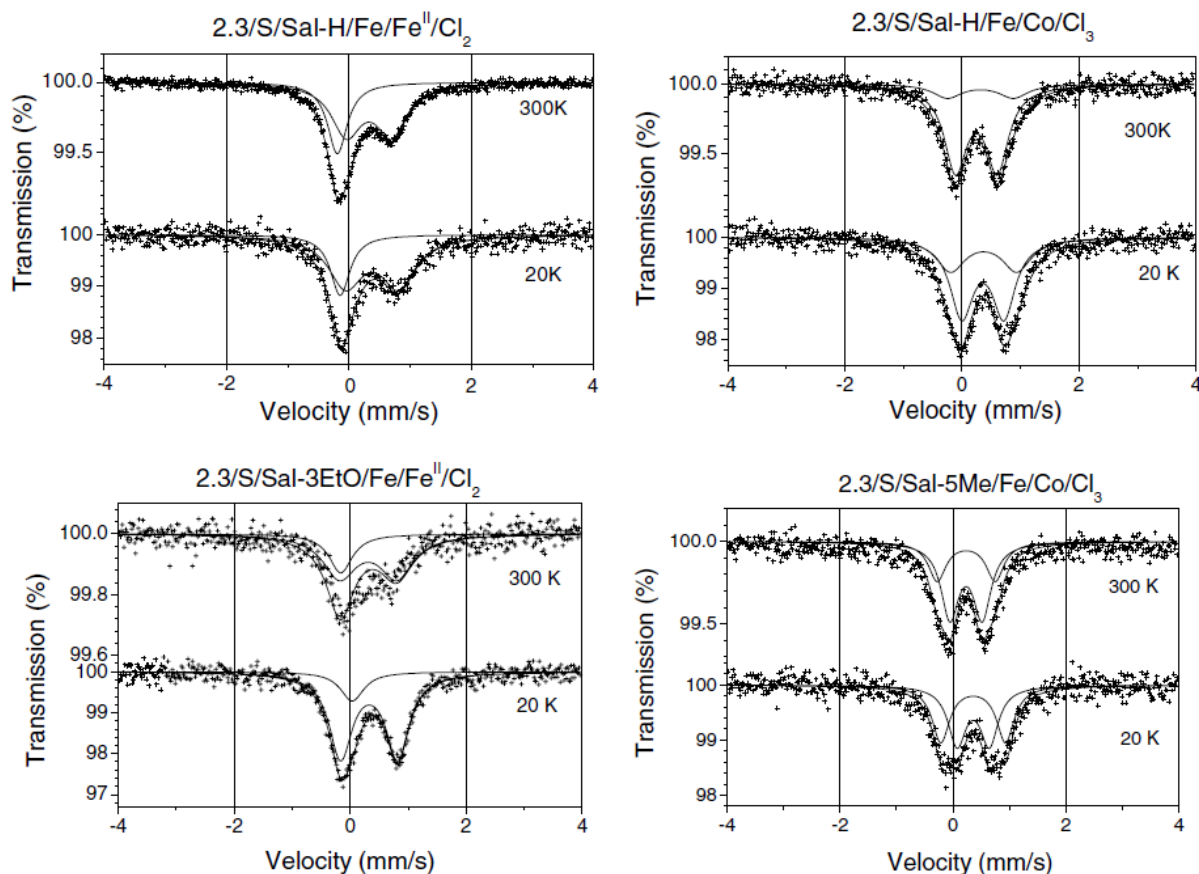


Abbildung 51: Mößbauer Spektren der heptanuklearen Verbindungen (von oben):  $[2,3/S/Sal-H/Fe/Fe(II)/Cl_2]$ ,  $[2,3/S/Sal-3EtO/Fe/Fe(II)/Cl_2]$ ,  $[2,3/S/Sal-H/Fe/Co/Cl_3]$ , und  $[2,3/S/Sal-5Me/Fe/Co/Cl_3]$ .

Temperatur (K)	Fe(III) HS Zustand				Fe(II) LS Zustand			
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ m(m/s)	$w_+$ (mm/s)	Fläche (%)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ m(m/s)	$w_+$ (mm/s)	Fläche (%)
$[2,3/S/Sal-H/Fe/Fe(II)/Cl_2]$								
300	0,324	0,736	0,299	68	-0,191	0	0,196	32
20	0,375	0,864	0,340	74	-0,145	0	0,192	26
$[2,3/S/Sal-3EtO/Fe/Fe(II)/Cl_2]$								
300	0,310	0,641	0,35	81	-0,162	0,149	0,14	19
20	0,327	0,981	0,243	85	0,035	0	0,244	15
$[2,3/S/Sal-H/Fe/Co/Cl_3]$								
Fe(III) HS Zustand					Fe(III) LS Zustand			
300	0,247	0,712	0,232	83	0,351	1,13	0,30	17
20	0,356	0,72	0,238	65	0,371	1,13	0,302	35
$[2,3/S/Sal-5Me/Fe/Co/Cl_3]$								
300	0,230	0,57	0,19	65	0,231	1,025	0,19	35
20	0,355	0,57	0,19	51	0,355	1,143	0,19	49

Tabelle 28: Mößbauer Parameter der heptanuklearen Stern  $[M^{(z)}(CN-Fe^{SR}L)_6]Cl_z$  ( $=[2,3/S/Sal-R/Fe/M^{(z)}/Cl_z]$ ) (mit  $M = Fe(II), Co^{(III)}$ ;  $R = H, 3EtO, 5Me$ ) Cluster bei 300 K und 20 K

### 10.2.2 Precursor

Die Precursor wurde wie in der Literatur beschrieben dargestellt.<sup>102</sup>

Das dunkel-braune Pulver wurde mit IR, Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert

#### 10.2.2.1 [2,3/S/Sal-H/Fe/Cl]

Ausbeute: 72.8%. Analyse berechnet für  $C_{19}H_{20}N_2SO_2FeCl$ : C, 52.8; N, 6.5; H, 4.6; S, 7.4. Gefunden: C, 51.4; N, 6.7; H, 5.8; S, 6.3%. EI MS  $m/z = 396.3$  (100%,  $[2,3/S/Sal-H/Fe]^+$ ).

#### 10.2.2.2 [2,3/S/Sal-3EtO/Fe/Cl]

Ausbeute: 90.0%. Analyse berechnet für  $C_{23}H_{28}N_2SO_4FeCl$ : C, 53.1; N, 5.4; H, 5.4; S, 6.2. Gefunden: C, 53.7; N, 5.6; H, 5.8; S, 6.1%. EI MS  $m/z = 484.4$  (100%,  $[2,3/S/Sal-3EtO/Fe]^+$ ).

#### 10.2.2.3 [2,3/S/Sal-5Me/Fe/Cl]

Ausbeute: 95.4%. Analyse berechnet für  $C_{21}H_{24}N_2SO_2FeCl$ : C, 54.9; N, 6.1; H, 5.3; S, 7.0. Gefunden: C, 51.5; N, 5.9; H, 5.7; S, 6.1%. EI MS  $m/z = 424.4$  (100%,  $[2,3/S/Sal-5Me/Fe]^+$ ).

### 10.2.3 Heptanukleare Komplexe

Die Heptanukleare Komplexe wurden in Analogie zur Literatur<sup>61,62</sup> dargestellt, mit Ausnahme der Reaktionszeit, die von 30 min bis 10 Tage variiert wurde. Die Produkte wurden mittels IR-, ESI- und Mößbauer Spektroskopie charakterisiert.

#### 10.2.3.1 [2,3/S/Sal-H/Fe/Fe(II)/Cl<sub>2</sub>]

Ausbeute: 78.4%; Reaktionszeit: 30 min; ESI MS  $m/z = 1294.5$  (85.5%,  $[2,3/S/Sal-H/Fe/Fe(II)]^{2+}$ ). IR (KBr):  $m$  ( $cm^{-1}$ ) = 2916 ( $CH_2$ , val.), 2068 ( $C\equiv N$ , val.), 1616 ( $C=N$ , val.), 1600-1500 ( $aromat. C=C$ , val.), 760-750 ( $C-H$ , o. o. p.).

**10.2.3.2 [2,3/S/Sal-3EtO/Fe/Fe(II)/Cl<sub>2</sub>]**

Ausbeute: 95.6%; Reaktionszeit: 10 d; ESI MS  $m/z = 1558.9$  (0.3%, [2,3/S/Sal-3EtO/Fe/Fe(II)]<sup>2+</sup>). IR (KBr):  $m(\text{cm}^{-1}) = 2903$  (CH<sub>2</sub>, val.), 2073 cm<sup>-1</sup> (C≡N, val.), 1616 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1600-1500 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 760-750 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.).

**10.2.3.3 [2,3/S/Sal-H/Fe/Co/Cl<sub>3</sub>]**

Ausbeute: 71.1%; Reaktionszeit: 30 min; IR (KBr):  $m(\text{cm}^{-1}) = 2919$  (CH<sub>2</sub>, val.), 2128 cm<sup>-1</sup> (C≡N, val.), 1615 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1600-1500 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 760 - 750 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.).

**10.2.3.4 [2,3/S/Sal-5Me/Fe/Co/Cl<sub>3</sub>]**

Ausbeute: 48.5%; Reaktionszeit: 7 d; IR (KBr):  $m(\text{cm}^{-1}) = 2919$  (CH<sub>2</sub>, val.), 2129 cm<sup>-1</sup> (C≡N, val.), 1621 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1600-1500 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 760-750 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.).

**10.2.4 Mößbauer Spektroskopie**

Für die Aufnahmen der Mößbauer Spektren bei 20 K und Raumtemperatur (300 K) wurde ein konventionelles Spektrometer benutzt. (<sup>57</sup>Co/Rh Quelle, Kalibration auf  $\alpha$ -Fe bei Raumtemperatur; IS Werte sind relative zu  $\alpha$ -Fe).

**Danksagung.** DFG (SPP 1136 „Molecular Magnetism“; Re1627/1-3), der „Fonds der chemischen Industrie“, die Universität Mainz „Forschungsfond“ und dem „Material-Wissenschaftliches Forschungs-Zentrum“ (MWFZ).

## 11 Noch nie dagewesene Multistabilität in dodecanuklearen Komplex Verbindungen untersucht mit Mößbauer Spektroskopie<sup>64</sup>

*F. Renz \*, D. Hill, M. Klein, J. Hefner*

**Zusammenfassung.** Die Precursor  $[\text{Fe(III)}(^5\text{X}\text{L})\text{Cl}]$  ( $^5\text{X}\text{LH}_2 = \text{N,N}'\text{-bis(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,6-diamino-3-X-hexan}$ ,  $\text{X} = \text{N,S}$ ) sind High Spin ( $S = 5/2$ ) Komplexe. Diese Precursor sind mit Brückeneinheiten vom Typ  $[(\text{NC})_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN)}_5]^{6-}$  kombiniert worden, um sternförmige dodecanukleare Cluster,  $[(^5\text{X}\text{LFe(III)-NC)}_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^5\text{X}\text{L)}_5]\text{Cl}_4$ , zu erhalten. Die sternförmigen Verbindungen sind bei Raumtemperatur High Spin Systeme. Wie die Mößbauer Spektroskopie zeigt, wechseln einige Eisen(III) Zentren am N-Stern, beim Abkühlen auf 20 K, in den Low Spin Zustand. z.B. durch multielektronische Übergänge, während der S-Stern im High Spin Zustand verbleibt.

### 11.1 Einleitung

Molekulare Schalter sind eines der Hauptziele in verschiedenen Bereichen, wie der Biologie, Medizin oder Technologie. Ein Ziel ist es Multistabile Moleküle zu entwickeln, z.B. physikalisch und chemisch induzierte Übergänge zwischen elektronischen Zuständen. In einigen Übergangsmetallkomplexen wurde eine solche Multistabilität 1931 entdeckt und Spincrossover (Spin Transition) Phänomen genannt.<sup>7</sup> Spincrossover ist selten bei polynuklearen Verbindungen.<sup>7</sup>

Im Moment fokussiert sich unsere Forschung auf die elektronische Multistabilität und geht weiter zu Verbindungen mit höherer Nuklearität in sternförmiger Topologie. Der Momentane Rekordhalter sind nonanukleare Verbindungen. Die  $\text{Fe}_8\text{Mo}$  nonanukleare Verbindung ist in der Lage 8 Spinübergänge in einem Cluster zu zeigen, z.B. zwischen 8 und 40 ungepaarten Elektronen.<sup>62</sup>

Die hepta- und nonanuklearen Cluster  $[\text{Co(III)}\{(\text{CN})\text{-Fe(III)}(^5\text{N}\text{L})\}_6]\text{Cl}_3$  und  $[\text{Mo(IV)}\{(\text{CN})\text{Fe(III)}(^5\text{N}\text{L})\}_8]\text{Cl}_4$ , zeigen einen thermisch induzierten Spinübergang zwischen dem Low Spin ( $^2\text{T}$ ;  $S = 1/2$ ) und dem High Spin ( $^6\text{A}$ ;  $S = 5/2$ ) Zustand.<sup>61</sup>

In der vorliegenden Arbeit erweitern wir dieses Ziel und führen ein neues Dodecanukleares System ein. Solch ein Dodecanukleares System ist in der Lage bis zu

10 Spinübergänge in einem Cluster zu zeigen, z.B. zwischen 10 und 50 ungepaarten Elektronen. Ein möglicher Baustein ist dabei  ${}^{5X}\text{LH}_2 = \text{N,N}'\text{-bis-(1-hydroxy-2-benzyliden)-1,6-diamino-4-X-hexan}$  ( $X = \text{S,N}$ ). Sein Fe(III)-Precursor,  $[\text{Fe(III)}({}^{5X}\text{L})\text{Cl}]$ , ist ein High Spin ( $S = 5/2$ ) Komplex (siehe Abb. 52).

Dieser Precursor wird kombiniert mit der Brückeneinheit  $[(\text{NC})_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN)}_5]^{6-}$  um die sternförmigen dodecanuklearen Cluster  $[({}^{5X}\text{LFe(III)-NC})_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{5X}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  ( $X = \text{N,S}$ : N-Stern, S-Stern) zu erhalten (siehe Abb. 53).

Theoretische Studien an beiden, den N-Stern und dem S-Sternen wurden durchgeführt. Die MM+ Starkfeld Struktur sind als POV-ray in Abb. 54 und 55 gezeigt. Für die Visualisierung wurden die Metallzentren im rechten Bild vergrößert dargestellt. Offensichtlich ist es für die 10 FeL-Einheiten in beiden Fällen möglich sich um den binuklearen Clusterkern anzuordnen. Während der Optimierung konnte eine signifikante cis-trans Isomerisierung beobachtet werden.

Dies erlaubt es das Pentadentat einzupassen. Während für die mononukleare Einheit die trans Struktur („open butterfly“) vorherrscht, ist für die höher nuklearen Verbindungen die Cis Struktur die stabilere („closed butterfly“)

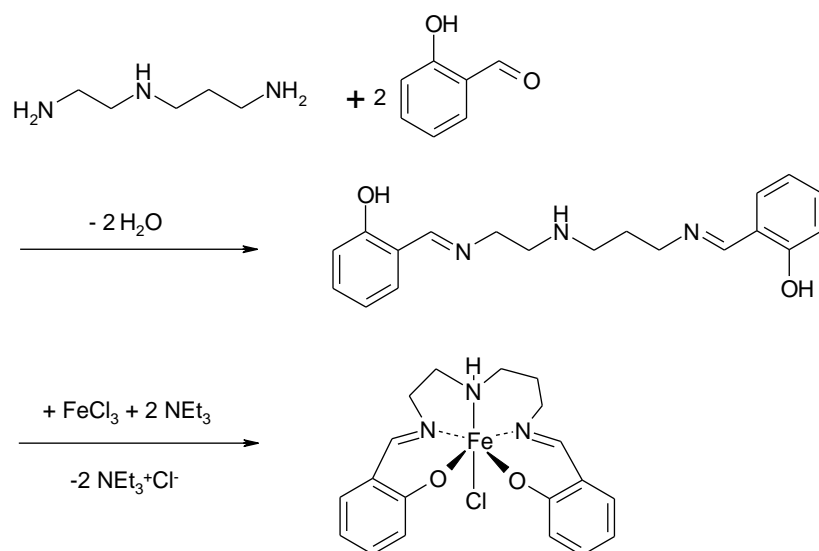


Abbildung 52: Synthese des  $[\text{Fe}({}^{5X}\text{L})\text{Cl}]$  Precursor (mit  $X = \text{N}$ ).

Sowohl die Molekular Dynamik, als auch die Monte Carlo Simulation, beide auf einem empirischen Level, bestätigen diesen Umstand.

Abb. 56 und Tab. 29 zeigen die Ergebnisse der temperatur-abhängigen Mößbauer Spektroskopie der dodecanuklearen sternförmigen Verbindungen. Bei 300 K zeigt das Mößbauerspektrum ein Quadrupoldublett, welches charakteristisch ist für Fe(III) im HS Zustand. Für den N Stern trat dieses Signal an zwei Position, mit schwachen Abweichungen auf.

Eine Erklärung wäre die Cis-Trans Isomerisierung innerhalb des Liganden um das Fe(III) Zentrum (siehe oben). Daneben existiert sicherlich eine Verteilung der Anionen. Es ist kein Anzeichen für ein Fe(III) im LS Zustand. Die Mößbauer Parameter für die N-Sterne und die S-Sterne im Vergleich zu den mononuklearen Precursor zeigen klar Koordination. Anscheinend weicht der N-Stern stärker in der Isomerieverschiebung (IS) und der Quadrupolaufspaltung (QS) ab als der S-Stern. Dies kann auf Basis des HSAB Konzeptes verstanden werden: Der harte N-Donor passt besser zu Fe(III) im Vergleich zu dem weichen S-Donor (siehe Abb. 57). Neben dem Fe(III)-HS zeigen die Spektren der S-Fe-Sterne eine andere kleine Quadrupolaufspaltung Dublett, das charakteristisch ist für Fe(II) im Low Spin Zustand. Dieses Signal ist charakteristisch und wird erwartet für den  $[\text{Fe(II)(CN)}_6]^{4-}$  Kern.

Der Flächenanteil im N-Stern bei 20 K entspricht gut den erwarteten 1/11, z.B. 9%. Der S-Stern überschreitet dieses Verhältnis. Dies ist vermutlich eine Folge des Debye-Waller Faktors in der weichen Fe(III)-S Koordination.

Der dodecanukleare Stern-Cluster wurde durch IR Spektroskopie charakterisiert. Das charakteristische Aufspalten des C-N Streckschwingungsbandes deutet auf oktaedrische Symmetrie um das Fe(II) oder Co(III) Zentrum und ihre CN-Brücken. Für die Heptanuklearen Cluster wurde keine Aufspaltung beobachtet.

Offensichtlich können drei Typen von Brücken erwartet werden, Fe-CN, Co-CN und Fe-CN-Co. Das Aufspalten blieb für hepta- und nonanukleare Cluster aus, wenn nur M-CN-Fe vorhanden war. Die Verschiebung der CN-Bande variiert innerhalb des N-Sterns und des S-Sterns: 2123; 2054  $\text{cm}^{-1}$  und 2128; 2070; 2051  $\text{cm}^{-1}$ . Der S-Stern zeigt einen weiteren aufgelösten Peak, während der N-Stern nur eine Schulter in dieser Region zeigt.

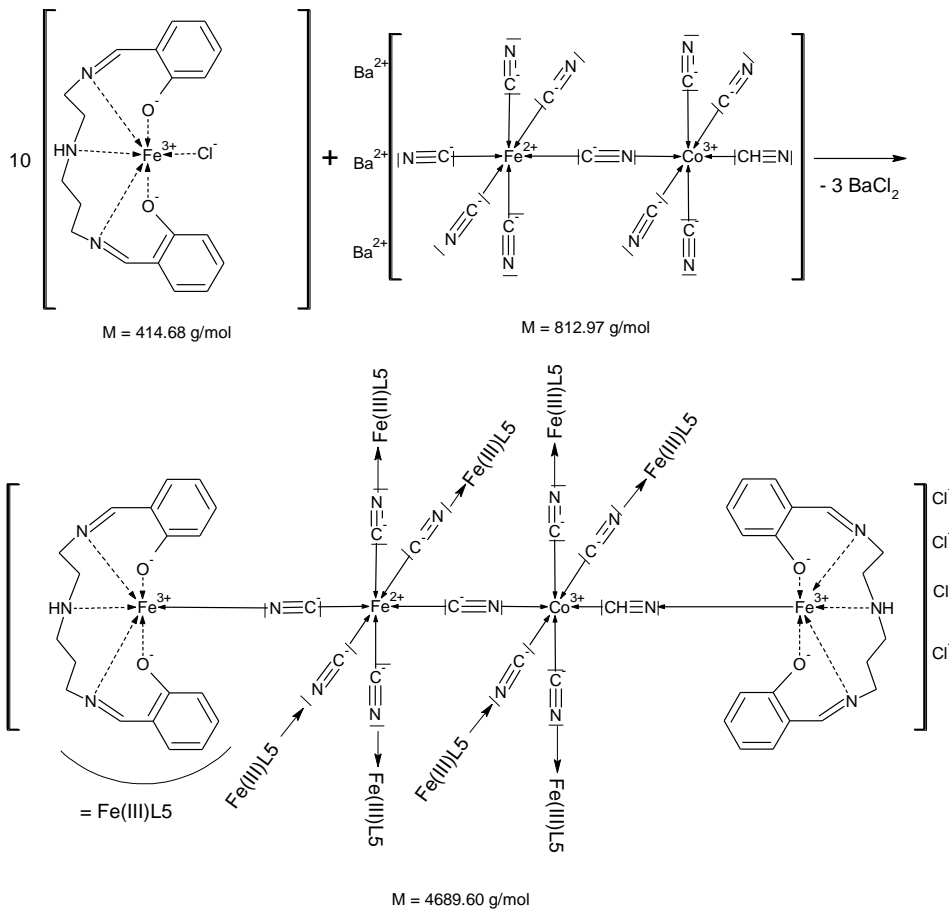


Abbildung 53: Synthese der  $[(^5X\text{LFe(III)-NC})_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^5X\text{L)}_5]\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $X = \text{N}$ ).



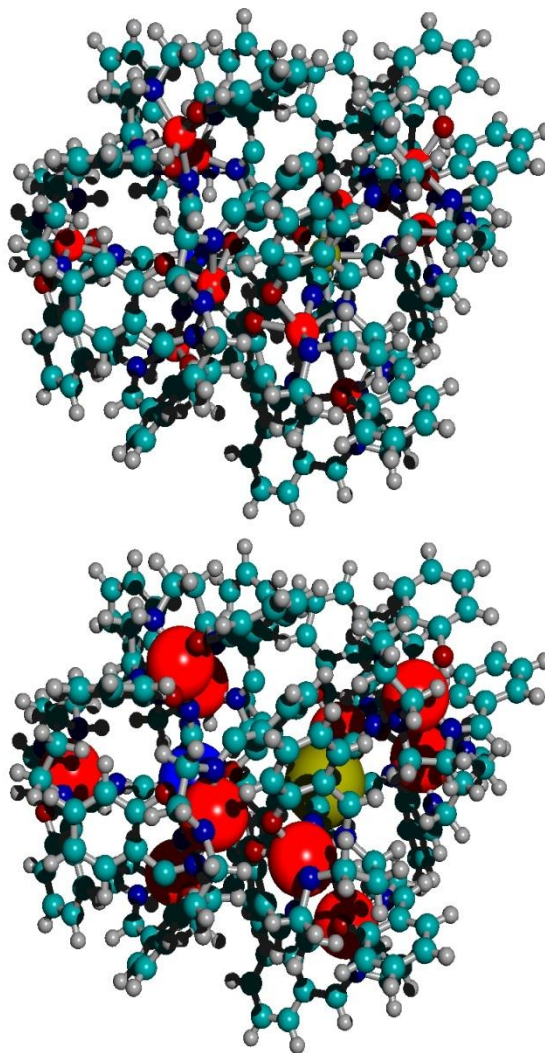


Abbildung 54: MM+ Model der  $[(^{57}\text{LFe(III)-NC})_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{57}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (normal und vergrößerte Metall Zentren).

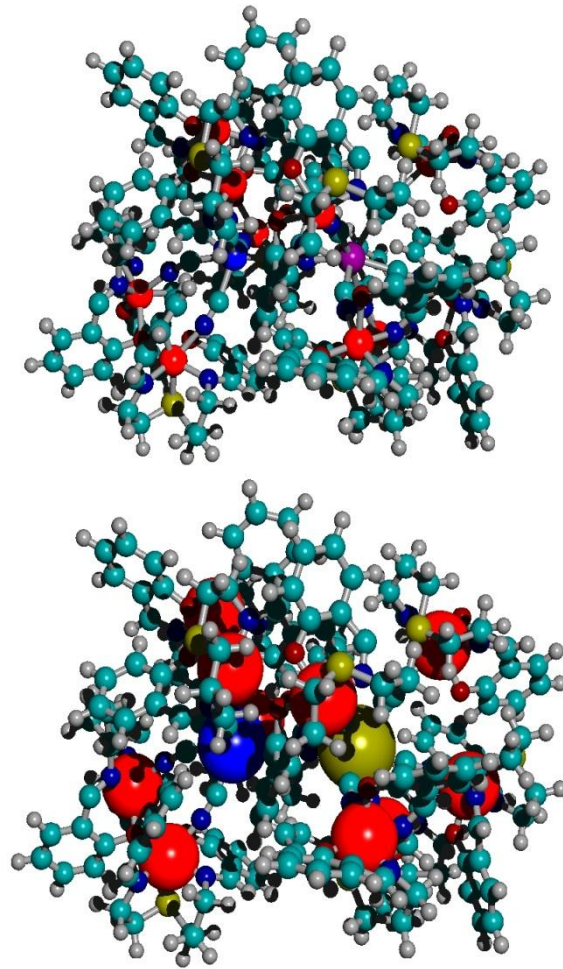


Abbildung 55: MM+ Model der  $[(^{55}\text{LFe(III)-NC})_3\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{55}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (normal und vergrößerte Metall Zentren).

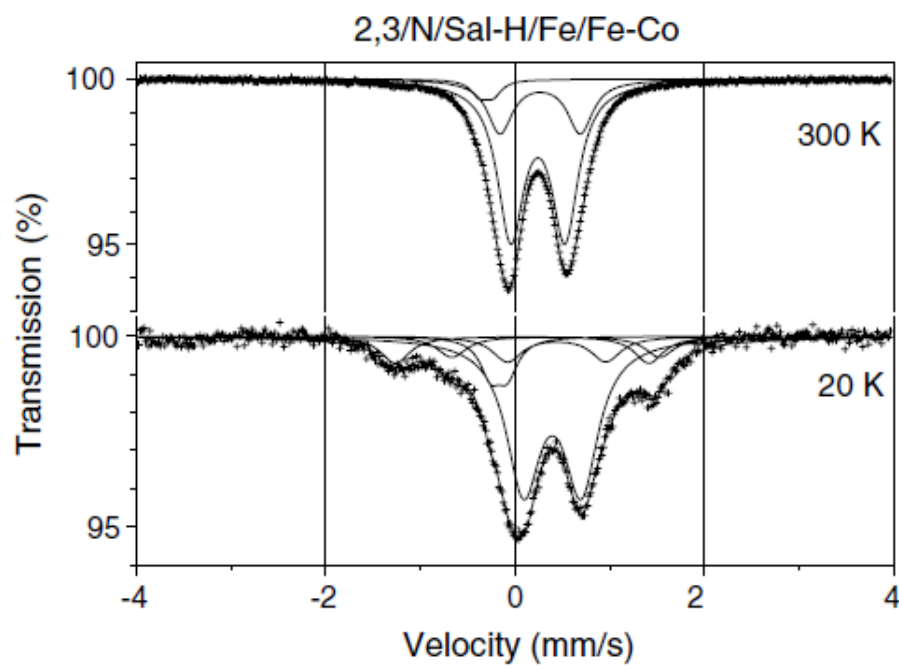


Abbildung 56: Mößbauer Spektren der dodecanuklearen  $[(^{5X}\text{LFe(III)-NC})_3\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{5X}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $X = \text{N}$ ) bei 300 K und 20 K.

Dies unterstützt die Schlussfolgerung die sich aus der Mößbauer Spektroskopie ergibt. Bei 20 K beinhalten die Mößbauer Spektren des S-Sterns dieselben Charakteristika (Fe(III)-HS und Fe(II)-LS) wie bei Raumtemperatur, neben einigen HS-HS Übergängen innerhalb der Verteilung. Wie auch immer, der N-Stern zeigt zwei zusätzliche Dubletten, charakteristisch für Fe(III) im Low Spin Zustand<sup>61,62</sup>.

Dies zeigt an, das bei dem dodecanukleare Komplex  $[(^{55}\text{N}^{\text{I}}\text{Fe(III)-NC})_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{55}\text{L)}_5]\text{Cl}_4$ , ein thermisch induzierter Spinübergang zwischen HS und LS Zustand, existiert. Der Flächenanteil des entsprechenden Dubletts A(Fe<sup>III</sup>-High Spin):A(Fe<sup>III</sup>-Low Spin) ist 72.8:17.7. Dies bedeutet 19.5% im LS Zustand.

Im Fall des N-Stern zeigen mehrere Fe(III) Zentren elektronisches Schalten. Daher können wir hier von mehrfachen elektronischen Übergängen sprechen.

Dies ist das erste Beispiel für elektronisches Schalten in einer Dodecanuklearen-Komplexverbindung. Auf der anderen Seite, verbleibt der S-Stern zwischen 20 und 300 K im HS Zustand.

Im Moment finden magnetische Untersuchungen statt, die den Schaltvorgang in unseren Sternen weitergehend erklären könnten. Die Schwierigkeit bei der Überprüfung von magnetischen Eigenschaften, wie das Kuppeln, liegt darin, das in reinen High Spin Verbindungen die Anzahl der Möglichkeiten normalerweise, mit der Anzahl der Spin Zentren im Molekül, exponentiell ansteigt. Die Dodecanuklearen Sterne sind Größenordnungen höher in der Komplexität im Vergleich zu den Hepta- und Nonanuklearen Sternen. Außer den normalen High Spin Problemen wechseln sie zu verschiedenen totalen High Spin Zuständen, z.B. Spinübergänge als Funktion der Temperatur.

[2,3/N/Sal-H/Fe/Fe-Co]		HS Zustand				LS Zustand			
Temperature K		$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	$W+$ Mm/s	<i>fraction</i> %	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	$w+$ mm/s	<i>fraction</i> %
300	Fe(III)	0.239	0.573	0.168	71.90				
	Fe(III)	0.263	0.846	0.160	23.70				
	Fe(II)					-0.307	0.142	0.108	4.48
20	Fe(III)	0.391	0.608	0.219	63.40	0.073	2.677	0.185	9.90
	Fe(III)	0.438	1.040	0.190	9.40	0.429	2.195	0.189	7.80
	Fe(II)					-0.173	0.178	0.135	9.40

Tabelle 29: Mößbauer Parameter der dodecanuklearen [ $^{5X}\text{LFe(III)-NC}$ ] $_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{5X}\text{L)}_5\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $X = N, S$ ) bei 300 K und 20 K

[2,3/S/Sal-H/Fe/Fe-Co]		HS Zustand				LS Zustand			
Temperature K		$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	$W+$ Mm/s	<i>fraction</i> %	$\delta$ mm/s	$\Delta$ mm/s	$w+$ mm/s	<i>fraction</i> %
300	Fe(III)	0.204	0.801	0.265	82.2				
	Fe(II)					-0.28	0.00	0.12	17.0
20	Fe(III)	0.362	0.839	0.283	80.3				
	Fe(II)					-0.172	0.000	0.215	19.7

Tabelle 30: Mößbauer Parameter der dodecanuklearen [ $^{5X}\text{LFe(III)-NC}$ ] $_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{5X}\text{L)}_5\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $X = N, S$ ) bei 300 K und 20 K

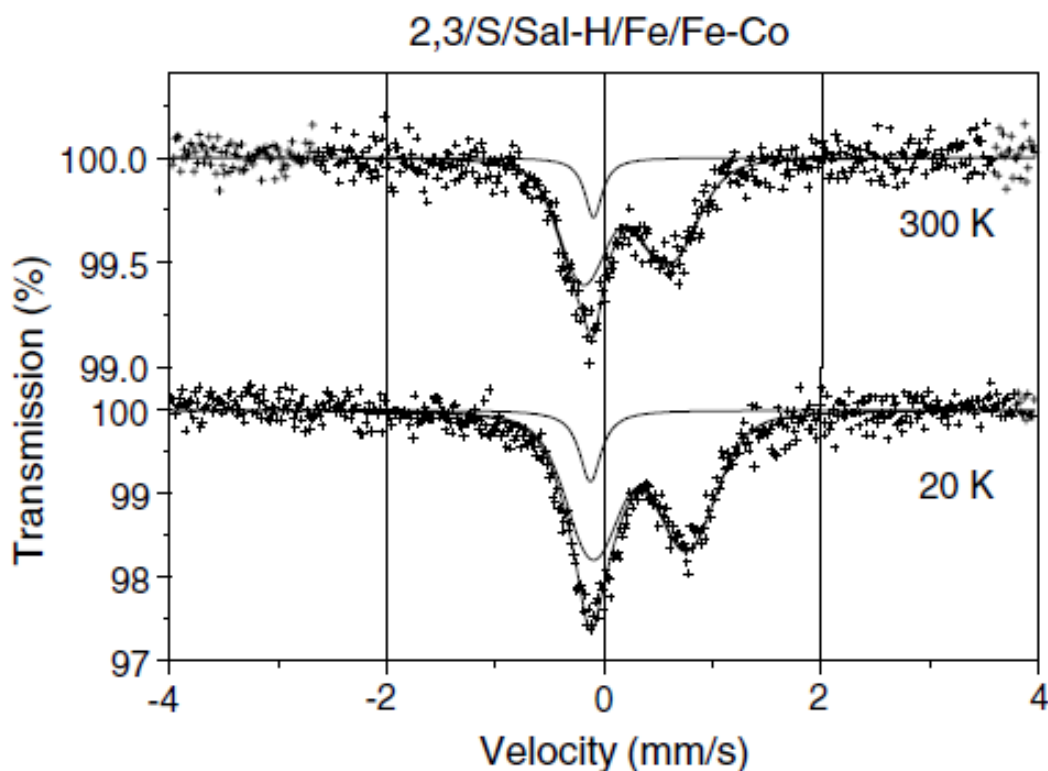


Abbildung 57: Mößbauer Spektren der dodecanuklearen  $[(^{5X}\text{LFe(III)-NC})_5\text{Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)}^{5X}\text{L)}_5]\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $X = \text{S}$ ) bei 300 K und 20 K.

Der technologische Transfer der Molekularenschaltbarkeit von mononuklearen Spinübergängen konnte auf die multinuklearen Systeme übertragen werden.

Die dodecanuklearen sternförmigen Verbindungen öffnen eine neue Dimension des Schaltens zwischen 10 und 50 ungepaarten Elektronen pro Stern zusätzlich zu den neuen Synergismen.

## 11.2 Experimental

### 11.2.1 Ligand $^{5N}\text{LFeCl}$

Die Darstellung erfolgte teilweise in Analogie zur Literatur.<sup>102</sup> Der Pentadentatligand  $\text{L}_1 = \text{N,N}'\text{-bis (1-hydroxy-2-benzyliden)1,6-diamino-3-azahexan}$  ist über eine Schiff'sche Base Kondensation zwischen  $\text{N}^1\text{-(2-amino-ethyl)-propan-1,3-diamin}$  und Salicylaldehyd im Verhältnis 1:2 dargestellt worden. Eine Mischung von Salicylaldehyd (0.2 mol) und 1,6-diamino-3-azahexan (0.1 mol) in Methanol ( $100 \text{ cm}^3$ ) wurde für 10 min unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Das entstandene gelbe ölige Material wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. NMR Spektren stimmen mit der erwarteten Struktur überein. Eine

Lösung von wasserfreiem Eisen(III)chlorid (10 mmol) in Methanol (50 cm<sup>3</sup>) wurden zu einer Lösung des Pentadentat-Liganden <sup>5N</sup>L (10 mmol) in Methanol (40 cm<sup>3</sup>) gegeben. Die Mischung wurde für 10 min bei 50°C gerührt und dann Triethylamin (20 mmol) hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde dann für 1 Stunde bei 50°C weiter gerührt. Nach dem Abkühlen fielen schwarze Kristalle aus, die abfiltriert wurden. Das Produkt wird mit Methanol und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

### 11.2.2 Ligand <sup>5S</sup>LFeCl

Die Darstellung erfolgte teilweise in Analogie zur Literatur.<sup>102</sup> Der Pentadentat-Ligand <sup>5S</sup>L = N,N'-bis (1-hydroxy-2-benzyliden)2-aminoethyl-3-aminopropylsulfid wurde durch Schiff'sche Base Kondensation zwischen 2-aminoethyl-3-aminopropylsulfid und Salicylaldehyd im Verhältnis von 1:2. Eine Lösung von Salicylaldehyd (0.2 mol) und 2-aminoethyl-3-aminopropylsulfid (0.1 mol) in Methanol (100 cm<sup>3</sup>) wurde für 10 min unter Rückfluss gekocht. Das entstandene gelbe ölige Material wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt. NMR Spektren stimmen mit der erwarteten Struktur überein.

Eine Lösung von wasserfreiem Eisen(III)chlorid (10 mmol) in Methanol (50 cm<sup>3</sup>) wurden zu einer Lösung des Pentadentat-Liganden <sup>5S</sup>L (10 mmol) in Methanol (40 cm<sup>3</sup>) gegeben. Die Mischung wurde für 10 min bei 50°C gerührt und dann Triethylamin (20 mmol) hinzugegeben. Die resultierende Lösung wurde dann für 1 Stunde bei 50°C weiter gerührt. Nach dem Abkühlen fielen schwarze Kristalle aus, die abfiltriert wurden. Das Produkt wird mit Methanol und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

### 11.2.3 Binukleare Komplexe Ba<sub>3</sub>[(NC)<sub>5</sub>Fe(II)-CNCo(III)(CN)<sub>5</sub>]

Die Darstellung erfolgte teilweise in Analogie zur Literatur.<sup>117</sup> K<sub>6</sub>[(NC)<sub>5</sub>Fe(II)-CN-Co(III)(CN)<sub>5</sub>] wurde dargestellt mit 4.8g (0.02 mol) CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in 200 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O.

6.5 g (0.1 mol) KCN in 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O wurden unter Stickstoffatmosphäre hinzugegeben. Die gut gerührte Lösung wurde auf 0°C abgekühlt und 6.6 g (0.02 mol) K<sub>3</sub>[Fe(III)(CN)<sub>6</sub>] in 300 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O wurden zugetropft.

Die Mischung wurde für weitere 5-10 min gerührt und dann 1000 cm<sup>3</sup> Ethanol zugegeben. Die ausfallenden Kristalle werden abfiltriert. Es handelt sich um eine Mischung aus K<sub>6</sub>[(NC)<sub>5</sub>Fe(II)-CN-Co(III)(CN)<sub>5</sub>] und K<sub>3</sub>[Fe(II)(CN)<sub>6</sub>].

Ausbeute: 13.89 g aus der Mischung. 13.77 g der Mischung wurden in 23 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst und 16.7 g (0.069 mol) BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O in 23 cm<sup>3</sup> Wasser wurden zugegeben. Die Lösung wurde auf 0°C abgekühlt. Nach der Zugabe von 150 cm<sup>3</sup> Ethanol fielen hell gelbe Kristalle von Ba<sub>3</sub>[(NC)<sub>5</sub>Fe(II)-CN-Co(III)(CN)<sub>5</sub>] aus, welche abfiltriert wurden.

Ausbeute: 4.13 g (0.005 mol) ≈ 25%.

#### 11.2.4 Dodecanukleare Komplexe $[(^{5N}LFe(III)-NC)_5Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)^{5N}L)_5]Cl_4$

Die Darstellung erfolgte teilweise in Analogie zur Literatur.<sup>61,102</sup>

Eine Methanol Lösung (50 cm<sup>3</sup>) von [<sup>L1</sup>FeCl] (2 mmol) wurde mit (20 cm<sup>3</sup>) einer Wasser-Methanol Lösung (1:1) von Ba<sub>3</sub>[(NC)<sub>5</sub>Fe(II)-CN-Co(III)(CN)<sub>5</sub>] (0.2 mmol) versetzt.

Die dunkel-schwarze Mischung wurde für 30 min gerührt. Danach wurden etwa 60% des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer entfernt, wobei die Temperatur dabei unter 35°C blieb. Um den Komplex auszufällen wurden danach etwa 50 ml Wasser hinzugegeben. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde das ganze abgekühlt. Der Komplex wurde mit einem Fritte IV Filter abfiltriert und mit kaltem Wasser und Diethylether gereinigt und anschließend für 24 Stunden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: ≈79%. IR (KBr):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) = 3384 (NH, val.), 2945 (CH<sub>2</sub>, val.), 2123, 2054 cm<sup>-1</sup> (C≡N, val. aufgespalten), 1620 cm<sup>-1</sup> (C=N, val.), 1600-1500 cm<sup>-1</sup> (aromat. C=C, val.), 790-750 cm<sup>-1</sup> (C-H, o. o. p.). Cyanid Valenzband spaltet wegen der unterschiedlichen Koordination zwischen Eisen und Kobalt auf.

#### 11.2.5 Dodecanuklear Komplexe $[(^{5S}LFe(III)-NC)_5Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III)^{5S}L)_5]Cl_4$

Die Darstellung erfolgte teilweise in Analogie zur Literatur.<sup>61,102</sup>

Eine Methanol Lösung (50 cm<sup>3</sup>) von [<sup>L2</sup>FeCl] (2 mmol) wurde mit (20 cm<sup>3</sup>) einer Wasser-Methanol Lösung (1:1) von Ba<sub>3</sub>[(NC)<sub>5</sub>Fe(II)-CN-Co(III)(CN)<sub>5</sub>] (0.2 mmol) versetzt.

Die dunkel-schwarze Mischung wurde für 30 min gerührt. Danach wurden etwa 60% des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer entfernt, wobei die Temperatur dabei unter 35°C blieb. Um den Komplex auszufällen wurden danach etwa 50 ml Wasser

hinzugegeben. Zur Erhöhung der Ausbeute wurde das ganze abgekühlt. Der Komplex wurde mit einem Fritte IV Filter abfiltriert und mit kaltem Wasser und Diethylether gereinigt und anschließend für 24 Stunden im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 71.1%; Reaktionszeit: 30 min; IR (KBr):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2917 ( $\text{CH}_2$ , val.), 2128, 2070, 2051  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ , val.), 1615  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ , val. aufgespalten), 1600-1500  $\text{cm}^{-1}$  (aromat.  $\text{C}=\text{C}$ , val.), 760-750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{H}$ , o. o. p.). Cyanid Valenzband spaltet wegen der unterschiedlichen Koordination zwischen Eisen und Kobalt auf.

### 11.3 Mößbauer Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Mößbauer Spektren bei 20 K und Raumtemperatur (300 K) wurde ein konventionelles Spektrometer benutzt. ( $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  Quelle, Kalibration auf  $\alpha\text{-Fe}$  bei Raumtemperatur; IS Werte sind relative zu  $\alpha\text{-Fe}$ ).

**Danksagung.** DFG (SPP 1136 „Molecular Magnetism“; Re1627/1-3), der „Fonds der chemischen Industrie“, die Universität Mainz „Forschungsfond“ und dem „Material-Wissenschaftliches Forschungs-Zentrum“ (MWFZ).



## 12 Einfluss der Chelatringgröße in Eisen(II)thiocyanat Komplexen mit Tetradentat-tripyridyl-alkylamin Tripod Liganden<sup>118</sup>

Michael Leibold,<sup>a</sup> Sandra Kisslinger,<sup>b</sup> Frank Heinemann,<sup>c</sup> Frank Hampel,<sup>d</sup> Yuko Ichiyangi,<sup>i</sup> Michael Klein,<sup>e</sup> Franz Renz,<sup>\*e</sup> Hans Toftlund,<sup>\*f</sup> Georg Brehm,<sup>g</sup> Siegfried Schneider,<sup>g</sup> Markus Reiher<sup>\*h</sup> und Siegfried Schindler<sup>\*b</sup>

### 12.1 Einleitung

Das Spinrossover Phänomen bei Eisen(II) Verbindungen ist gut bekannt und wurde während der letzten 20 Jahre intensiv untersucht um ein besseres Verständnis von der elektronischen Struktur und den Eigenschaften solcher Übergangsmetall Komplexe, sowie mögliche Anwendungen in der Molekularen Elektronik zu haben.<sup>37-40</sup> Durch Änderung von Temperatur, Druck oder Licht kann ein High Spin (HS,  $^5T_2$ ) Low Spin (LS,  $^1A_1$ ) Übergang in Eisen(II) Komplexen gezielt ausgelöst werden. Dieser Effekt ist gut dokumentiert und zusammengefasst in verschiedenen Artikeln.<sup>6,8,41-55</sup> Daneben zeigen einige der untersuchten Eisen(II) Komplexe einen LIESST Effekt (light-induced excited spin state trapping effect), was in verschiedenen Arbeiten veröffentlicht ist.<sup>6,50,55</sup> Beobachtungen, das der Spin Zustand empfindlich auf kleine Änderungen im Ligandenfeld reagiert führten zu intensiven wissenschaftlichen Arbeiten, bei welchen die das Metall umgebende Liganden Modifiziert wurden.

Eisen(II) Komplexe mit tris(2-pyridylmethyl)amin (tmpa, Abb. 58; in der Literatur auch als tpa bezeichnet) erwies sich in diesen Untersuchungen, in Kombination mit Coliganden wie Thiocyanat, als sehr interessant und nützlich.<sup>49</sup>

Modifikationen des Eisen/tmpa System führten zu Liganden wie N,N-bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamin (pmea, Abb. 59)

In diesem Ligand wurde eine der Chelatringgrößen geändert. (2-aminoethyl)bis(2-pyridylmethyl)amin (uns-penp, Abb. 58; In der Literatur auch als DPEA bekannt) wurde variiert mit einer aliphatischen Donor Gruppe die eine aromatische Donor Gruppe ersetzt.

(3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amin (DPPA, Abb. 58) als eine dritte Modifikation variiert ein Donoratom und die Chelatringgröße.<sup>46,119,120</sup>

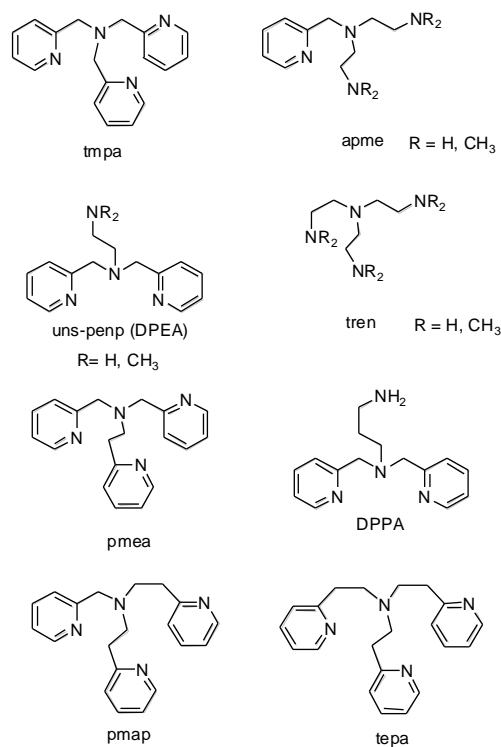


Abbildung 58: Abkürzungen der Tripod Liganden: tris(2-pyridylmethyl)amin (tmpa), N1-(2-aminoethyl)-N1-(2-pyridyl-methyl)-1,2-ethandiamin (apme, R = H) als auch, bis[2-dimethylamino]ethyl]-(2-pyridylmethyl)amin (Me4-apme, R = CH<sub>3</sub>) (2-aminoethyl)bis(2-pyridyl-methyl)amin (uns-penp, R = H) als auch, N1,N1-dimethyl-N2,N2-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethandiamin (Me2-uns-penp; R = CH<sub>3</sub>), tris(2-aminoethyl)amin (tren; R = H) als auch, tris[2-dimethylamino]ethyl]amin (Me6-tren; R = CH<sub>3</sub>), N2,N2-bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamin (pmea), (3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amin (DPPA), N2,N2-bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-(2-pyridyl)methylamin (pmap) und tris[2-(2-pyridyl)ethyl]amin (tepa).

## 12.2 Ergebnisse und Diskussion

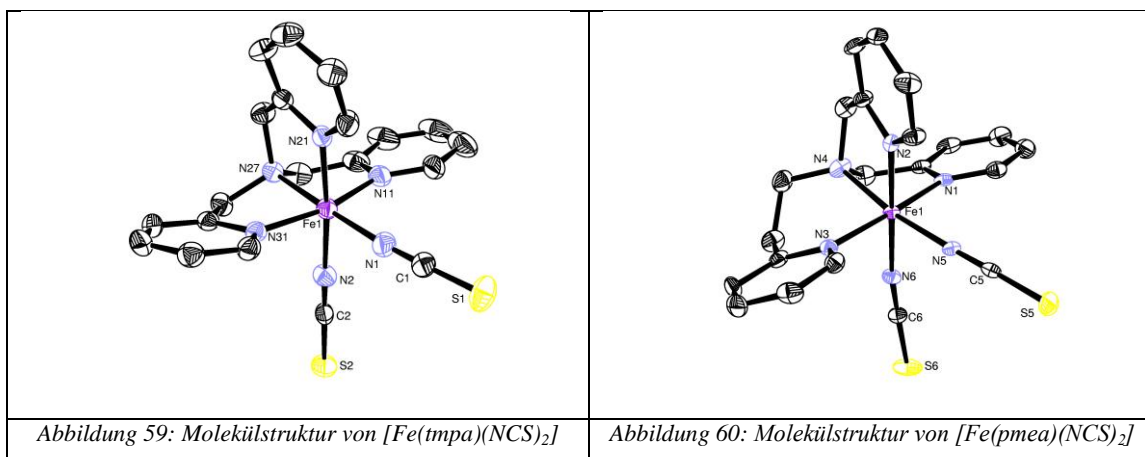
Die Liganden wurden analog der Literatur<sup>121-124</sup> synthetisiert. Die Eisen(II) Komplexe [FeL(NCS)<sub>2</sub>] (L = pmea, pmap, tepa und tmpa) erhielt man nachdem stöchiometrischen Umsetzen des korrespondierenden Liganden mit [Fe(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] in Acetonitril als gelb bis bräunliche Pulver. Für eine Charakterisierung mittels Röntgenbeugung erhielt man für [Fe(pmea)(NCS)<sub>2</sub>], [Fe(pmap)(NCS)<sub>2</sub>] und [Fe(tepa)(NCS)<sub>2</sub>] durch umkristallisieren mittels Diffusionsmethode (siehe Experimentalteil) brauchbare Kristalle. Im Gegensatz dazu erhielt man die Kristalle von [Fe(tmpa)(NCS)<sub>2</sub>] mittels langsamer Diffusion von Ether durch eine Mischung von Wasser und Ethanol. Man erhielt so genug Material um eine kristallographische Charakterisierung dieses Komplexes durchzuführen. Wie oben erwähnt gibt es bereits Studien zu Eisen(II)thioisocyanat Komplexen und tmpa und

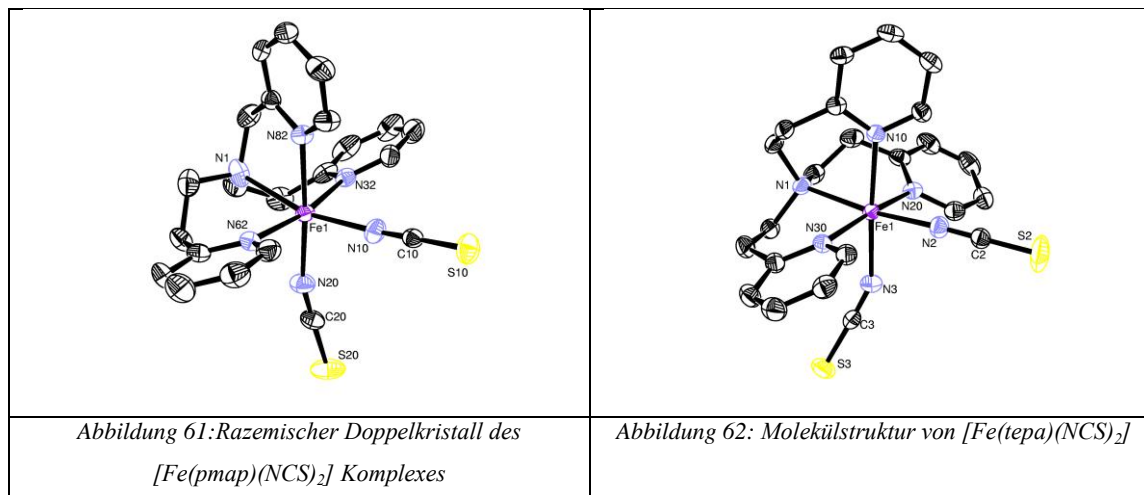
auch die Kristallstrukturen einer Serie dieser Komplexe wurde kürzlich von Toflund und seinen Mitarbeitern beschrieben.<sup>52,125</sup>

Der Vollständigkeit halber und wegen des Umstandes dass die Struktur von  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$  über die berichtet wurde keine zusätzlichen Lösungsmittel Moleküle enthält haben wir die Ergebnisse in unsere Arbeit aufgenommen. Die Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$  zeigt Abbildung 59. Kristallographische Daten und ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 31 und 32 zusammengefasst. Bei der Koordinierung von tmpa an Eisenionen formen sich drei verschmolzene fünfgliedrige Chelatringe.

Wenn die Kohlenstoffkettenlänge von tmpa, durch ersetzen einer Pyridinmethyl Gruppe durch einen Pyridinethyl Gruppe, erhöht wird erhält man die Liganden N,N-bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamin (pmea), N,N-bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-(2-pyridyl)methylamin (pmap) und tris[2-(2-pyridyl)ethyl]amin (tepa) (Abb. 58).

Abbildung 60, 61 und 62 zeigen die Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$ . Kristallographische Daten und ausgewählte Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 31 und 32 aufgelistet.





Die Eisen(II) Kationen sind in allen vier Komplexen mit sechs Stickstoff Donoratomen koordinativ gebunden. Zwei davon gehören zu den Isothiocyanat Liganden und vier zu den jeweiligen Tripod-Liganden. Die Eisen-Stickstoff Bindungslänge welche zu den Iso-Thiocyanaten gehören sind kürzer als die zu den Pyridin und Aliphatischen Amino Gruppen. (siehe Tab. 31)

Dies ist im Falle des Thiocyanats wahrscheinlich eine Folge der elektrostatischen Anziehung als auch eine Folge unterschiedlicher Hybridisierungs- und  $\pi$ -Acceptor Fähigkeit von Pyridin und der aliphatischen Amino Gruppen. Die Koordinationsgeometrie des Eisenzentrums wird am besten als deformierter Oktaeder beschrieben, da die N-Fe-N Winkel zwischen cis und trans Stickstoffatomen weit von den erwarteten  $90^\circ$  und  $180^\circ$  Werten für einen idealen Oktaeder abweichen (siehe Tab. 32). Der Grund für diese Verzerrung ist die sterische Spannung, als Folge der Koordination des Tripod-Liganden. Wie in der Literatur für ähnliche Komplexe beschrieben, ist der Hauptgrund eine meridionale Spannung, die auftritt wenn zwei Chelatrings in derselben Ebene liegen.<sup>47</sup>

Die Spannung ist umso stärker, wenn zwei Chelatrings mit je sechs Gliedern in einer Ebene liegen, weil es dadurch für den fünfgliedrigen Chelating schwieriger wird in trans Position an das Donoratom zu binden, in Anbetracht der begrenzten Länge der Methylgruppe zwischen dem aliphatischen Amin und dem Pyridin.

Modelle zeigen eine Cis-Stellung der beiden Thiocyanat Gruppen als einzige Möglichkeit in einem oktaedrischen Komplex mit Tripod Liganden. Cis-diisothiocyanato Eisen(II) Komplexe mit pmea und pmap als Liganden dienen Chelatrings von verschiedener Größe.

Der Komplex mit pmea als Ligand hat zwei fünfgliedrige und einen sechsgliedrigen Chelatring; der Komplex mit pmap hat einen fünfgliedrigen und zwei sechsgliedrige Chelatringe. Aufgrund der meridionalen Spannung sind wie oben erwähnt die Donoratome des ersten der beiden zueinander cis koordiniert, wenn man den fünfgliedrigen Chelatring betrachtet.

Der letztere ist entspannt, wenn ein sechs gliedriger Ring zu einem der fünf gliedrigen Ringe, meridional eingeschlossen ist.

Donoratome des Komplexes mit pmap als Ligand sind zueinander trans koordiniert um die Kraft der meridionalen Spannung zu minimieren. Tabelle 31 zeigt Eisen-Stickstoff Bindungslängen und bei allen sechsgliedrigen Chelatringen sind diese kürzer als bei den fünf gliedrigen Ringen, durchgehend für alle untersuchten Komplexe.

Dies wird ganz deutlich im 1. Fall. Dieser Umstand ist ebenfalls zutreffend für 2 und 3, aber in diesen Fällen sind alle Bindungslängen deutlich erhöht, wiederum aufgrund der sterischen Verzerrung.

Letztere werden umso größer, je mehr Pyridinethyl Gruppen in den Ligand eingebaut werden. Die Thiocyanat Gruppen der Komplexe sind annähernd linear, weil die Fe-N-C Gruppe stärker gebunden ist (siehe Tab. 31)

Dieser Effekt wächst während der Serie von 1, 2 und 3. Für jeden Komplex wurde weiterhin festgestellt, dass eine Fe-N-C Gruppe zur Folge hat, dass das Thiocyanat trans zu einem Pyridin stärker gebunden ist als dieselbe Gruppe bei welcher Thiocyanat trans zu einer Aliphatischen Gruppe steht.

Das Racemische Gemisch von  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  kann gelöst und für eine Molekülstruktur aufbereitet werden. Entsprechend der Aufarbeitung besteht ein Enantiomeren-Verhältnis von 40:60 für die beiden Enantiomere.

Chansou et. al fanden zwei neue Phasen des  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$  Komplexes, was insgesamt zu den fünf bekannten Phasen dieses System führte.<sup>125</sup> Der tmpa Komplex bildet drei fünf gliedrige Chelatringe umgeben von drei Pyridin und zwei Isocyanat Gruppen. Sech N-Donor Atome umgeben in einer verzerrt oktaedrischen Struktur ein Eisen(II) Atom.

Diese zwei neuen Phasen zeigten ähnliche Koordinationsgeometrie, wie schon in der Literatur beschrieben, aber die Fe-N Bindungslängen weichen signifikant mit der Temperatur ab, Reflektion und Änderung des Spin Zustandes, ab.<sup>47,126-130</sup> Strukturuntersuchungen führten zu verschiedenen Typen von intermolekularer

Wechselwirkung innerhalb der Phasen. Chansou et al. identifizierten sie als Wasserstoffbindungen zum Schwefel des Isothiocyanats und  $\pi$ -Schichten zwischen den Pyridin Gruppen. Die Bindungslänge bei Raumtemperatur sind für beide Phasen ähnlich, weil 2.18/ 2.17 Å (Fe-N<sub>py</sub> Gruppe) und 2.24/2.23 Å (Fe-N<sub>amine</sub> Gruppe) entsprechen.<sup>125</sup>

Verglichen mit der Bindungslänge oben weicht eine Bindungslänge von 2.06/ 2.10 Å (Fe-N<sub>py</sub> Gruppe) und 2.12/2.16 Å (Fe-N<sub>amine</sub> Gruppe) bei 120 K stark ab. Die Bindungslängen von 2.11 Å (Fe-N<sub>py</sub> Gruppe) und 2.22 Å (Fe-N<sub>amine</sub> Gruppe), welche in unserer Arbeit gefunden wurden sind im Einklang mit den Ergebnissen von Chansou et al. ebenso wie deren mit anderen Publikationen<sup>47,127,130</sup> (siehe Tab. 31).

Systematisches Ersetzen eines einzelnen Pyridin Donor Atoms von tmpa mit einer Aliphatischen Aminogruppe führt zu dem beschriebenen Ligand 2-Aminoethyl)bis(2-pyridyl-methyl)amin (uns-penp) und Erweitern der aliphatischen Aminogruppe mit einer weiteren Methyleneinheit führt zu dem Liganden (3-Aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine (DPPA).<sup>46,47</sup>

Der Ligand uns-pnep und DPPA sind bereits in der Literatur beschrieben.<sup>131</sup> Komplexe mit diesen Liganden sind ähnlich dem [Fe(tmpa)(NCS)<sub>2</sub>] Komplexbereich und umgeben von sechs N-Donoratomen. Der benutzte Ligand gehört ebenfalls zu dieser Gruppe von Tripod Liganden.

Komplexe von [Fe(uns-penp)(NCS)<sub>2</sub>] bilden meridionalisch angeordnete Koordination und kann in gestörter Oktaedrischer Koordination gefunden werden. Wie bei vergleichbaren Komplexen weichen die Winkel wegen der sterischen Spannungen teilweise stark von den optimalen Winkeln von 180° und 90° ab. Dies tritt auf wegen der Koordination zu einem vierzähligen Liganden und der Bildung von drei fünfgliedrigen Chelatringen. Zwei NCS-Moleküle sind an der fünften und sechsten Koordinationsstelle. Diese müssen, wie bei ähnlichen Verbindungen, auf Grund der sterischen Spannungen cis-Koordiniert sein. Matouzenko et al. fanden die längste Bindungslänge bei der aliphatischen Ligandengruppe.<sup>47</sup>

Die kürzeste Bindungslänge konnte wie bei ähnlichen Molekülen in der NCS Gruppe gefunden werden.

Wie schon beim  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$  Komplex gezeigt, kann auch der  $[\text{Fe}(\text{uns-penp})(\text{NCS})_2]$  Komplex um ein C-Atom vergrößert werden um den Auswirkungen auf das Spincrossover-Verhalten zu untersuchen. Nach dem Vergrößern der Kettenlänge erhält man den schon in der Literatur von Matouzenko et. al. beschriebene Komplex  $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ .<sup>46</sup> Dieser Komplex bildet ähnlich wie der  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  Komplex zwei fünfgliedrige und ein sechsgliedrige Chelatring. Diese Anordnung führt zu starken Deformationen der oktaedrischen Koordination. Kristallographische Studien zeigen drei verschiedene Polymorphe Modifikationen. Zusätzlich zeigen diese Modifikationen verschiedenes Spincrossover Verhalten. Im Gegensatz zu dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{uns-penp})(\text{NCS})_2]$ , findet man den Komplex  $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$  nur in einer fazialen angeordneten Koordination

#### *Strukturbeschreibung des tepa Komplexes*

Der Komplex  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$  ist die letzte Erweiterung zu dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$ . Dieser Komplex bildet wie andere Komplexe aus diesem Bereich eine gestörte Oktaeder-Koordination.

Der N-Fe-N Winkel weicht stark vom optimalen Winkel von  $90^\circ$  und  $180^\circ$  ab. Dies kann ebenfalls auf die sterischen Spannungen zurückgeführt werden. (siehe Tab. 2). Wegen dieser sterischen Spannungen können bei  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$  die NCS Gruppen nur in Cis Stellung aber nicht in trans Stellung koordinieren.

Im Gegensatz zu anderen Komplexen sind diese NCS Gruppen in einer äußerst gebogenen Form, wohingegen NCS Gruppen fast linear werden mit der Abnahme von sechsgliedrige Chelatringen.

(siehe Abb. 50-53). Die Bindungslänge aller drei Pyridin Ringe sind etwas größer als von dem vergleichbaren  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$  Komplex, welcher drei fünfgliedrige Chelatringe bildet. (siehe Tab. 31)

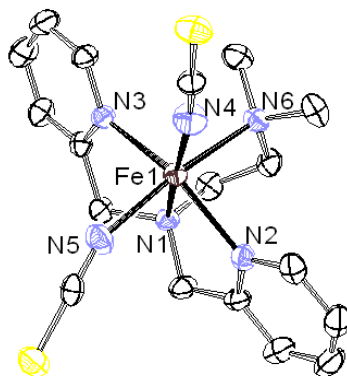


Abbildung 63: Molekülstruktur von  $[Fe(me_2-uns-penp)(NCS)_2]$

### Strukturbeschreibung des $Me_2-uns-penp$ Komplex

Die Stickstoff-Eisen-Stickstoff Bindungswinkel des  $Me_2-uns-penp$  Komplexes liegen zwischen  $75.92^\circ$  und  $101.12^\circ$  für cis-ständige Stickstoff Donore, wohingegen die Bindungswinkel der trans-ständigen Stickstoff Donore zwischen  $152.34^\circ$  und  $171.37^\circ$  liegt. Wie schon weiter oben beschrieben beeinflusst eine sterische Spannung die Abweichung der Winkel, des perfekten Oktaeders, von  $90^\circ$  und  $180^\circ$ . Der  $Me_2-uns-penp$  Komplex bildet drei fünfgliedrige Chelatringer, wie in Abb. 63 zu sehen ist. Wie schon in der Literatur für den ähnlichen Komplex  $[Fe(uns-penp)(NCS)_2]$  Matouzenko et al. von beschrieben, ist auch  $[Fe(Me_2-uns-penp)(NCS)_2]$  nur meridional angeordnet<sup>47</sup>.

Abseits der Raumgruppen für den  $Me_2-uns-penp$  Komplex zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten zu dem  $[Fe(uns-penp)(NCS)_2]$  Komplex, wie von Matouzenko et al. beschrieben.<sup>47</sup>

Für den  $me_2-uns-penp$  Komplex wurde die Raumgruppe  $P2_1/n$  gefunden, in Gegensatz zu  $P2_1/c$  für den  $uns-penp$  Komplex, gefunden von Matouzenko et al.<sup>47</sup> Die Reihenfolge für die Bindungslängen sind  $2.115 \text{ \AA} / 2.155 \text{ \AA}$  für die NCS-Liganden, gefolgt von  $2.186 \text{ \AA} / 2.177 \text{ \AA}$  für die aromatischen Liganden Teile, aber mit  $2.231 \text{ \AA} / 2.215 \text{ \AA}$  hat die aliphatische Fe-N-Bindungen die größte Bindungslängen. Wie Tabelle 3 zeigt ist die Fe(1)-N(6) Bindung mit  $2.351 \text{ \AA}$  etwa  $0.136 \text{ \AA}$  länger, als dieselbe Bindung von  $[Fe(uns-penp)(NCS)_2]$  und kann zurückgeführt werden auf eine sterische Spannung von zwei Methylgruppen von  $Me_2-uns-penp$ .



*Strukturbeschreibung des Me<sub>4</sub>-apme Komplexes*

Der Stickstoff-Eisen-Stickstoff Bindungswinkel des Me<sub>4</sub>-apme Komplexes liegt zwischen 74.42° und 93.92° für cis-ständige Stickstoff Donore, wobei die Bindungswinkel für trans-ständige Stickstoff Donore zwischen 167.58° und 170.76° liegt. Eine sterische Spannung verhindert die Winkel von 90° und 180° für einen perfekten Oktaeder. Der Me<sub>4</sub>-apme Komplex bildet zwei fünfgliedrige Chelatringe, wie in Abb. 64 zu sehen. Der dritte „Arm“ ist wegen eines protonierten Stickstoffatoms nicht koordiniert. Der Komplex beinhaltet drei NCS Gruppen anstelle der zweiten aliphatischen Gruppe. Interessanterweise ist ein H<sub>2</sub>O Molekül mit einer Wasserstoffbindung zwischen dem Proton der Stickstoff-Gruppe und der dritten NCS Gruppe, gebunden. Für den Me<sub>4</sub>-apme Komplex ist die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c. Die Reihenfolge der Bindungslängen ist 2.091 Å/ 2.108 Å/ 2.162 Å für die NCS-Liganden, gefolgt von 2.231 Å für die aromatischen Ligandenteile, aber mit 2.274 Å hat die aliphatische Fe-N-Bindung die größte Bindungslänge.

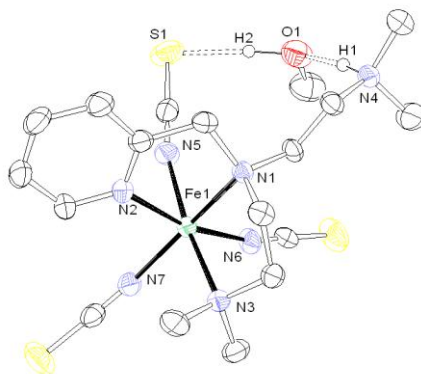


Abbildung 64: Molekülstruktur von  $[Fe(Me_4-apme)(NCS)_2]$

Verbindung	1 tmpa (ASS10)	2a pmea (FH0013)	2b (FH0012)
Summenformel	$C_{20}H_{18}FeN_6S_2$	$C_{21}H_{20}FeN_6S_2$	$C_{21}H_{20}FeN_6S_2$
Molmasse	462.37	476.40	476.40
Temperatur [K]	173(2) K	125(2)	205(2)
Kristallgröße [mm]	0.30 x 0.30 x 0.20	0.86 x 0.26 x 0.12	0.50 x 0.42 x 0.35
Kristallsystem	Monoklin	Orthorhombisch	Orthorhombisch
a [Å]	P2(1)/c	Pna2 (No. 1)	Pna2 (No. 1)
b [Å]	13.5652 (2)	14.989(2)	15.115(2)
c [Å]	20.7575(4)	10.438(1)	10.751(2)
$\alpha$ [°]	15.1192(3)	13.341(3)	13.592(2)
$\beta$ [°]	90	90	90
$\gamma$ [°]	96.9300(10)	90	90
V [Å <sup>3</sup> ]	90	90	90
Z	4226.16(13)	2087.3(6)	2208.7(6)
$\rho_{\text{calcd.}}$ [mg·m <sup>-3</sup> ]	8	4	4
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	1.453	1.516	1.433
F(000)	0.930	0.944	0.892
Scanbereich $\theta$ [°]	1904	984	984
Indexbereich	1.51 to 27.48	2.38 to 26.98	2.32 to 27.00
	-17 ≤ h ≤ 17	-19 ≤ h ≤ 19	-19 ≤ h ≤ 19
	-25 ≤ k ≤ 26	-13 ≤ k ≤ 13	-13 ≤ k ≤ 13
	-19 ≤ l ≤ 19	-17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ l ≤ 17
Reflexe (gesamt)	17685	5429	5740
Unabhängige Reflexe	9672	4540	4817
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	5581	0.0544	0.0231
$R_{\text{int}}$	0.0473	0.0533	0.0231
Daten/Restraints/Parameters	9672 / 0 / 523	4540/1/272	4817/1/272
Güte der Daten $F^2$	0.977	1.052	1.033
Finale $R$ Werte (alle Daten)	$R1 = 0.0423$	$R1 = 0.0458$	$R1 = 0.0445$
	$wR2 = 0.0927$	$wR2 = 0.0987$	$wR2 = 0.0768$
$R$ Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.1084$	$R1 = 0.0644$	$R1 = 0.0727$
	$wR2 = 0.1210$	$wR2 = 0.1080$	$wR2 = 0.0848$
Größtes Max./Min. [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.979/-0.402	0.778/-0.510	0.245/-0.235

Tabelle 31: Ausgewählte Kristallographische Daten, Einheitszellen Parameter und Werte von  $[Fe(tmpa)(NCS)_2]$ .

Verbindung	2c (FH0011)	3 pmap (ASS09)	4 tepa (ASS06)
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> FeN <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> FeN <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>23</sub> H <sub>24</sub> FeN <sub>6</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse	476.40	490.43	504.45
Temperatur [K]	295(2)	173(2)	173(2)
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.42 x 0.35	0.30 x 0.20 x 0.20	0.35 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	Orthorhombisch	Orthorhombisch	Monoklin
a [Å]	Pna2 (No. 1)	Pna2 (No. 1)	P2 (No. 1)
b [Å]	15.237(2)	15.5048(5)	8.1210(2)
c [Å]	10.817(1)	10.8670(3)	15.1714(3)
α [°]	13.678(2)	13.4399(4)	18.8912(6)
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90.5520(9)
V [Å <sup>3</sup> ]	90	90	90
Z	2544.2(5)	2264.50(12)	2327.42(10)
ρ <sub>calcd.</sub> [mg·m <sup>-3</sup> ]	4	4	4
μ [mm <sup>-1</sup> ]	1.404	1.439	1.440
F(000)	0.874	0.872	0.851
Scanbereich θ [°]	984	1016	1048
Indexbereich	2.31 to 26.99	2.41 to 27.50	1.72 to 27
	-19 ≤ h ≤ 19	-20 ≤ h ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 10
	-13 ≤ k ≤ 13	-14 ≤ k ≤ 14	-19 ≤ k ≤ 16
	-17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ l ≤ 17	-24 ≤ l ≤ 24
Reflexe (gesamt)	5126	4939	9150
Unabhängige Reflexe	4918	4939	5312
Reflexe I > 2σ(I)	0.0332	3684	4029
R <sub>int</sub>	0.0332	0.0000	0.0230
Daten/Restraints/Parameters	4918/1/348	4939 / 1 / 281	5312 / 0 / 289
Güte der Daten F <sup>2</sup>	1.024	0.986	1.038
Finale R Werte (alle Daten)	R1 = 0.0524	R1 = 0.0429	R1 = 0.0568
	wR2 = 0.1035	WR2 = 0.0872	wR2 = 0.0816
R Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0913	R1 = 0.0760	R1 = 0.0568
	wR2 = 0.1204	WR2 = 0.0984	wR2 = 0.0914
Größtes Max./Min. [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.244/-0.277	0.418/-0.300	0.461/-0.594

[Fe(pmea)(NCS)<sub>2</sub>], [Fe(pmap)(NCS)<sub>2</sub>], und [Fe(tepa)(NCS)<sub>2</sub>]

**Crystallographic Data.**

1			
Fe(1)-N(20)	2.099(3)	N(10)-Fe(1)-N(62)	94.6(1)
Fe(1)-N(10)	2.110(3)	N(32)-Fe(1)-N(62)	170.2(1)
Fe(1)-N(32)	2.210(3)	N(20)-Fe(1)-N(82)	176.2(2)
Fe(1)-N(62)	2.222(3)	N(10)-Fe(1)-N(82)	89.4(1)
Fe(1)-N(82)	2.227(2)	N(32)-Fe(1)-N(82)	88.1(1)
Fe(1)-N(1)	2.292(3)	N(62)-Fe(1)-N(82)	86.0(1)
N(1)-C(1)	1.469(5)	N(20)-Fe(1)-N(1)	101.5(1)
N(1)-C(4)	1.496(5)	N(10)-Fe(1)-N(1)	164.6(1)
N(20)-Fe(1)-N(10)	93.3(2)	N(32)-Fe(1)-N(1)	81.5(1)
N(20)-Fe(1)-N(32)	94.4(1)	N(62)-Fe(1)-N(1)	89.5(1)
N(10)-Fe(1)-N(32)	93.1(1)	N(82)-Fe(1)-N(1)	76.0(1)
N(20)-Fe(1)-N(62)	91.1(1)		
2a			
Fe(1)-N(5)	1.933(4)	N(5)-Fe(1)-N(1)	92.5(5)
Fe(1)-N(6)	1.966(3)	N(2)-Fe(1)-N(1)	92.5(4)
Fe(1)-N(3)	2.005(4)	N(5)-Fe(1)-N(2)	91.9(7)
Fe(1)-N(1)	1.991(3)	N(6)-Fe(1)-N(3)	89.3(6)
Fe(1)-N(2)	1.975(3)	N(3)-Fe(1)-N(2)	86.9(8)
Fe(1)-N(4)	2.044(4)	N(1)-Fe(1)-N(3)	173.3(5)
N(1)-C(11)	1.358(6)	N(5)-Fe(1)-N(4)	171.8(6)
N(1)-C(21)	1.348(5)	N(6)-Fe(1)-N(4)	96.6(5)
N(5)-Fe(1)-N(6)	87.6(5)	N(3)-Fe(1)-N(4)	88.7(7)
N(5)-Fe(1)-N(3)	93.4(4)	N(1)-Fe(1)-N(4)	80.7(5)
N(2)-Fe(1)-N(4)	83.3(4)	N(2)-Fe(1)-N(4)	83.3(4)
N(3)-Fe(1)-N(4)	93.7(6)		
2c			
Fe(1)-N(5)	2.067(5)	N(6)-Fe(1)-N(1)	89.4(6)
Fe(1)-N(6)	2.118(4)	N(3)-Fe(1)-N(1)	163.5(6)
Fe(1)-N(3)	2.187(5)	N(5)-Fe(1)-N(2)	91.9(7)
Fe(1)-N(1)	2.190(4)	N(6)-Fe(1)-N(2)	173.4(9)

Fe(1)-N(2)	2.201(4)	N(3)-Fe(1)-N(2)	86.9(8)
Fe(1)-N(4)	2.264(4)	N(1)-Fe(1)-N(2)	91.5(5)
N(1)-C(15)	1.339(6)	N(5)-Fe(1)-N(4)	164.6(7)
N(1)-C(11)	1.349(7)	N(6)-Fe(1)-N(4)	98.0(7)
N(5)-Fe(1)-N(6)	94.4(8)	N(3)-Fe(1)-N(4)	88.7(7)
N(5)-Fe(1)-N(3)	100.4(8)	N(1)-Fe(1)-N(4)	74.9(5)
N(6)-Fe(1)-N(3)	90.4(6)	N(2)-Fe(1)-N(4)	76.0(5)
N(5)-Fe(1)-N(1)	96.1(7)		
3			
Fe(1)-N(20)	2.099(3)	N(20)-Fe(1)-N(62)	91.2(1)
Fe(1)-N(10)	2.110(3)	N(10)-Fe(1)-N(62)	94.6(1)
Fe(1)-N(32)	2.210(3)	N(32)-Fe(1)-N(62)	170.2(1)
Fe(1)-N(62)	2.222(3)	N(20)-Fe(1)-N(82)	176.2(2)
Fe(1)-N(82)	2.227(2)	N(10)-Fe(1)-N(82)	89.5(1)
Fe(1)-N(1)	2.292(3)	N(32)-Fe(1)-N(1)	81.5(1)
N(1)-C(1)	1.469(5)	N(62)-Fe(1)-N(1)	89.5(1)
N(1)-C(4)	1.496(5)	N(82)-Fe(1)-N(1)	76.0(1)
N(20)-Fe(1)-N(10)	93.3(2)		
N(20)-Fe(1)-N(32)	94.4(1)		
N(10)-Fe(1)-N(32)	93.1(2)		
Fe(1)-N(20)	2.099(3)		
4			
Fe(1)-N(2)	2.1193(16)	N(3)-Fe(1)-N(30)	85.26(6)
Fe(1)-N(3)	2.1330(16)	N(10)-Fe(1)-N(30)	96.81(6)
Fe(1)-N(10)	2.2324(15)	N(2)-Fe(1)-N(20)	89.80(6)
Fe(1)-N(30)	2.2359(16)	N(3)-Fe(1)-N(20)	87.86(6)
Fe(1)-N(20)	2.2364(17)	N(10)-Fe(1)-N(20)	90.19(6)
Fe(1)-N(1)	2.2704(15)	N(30)-Fe(1)-N(20)	172.55(6)
N(1)-C(27)	1.488(3)	N(2)-Fe(1)-N(1)	171.59(6)
N(1)-C(37)	1.492(2)	N(3)-Fe(1)-N(1)	98.55(6)
N(2)-Fe(1)-N(3)	89.76(7)	N(10)-Fe(1)-N(1)	84.14(6)
N(2)-Fe(1)-N(10)	87.60(6)	N(30)-Fe(1)-N(1)	86.45(6)

N(3)-Fe(1)-N(10)	176.72(6)	N(20)-Fe(1)-N(1)	91.76(6)
N(2)-Fe(1)-N(30)	93.02(6)		

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für die Verbindungen 1-5.

Komplex	Bereich der N-Fe-N Winkel zwischen cis Stickstoffatomen	Bereich der N-Fe-N Winkel zwischen cis Stickstoffatomen
[Fe(pmea)(NCS) <sub>2</sub> ]	75.8(3) – 100.3(3)	164.1(3) – 173.3(3)
[Fe(pmap)(NCS) <sub>2</sub> ]	76.0(1) – 101.5(1)	164.6(1) – 176.2(2)
[Fe(tepa)(NCS) <sub>2</sub> ]	84.14(6) – 98.55(6)	171.59 – 176.72(6)
[Fe(tmpa)(NCS) <sub>2</sub> ]	75.02(9) - 107.3(1)	152.0(1) - 178.1(1)

Tabelle 33: Bereich der N-Fe-N Winkel zwischen cis und trans Stickstoffatomen

Komplex	Fe-C-N Winkel (trans-Thiocyanat zur aliphatischen Amino Gruppe)	Fe-C-N Winkel (trans-Thiocyanat zur Pyridin Gruppe)
[Fe(pmea)(NCS) <sub>2</sub> ]	173.5(8)	169.6(7)
[Fe(pmap)(NCS) <sub>2</sub> ]	172.1(3)	164.6(3)
[Fe(tepa)(NCS) <sub>2</sub> ]	166.3(6)	150.5(5)
[Fe(tmpa)(NCS) <sub>2</sub> ]	178.4(3)	174.6(3)

Tabelle 34: Fe-C-N Winkel von trans Thiocyanat zur aliphatischer Amino und Pyridin Gruppe

### 12.3 Spincrossover

Wie schon oben erwähnt wurde Spincrossover Verhalten von  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$  schon früher in der Literatur Diskutiert und soll hier nicht wiederholt werden.<sup>16,49,123,132,133</sup>

Matouzenko und Mitarbeiter untersuchten einen sehr ähnlichen Komplex Bereich.<sup>46,47</sup>

Magnetische Messungen des Komplexes  $[\text{Fe}(\text{uns-penp})(\text{NCS})_2]$  zeigten einen relativ abrupten Spin-Übergang zwischen High Spin und Low Spin.<sup>47</sup>

Wie die Mößbauer Spektroskopie zeigt fehlt bei 80K der High Spin Anteil während bei 305 K immer noch ein kleiner LS Anteil von 6(1)% zu sehen ist. Matouzenko et al. vergrößerten das Ringsystem durch einen sechsgliedrigen Chelating und untersuchten das Spincrossover Verhalten von  $[\text{Fe}(\text{DPPA})(\text{NCS})_2]$ .<sup>46</sup> Dieser Komplex wurde in drei Modifikationen gefunden. Der erste zeigt eine HS $\leftrightarrow$  LS Übergang bei etwa 176 K. Der zweite zeigt einen Verbleibenden Anteil von HS zwischen 4, 5 und 295 K und der dritte zeigt einen High Spin Übergang mit Hysterese.

Diese Ergebnisse deuten auf ein ähnliches Spincrossover Verhalten in dem Komplex  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ . Das Spincrossover Phänomen wurde ebenfalls bei  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  durch Michael Leibold beobachtet, der Toftlund's Ergebnisse anfechtete, allerdings nicht für  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$ .<sup>51</sup>

### 12.4 Magnetische Untersuchungen von $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$ $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$ $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$

Abb. 66 zeigt die Auftragung von  $\chi T$  gegen T für  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  bei 1 Tesla im SQUID Magnetometer zwischen 6 und 400 K.

Die Ergebnisse für  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  zeigen ein Eisen(II) im Low Spin Zustand bei niedrigen Temperaturen. Aufheizen von 140 K führt zu einem Übergang von LS zu HS bei 210 K, welches in einem Plateau bei 2,5 cm<sup>3</sup>K stattfindet. Gefolgt von einem linear wachsendem Übergang in den HS Zustand, welcher bis 400 K aufgezeichnet wurde. Zusammen mit den Mößbauer Ergebnissen zeigt dies eindeutig einen Mehrschritt Spin-Übergang. Die Ergebnisse für  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$  deuten auf Eisen(II) im LS Zustand bei niedriger Temperatur. Über 180 K erfolgt beim Aufheizen ein Übergang in den HS Zustand, welcher auch bei 400 K noch nicht abgeschlossen ist. Zusammen mit den Mößbauer Ergebnissen deutet dies klar auf einen Spinübergang.

Die Ergebnisse für  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  zeigen ein Eisen(II) im HS Zustand bei allen Temperaturen. Dies wird durch die Mößbauerspektren bestätigt.

Die Ergebnisse für  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$  zeigen ein Eisen im HS Zustand mit kurzreichweitiger magnetischer Wechselwirkung um die verschiedenen Zentren. Die Mößbauer Spektren zeigen Eisen(II) im HS Zustand und schließen das Vorhandensein eines LS Zustandes aus.

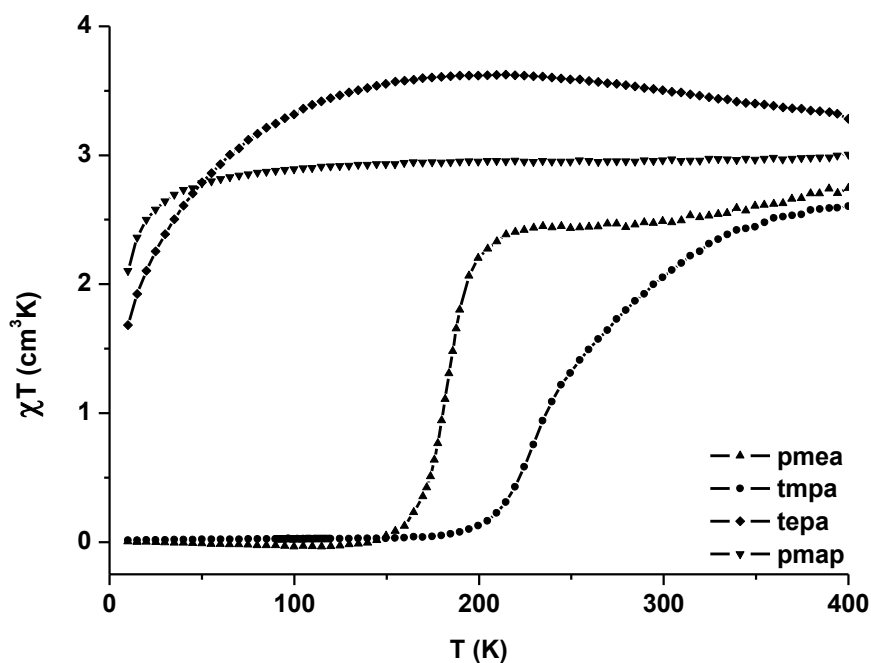


Abbildung 65: Magnetische Suszeptibilität  $\chi T$  vs.  $T$  Plot für  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  gemessen bei 1 Tesla in einem SQUID Magnetometer zwischen 6 und 400 K.



## 12.5 Mößbauer Spektroskopie von $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$

Abb. 66 und Tab. 35 zeigen die Ergebnisse der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Untersuchung an der Komplexverbindung  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ . Die Mößbauer Messungen zeigen im Gegensatz zu vorherigen Literatur ein Dublett mit einer Isomerieverschiebung von 0,409 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 0,237 mm/s bei 10 K. Bei 300 K gibt es ein LS-Dublett (IS = 0,290 mm/s; QS = 0,341 mm/s) mit einem Flächenanteil von 10,2 %. Zusätzlich ist ein Dublett (IS = 0,880 mm/s; QS = 1,567 mm/s) zu beobachten, welches charakteristisch ist für ein Eisen(II) im HS Zustand.

Abb. 66 und Tab. 35 zeigen die Temperaturentwicklung von zwei elektronischen HS und LS Zuständen. Die Temperaturentwicklung des HS Anteils zeigt klar einen thermisch induzierten Spinübergang (siehe Abb. 68). Unter 100 K ist die Verbindung zu 100 % im LS Zustand. Über 100 K wächst ein HS Anteil bis zu einem Plateau bei etwa 250 K. Dieses wird unterstützt durch die Magnetischen Messungen. (siehe Abb. 66). Die Verbindung zeigt letztlich einen Schritt im Übergang. Die Fits in Abb. 67 stammen von Mößbauer Spektren zwischen 10 und 300 K.

Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch zu früheren Beschreibungen in der Literatur. Dort wurde nur eine Temperatur-Konstanter Zwischenspin während der Magnetischen Messungen beobachtet und kein Spincrossover wie hier.<sup>55</sup>

Die Ursache ist höchstwahrscheinlich eine Zersetzung des pmea Liganden.

Die Mößbauer Experimente wurden durch die IR Messungen weiter gestützt, veröffentlicht durch Brehm et al. 2006.<sup>134</sup> Er erkannte einen Spinrossover vom LS zum HS Zustand nach einer Temperaturerhöhung. Brehm folgerte dies aus einer Verringerung der symmetrischen und antisymmetrischen N=CS-Streckschwingung, von  $2104/2117\text{ cm}^{-1}$  (LS-) auf  $2065/2075\text{ cm}^{-1}$  (HS-), zurück.

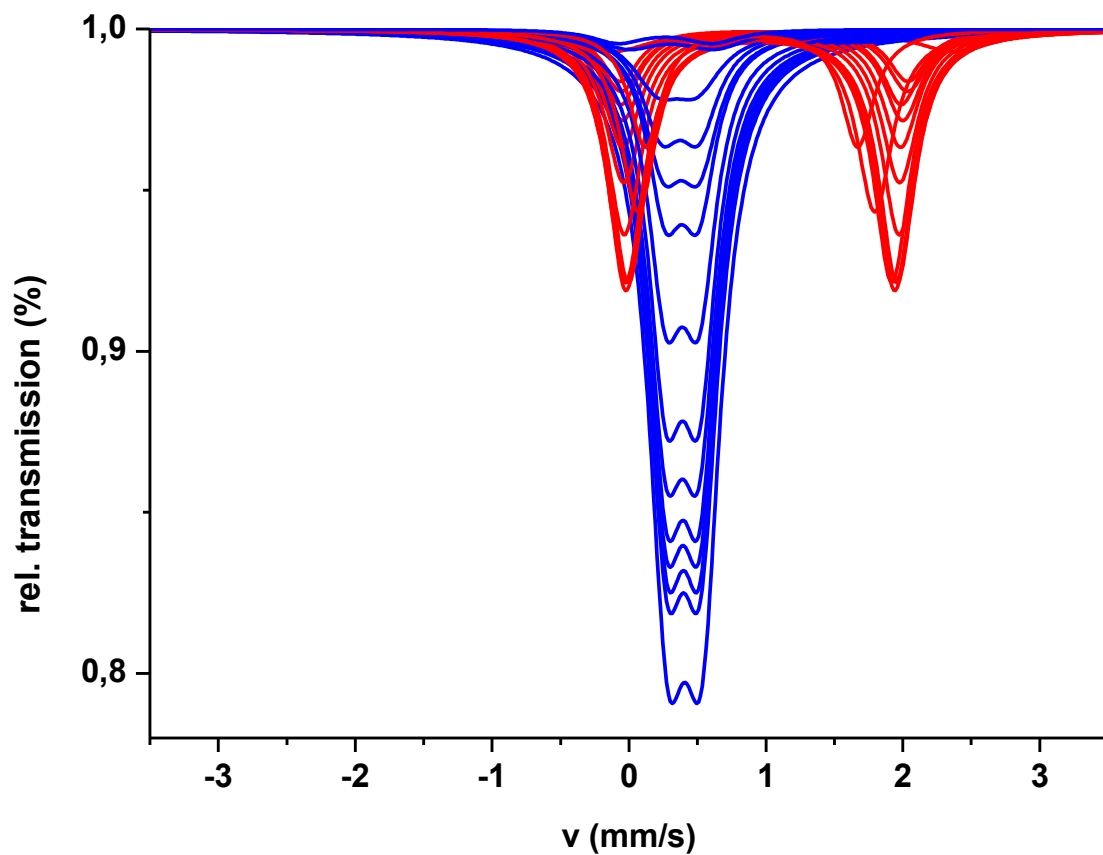


Abbildung 66: Temperatur Abhängigkeit von HS und LS Fits abgeleitet von  $^{57}\text{Fe}$ -Mössbauer Spektren von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  zwischen 10 und 300 K

<b>pmea</b>	<b>Fe(II)-HS</b>				<b>Fe(II)-LS</b>			
<b>Temp.</b>	<b>IS</b>	<b>QS</b>	<b>A</b>	<b>W<sub>+</sub></b>	<b>IS</b>	<b>QS</b>	<b>A</b>	<b>W<sub>+</sub></b>
<b>K</b>	mm/s	mm/s	%	mm/s	mm/s	mm/s	%	mm/s
300	0,8801	1,567	89,7	0,1664	0,2901	0,341	10,2	0,201
250	0,9251	1,738	87,7	0,1577	0,3162	0,34	12,3	0,240
200	0,9578	1,925	78,5	0,1601	0,3523	0,291	21,6	0,220
190	0,9603	1,964	72,3	0,1582	0,3729	0,2742	27,7	0,1749
185	0,9637	1,976	66,5	0,1632	0,3819	0,260	33,5	0,173
180	0,9676	1,980	62,0	0,1591	0,3861	0,244	38,0	0,156
175	0,9697	2,008	46,1	0,1569	0,3895	0,2433	53,9	0,1571
170	0,9695	2,016	33,7	0,1627	0,3904	0,2413	66,3	0,1563
165	0,9690	2,030	25,3	0,1635	0,3900	0,2421	74,7	0,1633
160	0,9761	2,048	19,5	0,1662	0,3934	0,2440	80,5	0,1619
155	0,9641	2,049	15,6	0,1641	0,3941	0,2485	84,4	0,1654
150	0,9893	2,092	13,6	0,1771	0,3974	0,2468	86,4	0,1646
145	0,9852	2,101	10,9	0,1703	0,3977	0,2462	89,1	0,1665
100	-	-	-	-	0,3967	0,2387	100	0,1564
10	-	-	-	-	0,4093	0,2369	100	0,1404
<b>pmea*</b>	<b>Fe(II)-HS</b>				<b>Fe(II)-LS</b>			
<b>Temp.</b>	<b>IS</b>	<b>QS</b>	<b>A</b>	<b>W<sub>+</sub></b>	<b>IS</b>	<b>QS</b>	<b>A</b>	<b>W<sub>+</sub></b>
<b>K</b>	mm/s	mm/s	%	mm/s	mm/s	mm/s	%	mm/s
200	0,9574	1,9275	78,14	0,1572	0,3579	0,288	21,86	0,205
195	0,9610	1,9526	75,2	0,1557	0,369	0,246	24,8	0,190
175	0,9653	1,9776	56,5	0,1590	0,3830	0,2454	54,51	0,1637
170	0,9670	2,016	28,9	0,155	0,3935	0,2429	71,1	0,1530
040	1,051	2,414	8,1	0,133	0,385	0,230	91,9	0,143
020	1,0475	2,409	40,4	0,151	0,392	0,223	59,6	0,133
010	1,042	2,443	38,7	0,121	0,382	0,220	61,3	0,151

Tabelle 35: Temperaturabhängige  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Parameter von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  zwischen 10 und 300 K (siehe pmea) und unter kontinuierlicher Bestrahlung (siehe pmea\*).

Das Bestrahlung mit grünem Licht (514,5 nm; 20 mW/cm<sup>2</sup>) wurde bei 10 K, 20 K und 40 K durchgeführt, während die Bestrahlung mit rotem Licht (820 nm; 40 mW/cm<sup>2</sup>) bei 170 K, 175 K, 195 K, und 200 K gemacht wurde.

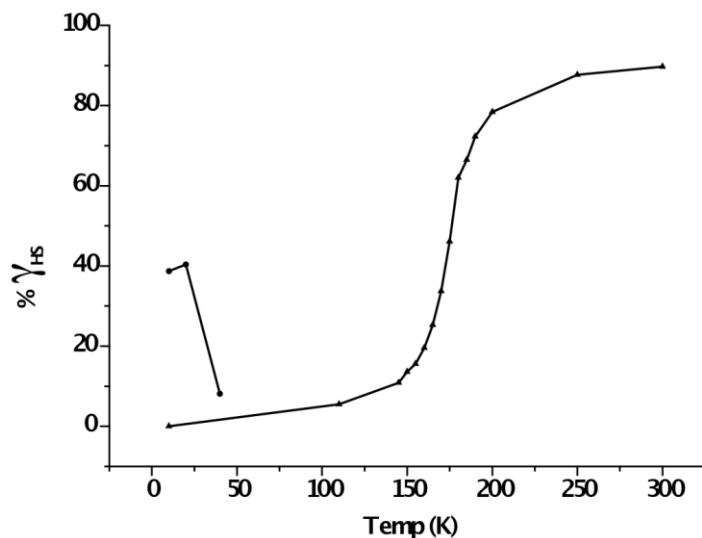


Abbildung 67: Temperatur Abhängigkeit des molaren High Spin Anteils, abgeleitet aus <sup>57</sup>Fe-Mößbauer Spektren von [Fe(pmea)(NCS)<sub>2</sub>] zwischen 10 und 300 K unter kontinuierlicher Bestrahlung mit grünem Licht (514,5 nm; 20 mW/cm<sup>2</sup>) zwischen 10 und 40 K zeigt sich ein LIESST Effekt.

Während der kristallographischen Messungen bei verschiedenen Temperaturen konnte zusätzlich ein Spincrossover Effekt beobachtet werden. Wie in Tab. 32 gezeigt ist die Fe-N Bindungslänge von [Fe(pmea)(NCS)<sub>2</sub>] bei 125 K (2a) etwa 0,132 Å kürzer als bei Raumtemperatur (2c). Wie schon früher veröffentlicht ist eine Bindungslänge von etwa 1,9 Å typisch für einen Low Spin Zustand, wohingegen eine Bindungslänge von mehr als 2,0 Å einem High Spin Zustand zugeordnet werden kann.<sup>44</sup> Daraus folgt, dass die Zunahme der Bindungslänge bei über 125 K auf ein Spincrossover, vom Low Spin zum High Spin Zustand, hinweist.

Wie schon in der Literatur beschrieben wurde für den Komplex [Fe(tmpa)(NCS)<sub>2</sub>] ein LIESST (light-induced excited spin state trapping effect) Effekt nachgewiesen.<sup>6,50,55</sup> Yu et al. fanden nach LIESST Experimenten bei 10 K eine Relaxation von HS(<sup>5</sup>T<sub>2</sub>) → LS(<sup>1</sup>A<sub>1</sub>) nachdem man den Absorber um 50 K erwärmt hatte. Diese Ergebnisse führten zu weiteren LIESST Experimenten bei ähnlichen Komplexen [Fe(pmea)(NCS)<sub>2</sub>]. Diese Experimente verdichteten die Annahme. Nach Bestrahlung des Komplexes unter 20 K entstand ein metastabiler HS-Zustand mit fast unendlicher Lebensdauer. Bestrahlung

mit Licht in das Absorptionsband des LS-Zustandes von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  führt zu einem Spinverbotenen Übergang  $^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_1$ .

Von diesem Zustand aus gibt es zwei strahlungslose Intersystem-Crossing Übergänge, jeder mit  $\Delta S=1$ :  $^1\text{T}_1 \rightarrow ^3\text{T}_1 \rightarrow ^5\text{T}_1$ .

Der letzte Zustand entspricht einem HS Zustand. Dort kann ein optisches Pumpen vom LS- zum HS-Zustand beobachtet werden. Wichtig ist hier der Umstand, dass das Intersystem-Crossing schneller auftritt als die Relaxation vom HS- zum LS-Zustand. Zusätzlich ist der  $^3\text{T}_1$  Zustand energetisch niedriger als der  $^1\text{T}_1$  Zustand, dadurch wird ein Übergang vom  $^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$  (LS-) Zustand möglich. Das Übergangsverhältnis von  $^3\text{T}_1$  zum  $^1\text{A}_1$  Grundzustand oder zum metastabilen  $^5\text{T}_2$  Zustand beträgt etwa 1:4. Der  $^3\text{T}_1$  Zustand ist nicht nur energetisch niedriger als der  $^1\text{T}_1$  Zustand, sondern auch niedriger als der  $^5\text{E}$  Zustand. Dies ermöglicht eine Licht induzierte Rückumwandlung vom metastabilen  $^5\text{T}_2$  Zustand zum  $^5\text{E}$  Zustand. Danach treten zwei Intersystem-Crossing Übergänge auf, jede mit  $\Delta S=1$ :  $^5\text{E} \rightarrow ^3\text{T}_1 \rightarrow ^1\text{A}_1$ . Der letzte Zustand entspricht dem LS Zustand. Wenn das Intersystem-Crossing schneller ist als die Relaxation vom LS Zustand in den metastabilen HS Zustand ist der LIESST Effekt reversibel.

Abb. 69 zeigt die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektren von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  vor, während und nach der Bestrahlung. Bei 10 K zeigen die Spektren zu 100 % LS Zustand. Bei 20 K unter Bestrahlung mit grünem Licht (514,5 nm; 20 mW/cm<sup>2</sup>) kann neben dem LS Zustand ein HS Zustand beobachtet werden. Dies zeigt einen LIESST Effekt an. Bei 100 K nach der Bestrahlung werden wieder 100 % LS beobachtet. Daher ist der photoinduzierte Übergang voll reversibel und eine photoinduzierte Zersetzung kann ausgeschlossen werden. Während bei 175 K der thermische Spinübergang immer noch beibehalten wird.

Abb. 70 zeigt die  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektren von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  unter kontinuierlicher Bestrahlung mit rotem Licht (820 nm; 40 mW/cm<sup>2</sup>). Das molare Verhältnis ändert sich während der Bestrahlung mit rotem Licht. Der Effekt des Lichts stört den thermischen Spinübergang. Dies wird LIPTH Effekt genannt.<sup>13</sup> Bei 170 und 200 K wechselt der Zustand zum LS Zustand und zwischen 175 K wechseln etwa 10% zum HS Zustand. Dies schließt einen möglichen lokalen Heizeffekt während der Bestrahlung aus. Die

LIPTH Kurve ist weicher in ihrem Übergang, was auf eine höhere Kooperativität um die Zentren schließen lässt.

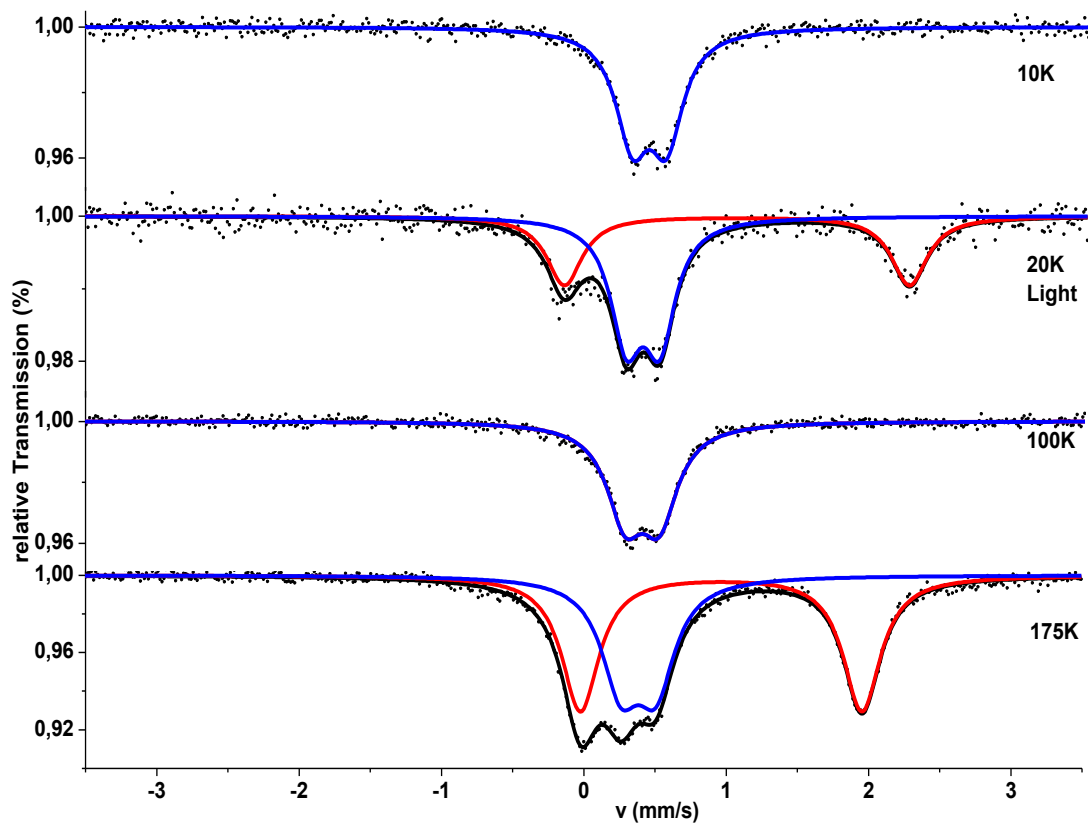


Abbildung 68:  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  vor der Bestrahlung bei 10 K zeigt 100% LS. Bei 20 K mit Bestrahlung durch grünes Licht ( $514,5 \text{ nm}$ ;  $20 \text{ mW/cm}^2$ ) zeigt sich ein LIESST Effekt. Nach der Bestrahlung bei 100 K zeigt sich thermische Reversibilität. Bei 175 K ist der thermische Spin-Übergang reproduziert.

Unter Bestrahlung (820 nm; 40 mW/cm<sup>2</sup>)

Ohne Bestrahlung

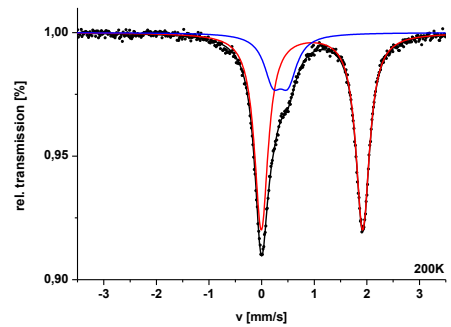
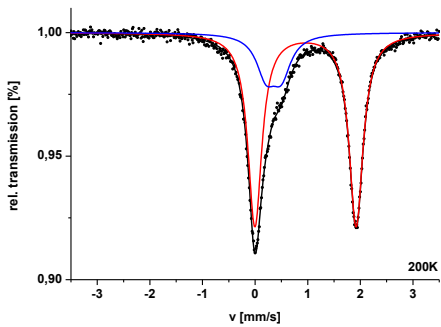
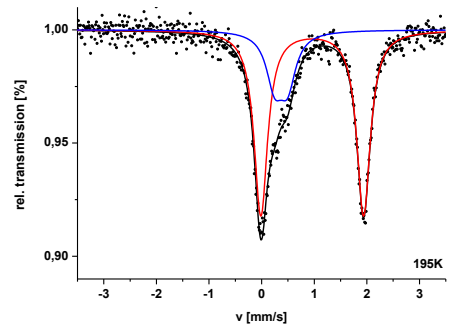
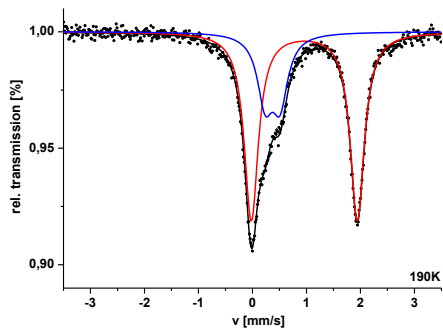
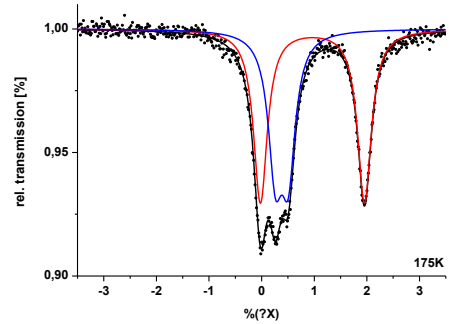
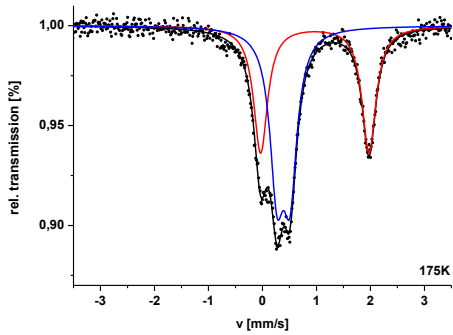
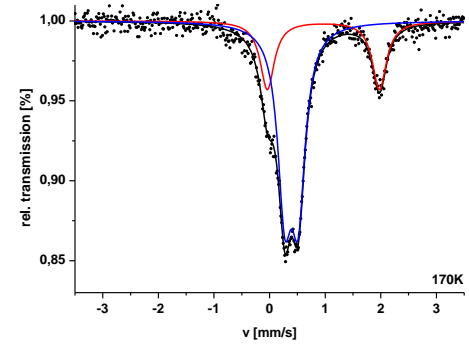
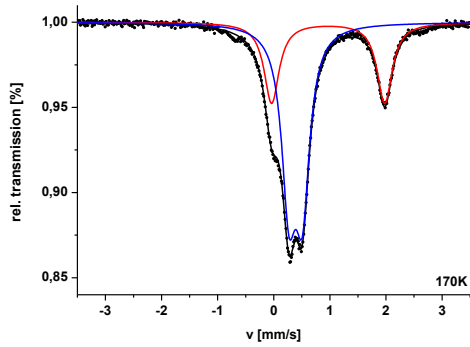


Abbildung 69:  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  unter Bestrahlung mit rotem Laserlicht (820 nm; 40 mW/cm<sup>2</sup>) zeigt einen leichten Licht-Perturbation (LiPTH) Effekt des thermischen Spin-Übergangs im Vergleich zu dem thermischen Übergang zwischen 170 und 200 K. Der LiPTH Übergang deutet auf eine höhere Kooperativität um das Zentrum.

## 12.6 Experimenteller Teil

### 12.6.1 Material und Methoden.

Reagenzien und Lösungsmittel wurden verwendet wie bestellt. Die Liganden pmea, pmap, tepa und die Komplexe  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  wurden analog der Literaturmethoden<sup>121-124</sup> synthetisiert und charakterisiert.

Luftempfindliche Verbindungen wurden in der mit Argon gefluteten Glove-Box dargestellt und für die Messungen vorbereitet.

(Braun, Garching, Deutschland; Wasser und Sauerstoff unter 1 ppm). Elementar Analysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

#### 12.6.1.1 Mößbauer

Mößbauer Absorptionsspektren wurden mit einem konventionellen Spektrometer durchgeführt in konstantem Geschwindigkeitsmodus. Das Prinzip des Resonanzdetektors basiert auf der Registrierung von Elektronen der internen Umsetzung, die während dem Abklingen des angeregten Kernresonanzzustandes auftauchen.

Bedingt durch die große Differenz in der Effizienz von Konversionselektronendetektion auf der einen Seite und  $\gamma$ - und X-rays auf der anderen Seite, zählt der Resonanzdetektor so gut wie nur Konversionselektronen, emittiert nach der Resonanzabsorption von rückstoßfreier  $\gamma$ -Strahlung.

Der Resonanzzähler ist sehr brauchbar für Übergänge mit einem hohen Maß an Konversion, wie es für  $^{57}\text{Fe}$  der Fall ist 8.2.

Der generell hohe Wert für das Signal/Rausch Verhältnis ist ein wichtiges Merkmal des Resonanzdetektors. In unseren Experimenten wurde ein gasgefüllter Zähler mit internem Ein-Linien-Konverter aus  $^{57}\text{Fe}$  angereichert mit Edelstahl benutzt. Diese Konstruktion hat ein Signal/Rausch Verhältnis von 10:1. Der Absorber wurde in einen



Plexiglas Behälter überführt und in einen Kryostat mit variabler Temperatur, bis runter zu 4 K, eingebaut. Ein selbstgebauter sogenannter Resonanzdetektor wurde benutzt, der als Konversionselektronendetektor arbeitete, wodurch eine ungewöhnlich hohe Zählrateneffizienz erreicht werden konnte, indem man ein  $^{57}\text{Fe}$  angereicherten Edelstahlabsorber in der Detektorkammer benutzt. Die Zählrateneffizienz ist 10-20mal höher als bei konventionellen Detektoren.

Beide, die Mößbauer Absorptions- und Emissionsspektren wurden ausgewertet. Alle Isomerieverschiebungswerte in dieser Arbeit sind bezogen auf Edelstahl bei Raumtemperatur.<sup>135</sup> Die Mößbaueranalysen wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz gemacht.

#### ***12.6.1.2 Magnetismus***

Die magnetischen Daten der Suszeptibilität wurden, im Temperaturbereich zwischen 2,0 und 300 K und einem angelegten Feld von 10 kG mittels eines Quantum Design Model MPMS SQUID Magnetometers, aufgenommen. Pascal's Konstanten wurden benutzt um die diamagnetischen Korrekturen zu bestimmen.<sup>135,136</sup> Magnetische Analysen wurden am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Mainz gemacht.

#### ***12.6.1.3 Raman, IR etc.***

IR Spektren wurden mittels Pellets von 5 mg Probe/200 mg Matrix auf einem Bruker Equinox 55 Spektrometer (Auflösung  $2\text{ cm}^{-1}$  in FIR und  $1\text{ cm}^{-1}$  in MIR), aufgenommen. IR Anlaysen wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg gemacht.

Raman Spektren mit 1064 nm Anregung wurden mit einem Bruker RFS100 FT-Raman Spektrometer (ID 25 mW, 1 mm).

Raman Spektren mit 785 nm Anregung (ID 300 mW, 0,1 mm) wurden gemacht mit einem selbstgebauten Ti:Saphir Laser, der durch einen ArC Laser (Coherent, Innova 90-6) gepumpt wurde. Nach der Dispersion in einem Doppelgitter Sprektrograph

(Spex, model 1402) wurde das Raman Streulicht mit einer durch flüssigen Stickstoff gekühlten CCD Kamera (ISA, model Spectrum One), mit einer Spektralauflösung von  $2 \text{ cm}^{-1}$ , detektiert.

Die Wellenzahlen die von der dispersiven Ramanapparatur ausgelesen werden weichen von denen des NIR-FT Raman Spektrometers um bis zu  $4 \text{ cm}^{-1}$  ab.<sup>134</sup> Raman Spektren wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg gemacht.

#### **12.6.1.4 Liganden Synthese.**

Die Liganden wurden nach folgender Vorschrift synthetisiert.<sup>121-124</sup>

#### **12.6.2 Allgemeine Versuchsvorschrift für die Synthese von $[\text{Fe}(\text{L})(\text{NCS})_2]$ (mit $\text{L} = \text{tmpa}, \text{pmea}, \text{pmap}, \text{tepa}$ ).**

Die Komplexe wurden nach alle nach einer ähnlichen Synthese dargestellt.<sup>47</sup>

Zu 50ml einer Lösung von  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (244 mg; 0,5 mmol) in Methanol wurden 25ml Ethanol Lösung gegeben, die 0,5 mmol des korrespondierenden Liganden enthielt. In dem Fall von  $\text{L} = \text{pmea}$  und  $\text{pmap}$  bildete sich direkt ein Niederschlag, der durch Filtration abgetrennt, mit Ethanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet, wurde. Im Fall von  $\text{L} = \text{tepa}$  bildete sich kein Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde ab destilliert und der Rückstand gesammelt.

#### **12.6.3 $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$**

Ein orange-braunes Pulver wurde erhalten.

Ausbeute: 150 mg (65%).

Analyse: Berechnet für  $\text{FeC}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}_2$ : C, 51.95; H 3.92; N 18.18; S 13.87; Fe 12.08.

Gefunden: C, 50.03; H, 3.90; N 17.42; S 13.21; Fe 12.30-13.06.

Der Komplex wurde durch Diffusion von Ether in einer Acetonitril Lösung umkristallisiert. Gelbe Kristalle wurden erhalten.

Kristalle für die Röntgenbeugung wurden durch langsame Diffusion von Ether in einer Wasser/Ethanol Lösung erhalten.

#### **12.6.4 [Fe(pmea)(NCS)<sub>2</sub>]**

Ein gelbes Pulver wurde erhalten. Ausbeute: 120 mg (50%).

Analyse: Berechnet für FeC<sub>21</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C, 52.95; H 4.23; N 17.64; S 13.46; Fe 11.72.

Gefunden: C, 50.01; H, 4.08; N 16.67; S 12.61; Fe 11.48-12.19.

Der Komplex wurde durch Diffusion von Ether in einer Acetonitril Lösung umkristallisiert. Gelbe-braune Kristalle wurden erhalten.

Kristalle für die Röntgenbeugung wurden durch langsame Diffusion von Ether in Acetonitril erhalten.

#### **12.6.5 [Fe(pmap)(NCS)<sub>2</sub>]**

Ein gelbes Pulver wurde erhalten. Ausbeute: 190 mg (78%). Analyse: Berechnet für FeC<sub>22</sub>H<sub>22</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C, 53.88; H, 4.52; N; 17.14; S, 13.08. Gefunden: C, 53.92; H, 4.75; N; 17.31; S, 12.96.

Gelbe Kristalle für die Röntgenbeugung wurden durch langsame Diffusion von Methanol in DMSO erhalten.

#### **12.6.6 [Fe(tepa)(NCS)<sub>2</sub>]**

Ein braunes Pulver wurde erhalten. Ausbeute: 220 mg (87%). Analyse: Berechnet für FeC<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C, 54.76; H, 4.80; N; 16.66; S, 12.71. Gefunden: C, 55.42; H, 5.28; N; 16.75; S, 12.07.

Gelb-braune Kristalle für die Röntgenbeugung wurden durch langsame Diffusion von Ether in Acetonitril erhalten.

#### **12.6.7 [Fe(me<sub>2</sub>uns-penp)(NCS)<sub>2</sub>]**

Ein gelbes Pulver wurde erhalten. Ausbeute: 198 mg (85%). Analyse: Berechnet für FeC<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C, 54.76; H, 4.80; N; 16.66; S, 12.71. Gefunden: C, 55.42; H, 5.28; N; 16.75; S, 12.07.

Gelbe Kristalle für die Röntgenbeugung wurden durch langsame Diffusion von Ether in Aceton erhalten.

#### **12.6.8 [Fe(me<sub>4</sub>-apme)(NCS)<sub>2</sub>]**

Ein gelbes Pulver wurde erhalten. Ausbeute: 171 mg (81%). Analyse: Berechnet für FeC<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>6</sub>S<sub>2</sub>: C, 54.76; H, 4.80; N; 16.66; S, 12.71. Gefunden: C, 55.42; H, 5.28; N; 16.75; S, 12.07.

Gelbe Kristalle für die Röntgenbeugung wurden durch langsame Diffusion von Ether in Aceton erhalten.

### ***X-ray***

Röntgenbeugungsmessungen wurden mittels  $\omega$ -Scantechnik und einem Siemens P4 Diffraktometer gemacht welches ein graphit-monochromatische Mo Ka Strahlung ( $\lambda = 0.71073\text{\AA}$ ) benutzt.

Einzelne Kristalle wurden mit Polyfluorether Öl überzogen und auf eine Glasfaser gesetzt. Die Daten wurden bezüglich Lorentz und Polarisierungseffekten korrigiert. Nicht-Wasserstoff Atome wurden durch anisotropische thermische Parameter korrigiert. Absorptionseffekte wurden durch semi-empirische Methoden korrigiert. Hierbei wurden Psi Scans auf 20 Reflektionen benutzt ( $12.2 \leq 2\Theta \leq 38.8^\circ$ ,  $T_{\min} = 0.296$ ,  $T_{\max} = 0.353$ ).<sup>137</sup>

Die Struktur wurde durch direkte Methoden gelöst. Die Methode der kleinsten Quadrate wurde auf die  $F_2$  Werte angewendet (SHELXTL NT 5.10).<sup>16</sup> Kristallisationsdaten und Informationen zur Datengewinnung sind in Tabelle 1 gegeben.

**Danksagung.** Siegfried Schindler und Franz Renz danken für die Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und Philipp Gütlich für die Unterstützung bei dieser Arbeit. FR dankt der Leibniz Universität Hannover (ZFM und LNQE).



### **13 Eidesstattliche Erklärung**

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

Mainz, im August 2010



## 14 Verwendete Physikalische Konstanten

$\beta$	Bohrsches Magneton $\approx 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$
$c$	Lichtgeschwindigkeit $\approx 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
$h$	Planksche Konstante $\approx 6,626069 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$\hbar$	Reduziertes plancksches Wirkungsquantum $= h/2\pi \approx 1,054572 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$N_A$	Avogadrozahl $\approx 6.023 \cdot 10^{23}$
$k_B$	Boltzmann – Konstante $\approx 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
$e$	Elementarladung $\approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$



## 15 Abkürzungen

$B'$	magnetische Flussdichte
$B$	Racah-Parameter
$B_0$	magnetische Flussdichte im Vakuum
$C$	Curie – Temperatur
$\chi_m$	magnetische Suszeptibilität
$D_Q$	Ligandenfeldaufspaltung
$\Delta E_Q$	Quadrupolaufspaltung
$\delta$	Isomeriverschiebung
$E$	Energie
$E_a$	Aktivierungsenergie
$E_r$	Rückstoßenergie
$f$	Debye – Waller – Faktor
$g$	Gyromagnetischer Faktor
$\Gamma$	natürliche Linienbreite
HL	High Spin - Low Spin
HS	High Spin
$I(E)$	Intensität eines Kernübergangs
$I$	Kernspin
$I_c$	kritischer Stromfluss
keV	Kiloelektronvolt
$k_{HL}$	Zerfallskonstante für HS $\rightarrow$ LS Übergang
K	Kelvin
L	Bahndrehimpulsquantenzahl
-L	Ligand
LIESST	Light Induced Spin State Trapping
LS	Low Spin
$M^+$	Kation des Precursors in den Massenspektren
Me	Metall
$m_l$	magnetische Quantenzahl
$\mu$	magnetisches Dipolmoment

$\mu_{\text{eff}}$	effektives magnetisches Moment
M	Magnetisierung
MLCT	Metall-Ligand-Charge-Transfer
mm	Milimeter
m	Meter
nm	Nanometer
NEt <sub>3</sub>	Triethylamin
$\phi$	magnetischer Fluß
R; r	Metall-Ligandabstand
$\langle r^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsqadrat
q	axialsymmetrisches Feldgefälle
Q	Quadrupolmoment
r <sub>0</sub>	Gleichgewichtsabstand
s	sekunde
S	Gesamtspin
S <sub>N</sub>	Nukleophile Substitution
SOD	second order doppler shift
T	Temperatur
$\Theta_D$	Debye – Temperatur
$\Theta$	Weiss - Konstante
t	Zeit
$\tau$	mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustands
V	Volumen
Z <sub>V</sub>	Zählrate im Resonanzbereich
Z <sub>V<math>\infty</math></sub>	Zählrate im Nicht – Resonanzbereich

## 16 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Mögliche Elektronenkonfigurationen eines $d^6$ -Ions im Grundzustand <sup>16</sup> .....	10
Abbildung 2:	Tanabe-Sugano-Diagramm <sup>23</sup> für einen oktaedrischen $d^6$ -Komplex, berechnet mit den Racah-Parametern des freien Eisen(II)-Ions <sup>24</sup> nach Tanabe und Sugano <sup>6</sup> .....	12
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des $^1A_1$ - und des $^5T_2$ -Zustands für einen Eisen(II)-Spinrossover-Komplex <sup>6</sup> .....	12
Abbildung 4:	Schematische Darstellung verschiedener Spinübergangstypen, $\gamma_{HS}$ bezeichnet den Anteil der High Spin Moleküle <sup>6</sup> .....	14
Abbildung 5:	Schematische Darstellung des Mechanismus von LIESST und reverse-LIESST; Spinerlaubte d-d-Übergänge sind mit geraden Pfeilen eingezeichnet, strahlungslose Relaxationsprozesse mit gewellten Linien <sup>6</sup> .....	16
Abbildung 6:	cis-trans Photo-Isomerisierung von 4-Styryl-Pyridin .....	17
Abbildung 7:	Schema mit Möglichkeiten zur Bildung von Cyanidkomplexen <sup>56</sup> .....	19
Abbildung 8:	Tripod Liganden .....	20
Abbildung 9:	Schematische Darstellung der verwendeten Liganden .....	21
Abbildung 10:	Koordinationsweise der verwendeten makrozyklischen Liganden .....	21
Abbildung 11:	Komplexe gebildet aus den Tripodliganden mit Eisenrhodanid.....	22
Abbildung 12:	M = Fe(II), Co(III), Ru(II), R <sub>1</sub> = H, Methyl; R <sub>2</sub> = H, Methyl (=3-Me); R <sub>3</sub> = H, Methyl (=5-Me), n=6.....	23
Abbildung 13:	Hepta- und nonanuklearen Verbindungen aus den Eisen(III) Precursor [Fe( <sup>5</sup> 2,2-L)Cl] und [Fe( <sup>5</sup> 3,3-L)Cl].....	23
Abbildung 14:	Strukture von [Mo <sup>IV</sup> {(CN)Fe <sup>III</sup> ( <sup>5</sup> L)} <sub>8</sub> ] <sup>4+</sup> , [Mo <sup>IV</sup> {(CN)Fe <sup>III</sup> (N-Methyl- <sup>5</sup> L)} <sub>8</sub> ] <sup>4+</sup> und [Mo <sup>IV</sup> {(CN)Fe <sup>III</sup> (N-Benzyl- <sup>5</sup> L)} <sub>8</sub> ] <sup>4+</sup> .....	23
Abbildung 15:	Heptanuklearen Sterne [M(z)(CN-Fe <sup>SY</sup> L) <sub>6</sub> ]Cl <sub>z</sub> (= [2,3/S/Sal-Y/Fe/M]) (mit M= Fe(II), Co(III); Y = H, 3EtO, 5Me).....	24
Abbildung 16:	Dodekanukleare Komplexe [( <sup>5</sup> XLFe(III)-NC) <sub>5</sub> Fe(II)-CN-Co(III)(CN-Fe(III) <sup>5</sup> XL) <sub>5</sub> ]Cl <sub>4</sub> (mit X = N).....	24
Abbildung 17:	Eine elektromagnetische Welle. Die Feldvektoren sind als E (elektrisch) und B (magnetisch) dargestellt. <sup>69</sup> .....	26

Abbildung 18: Diskrete Energieniveaus.....	28
Abbildung 19: Schwingungen des Wassermoleküls .....	30
Abbildung 20: Absorptionsspektrum von Polystyrol. <sup>69</sup> .....	32
Abbildung 21: Transmissionsspektrum von Polystyrol. <sup>69</sup> .....	32
Abbildung 22: Periodensystem der Elemente, Mößbaueraktive Kerne sind farbig hinterlegt.....	39
Abbildung 23: Mößbauer Versuchsaufbau.....	42
Abbildung 24: Zerfallsschema von <sup>57</sup> Co .....	43
Abbildung 25: a) Isomerieverschiebung $\delta$ und Wirkung auf das Mößbauer-Spektrum .....	45
Abbildung 26: Quadrupolaufspaltung (QS) und Isomerieverschiebung am Beispiel des <sup>57</sup> Fe.....	46
Abbildung 27: Schematisches Energieniveaudiagramm für Elektronenkonfigurationen von $Fe^{2+}/^{3+}$ im oktaedrischen Ligandenfeld und bei tetragonaler Verzerrung. Ist die Ligandenfeldaufspaltungsenergie $\Delta_0$ kleiner als die Spinpaarungsenergie $\Pi$ entstehen High Spin Komplexe, im umgekehrten Fall ( $\Delta_0 > \Pi$ ) Low Spin Komplexe.....	49
Abbildung 28: Energieniveau-Aufspaltung infolge magnetischer Dipolwechselwirkungen und Mößbauer-Spektrum von $\alpha$ -Eisen.....	51
Abbildung 29: Magnetische Aufspaltung ( $B \neq 0$ ) in <sup>57</sup> Fe ohne ( $B \neq 0, V_{ZZ} = 0$ ) und mit elektrischer Quadrupolwechselwirkung ( $B \neq 0, V_{zz} > 0$ ) und resultierende Mößbauer-Spektren (schematisch). Die Isomerieverschiebung ergibt sich aus der Lage des Signalschwerpunkts.....	53
Abbildung 30: Blockschaltbild eines DC-SQUIDS .....	58
Abbildung 31: Blockbild eines Massenspektrometers und Funktion der Baugruppen. ....	61
Abbildung 32: Darstellung und Topologie der Heptanuklearen Komplexverbindungen ( $M = Fe(II), Co(III), Ru(II)$ ) ausgehend von mononuklearen Precursor [ $(N-H-L)Fe(III)Cl$ ] und [ $(N-Me-L)Fe(III)Cl$ ] (mit $R_1 = H, Methyl$ ; $R_2 = Methyl (=3-Me)$ ; $R_3 = H$ ).....	65
Abbildung 33: Mößbauer Spektrum der Precursor [ $Fe(III)(N-H-L)Cl$ ] und [ $Fe(III)(N-Me-L)Cl$ ] bei 300 und 20 K .....	69
Abbildung 34: Mößbauer Spektren von [ $(^{N-H}LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}Cl_2$ ] und [ $(^{N-Me}LFe^{(III)}NC)_6Co^{(III)}Cl_2$ ] bei 300 und 20 K .....	71
Abbildung 35: Darstellung und Topologie der Heptanuklearen Komplexverbindungen ( $M = M^2 = Fe^{(II)}, Co^{(III)}, Ru^{(II)}$ ) ausgehend von mononuklearen Precursor	

	$[(^{N-H-L})Fe^{(III)}Cl]$ und $[(^{N-Me-L})Fe^{(III)}Cl]$ (mit $R_1 = H$ , Methyl; $R_2 = H$ ; $R_3 =$ Methyl (=5-Me)).....	73
Abbildung 36:	Mößbauer Spektrum der Precursor $[Fe^{(III)}(^{N-H-L})Cl]$ und $[Fe^{(III)}(^{N-Me-L})Cl]$ at 300 und 20 K .....	77
Abbildung 37:	Mößbauer Spektren der Precursor $[(^{N-H-L}Fe^{(III)}NC)_6Ru^{(II)}]Cl_2$ u. $[(^{N-Me-L}Fe^{(III)}NC)_6Ru^{(II)}]Cl_2$ bei 300 und 20 K .....	78
Abbildung 38:	Synthese und Struktur der Eisen Precursor $[Fe(3-OH-^5L)Cl]$ , $[Fe(4-OH-^5L)Cl]$ . .....	83
Abbildung 39:	Mößbauer Spectren der Precursor $[Fe^{III}(X-^5L)Cl]$ bei 300 und 20 K. ....	85
Abbildung 40:	Mößbauer Spektren der sternförmigen heptanuklearen Verbindungen $[Ru^{II}\{(CN)Fe^{III}(4-OH-^5L)\}_6]^{2+}$ und $[Co^{III}\{(CN)Fe^{III}(4-OH-^5L)\}_6]^{3+}$ bei 300 und 20 K.....	88
Abbildung 41:	Mößbauer Spektren der sternförmigen heptanuklearen Verbindungen $[Ru^{II}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_6]^{2+}$ und $[Co^{III}\{(CN)Fe^{III}(3-OH-^5L)\}_6]^{3+}$ bei 300 und 20 K.....	88
Abbildung 42:	Synthese und Struktur der Eisen Precursor $[Fe(^5L)Cl]$ , $[Fe(N-Methyl-^5L)Cl]$ und $[Fe(N-Benzyl-^5L)Cl]$ (mit $n=1$ ; $R_1=H$ , methyl, benzyl). ....	92
Abbildung 43:	Schematische Struktur von $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(^5L)\}_8]^{4+}$ , $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Methyl-^5L)\}_8]^{4+}$ und $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Benzyl-^5L)\}_8]^{4+}$ .....	95
Abbildung 44:	Mößbauer Spektren der nonanuklearen Verbindungen $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Methyl-^5L)\}_8]Cl_4$ (links) und $[Mo^{IV}\{(CN)Fe^{III}(N-Benzyl-^5L)\}_8]Cl_4$ (rechts) bei 300 K, 20 K und unter Lichtbestrahlung bei 20 K (25 mW/cm <sup>2</sup> , 514.5 nm grüner Argon Ionenlaser).....	96
Abbildung 45:	Topologie der sternförmigen hepta- und nonanuklearen Verbindungen basierend auf den Eisen(III) Precursor $[Fe(^52,2-L)Cl]$ und $[Fe(^53,3-L)Cl]$ .....	100
Abbildung 46:	Mößbauer Spectrum des Precursor $[Fe^{III}(^52,2-L)Cl]$ bei 300 und 20 K. ....	103
Abbildung 47:	Mößbauer Spektroskopie der multinuklearen Komplexe $Mo^{(IV)}$ , $W^{(IV)}$ , $Co^{(III)}$ , $Ru^{(II)}$ basierend auf $[Fe^{III}(^52,2-L)Cl]$ Einheiten bei 300, 20, und bei 20 K während der Bestrahlung mit Licht (25 mW/cm <sup>2</sup> bei 514.5 nm; Ar-Ionenlaser).....	105
Abbildung 48:	Synthese vom $[Fe(^SYL)Cl]$ (= [2,3/S/Sal-Y/Fe/Cl]) Precursor (mit Y = H, 3EtO, 5Me). ....	109

- Abbildung 49: Synthese der heptanuklearen Sterne  $[M^{(z)}(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{SY}}\text{L})_6]\text{Cl}_2$  ( $=[2,3/\text{S}/\text{Sal}-\text{Y}/\text{Fe}/\text{M}]$ ) (mit  $\text{M}=\text{Fe}^{\text{(II)}}, \text{Co}^{\text{(III)}}$ ;  $\text{Y} = \text{H}, 3\text{EtO}, 5\text{Me}$ ). ..... 110
- Abbildung 50: MM+ Model der  $[\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{SH}}\text{L})_6]^{2+}$  Cluster (normal und vergrößerte Metallzentren). ..... 110
- Abbildung 51: Mößbauer Spektren der heptanuklearen Verbindungen (von oben):  $[2,3/\text{S}/\text{Sal}-\text{H}/\text{Fe}/\text{Fe}^{\text{(II)}}/\text{Cl}_2]$ ,  $[2,3/\text{S}/\text{Sal}-3\text{EtO}/\text{Fe}/\text{Fe}^{\text{(II)}}/\text{Cl}_2]$ ,  $[2,3/\text{S}/\text{Sal}-\text{H}/\text{Fe}/\text{Co}/\text{Cl}_3]$ , und  $[2,3/\text{S}/\text{Sal}-5\text{Me}/\text{Fe}/\text{Co}/\text{Cl}_3]$ . ..... 112
- Abbildung 52: Synthese des  $[\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{X}}\text{L})\text{Cl}]$  Precursor (mit  $\text{X} = \text{N}$ ). ..... 116
- Abbildung 53: Synthese der  $[(\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{X}}\text{L})_5\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN}-\text{Co}^{\text{(III)}})(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{X}}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $\text{X} = \text{N}$ ). ..... 118
- Abbildung 54: MM+ Model der  $[(\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{N}}\text{L})_5\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN}-\text{Co}^{\text{(III)}})(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{N}}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (normal und vergrößerte Metall Zentren). ..... 119
- Abbildung 55: MM+ Model der  $[(\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{S}}\text{L})_5\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN}-\text{Co}^{\text{(III)}})(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{S}}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (normal und vergrößerte Metall Zentren). ..... 120
- Abbildung 56: Mößbauer Spektren der dodecanuklearen  $[(\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{X}}\text{L})_5\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN}-\text{Co}^{\text{(III)}})(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{X}}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $\text{X} = \text{N}$ ) bei 300 K und 20 K. .... 120
- Abbildung 57: Mößbauer Spektren der dodecanuklear  $[(\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{S}}\text{L})_5\text{Fe}^{\text{(II)}}(\text{CN}-\text{Co}^{\text{(III)}})(\text{CN}-\text{Fe}^{\text{(III)}}^{\text{S}}\text{L})_5]\text{Cl}_4$  Cluster (mit  $\text{X} = \text{S}$ ) bei 300 K und 20 K. .... 123
- Abbildung 58: Abkürzungen der Tripod Liganden: tris(2-pyridylmethyl)amine (tmpa), N1-(2-aminoethyl)-N1-(2-pyridyl-methyl)-1,2-ethandiamin (apme,  $\text{R} = \text{H}$ ) as well as bis[2-dimethylamino)ethyl]-(2-pyridylmethyl)amin (Me4-apme,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) (2-aminoethyl)bis(2-pyridyl-methyl)amine (uns-penp,  $\text{R} = \text{H}$ ) as well as N1,N1-dimethyl-N2,N2-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethandiamin (Me2-uns-penp;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ), tris(2-aminoethyl)amin (tren;  $\text{R} = \text{H}$ ) as well as, tris[2-dimethylamino)ethyl]amin (Me6-tren;  $\text{R} = \text{CH}_3$ ), N2,N2-bis[(2-pyridyl)methyl]-2-(2-pyridyl)ethylamine (pmea), (3-aminopropyl)bis(2-pyridylmethyl)amine (DPPA), N2,N2-bis[2-(2-pyridyl)ethyl]-(2-pyridyl)methylamine (pmap) und tris[2-(2-pyridyl)ethyl]amine (tepa). ..... 128
- Abbildung 59: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$ . ..... 129
- Abbildung 60: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ . ..... 129
- Abbildung 61: Razemischer Doppelkristall des  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  Komplexes. .... 130
- Abbildung 62: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$ . ..... 130
- Abbildung 63: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{me}_2\text{-uns-penp})(\text{NCS})_2]$ . ..... 134

- Abbildung 64: Molekülstruktur von  $[\text{Fe}(\text{Me}_4\text{-apme})(\text{NCS})_2]$ .....135
- Abbildung 66: Magnetic susceptibility  $\chi T$  vs  $T$  plot for  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{tmpa})(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{tepa})(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{pmap})(\text{NCS})_2]$  measured at 1 Tesla in a SQUID magnetometer between 6 and 400 K.....142
- Abbildung 67: Temperatur Abhängigkeit von HS und LS Fits abgeleitet von  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektren von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  zwischen 10 und 300 K .....144
- Abbildung 68: Temperatur Abhängigkeit des molaren High Spin Anteils, abgeleitet aus  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektren von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  zwischen 10 und 300 K unter kontinuierlicher Bestrahlung mit grünem Licht (514,5 nm; 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) zwischen 10 und 40 K zeigt sich ein LIESST Effekt.....146
- Abbildung 69:  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  vor der Bestrahlung bei 10 K zeigt 100% LS. Bei 20 K mit Bestrahlung durch grünes Licht (514,5 nm; 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) zeigt sich ein LIESST Effekt. Nach der Bestrahlung bei 100 K zeigt sich die Reversibilität der Bestrahlung. Bei 175 K ist der der Thermische Spin-Übergang reproduziert.....148
- Abbildung 70:  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer Spektrum von  $[\text{Fe}(\text{pmea})(\text{NCS})_2]$  unter Bestrahlung mit rotem Laserlicht (820 nm; 40  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) zeigt eine leichten Licht-Stör (LiPTH) Effekt des thermischen Spin-Übergangs im Vergleich zu dem thermischen Übergang zwischen 170 und 200 K. Der The LiPTH Übergang deutet auf eine höhere Kooperativität um das Zentrum.....150





## 17 Literaturverzeichnis

- (1) Grunberg, P.; Burgler, D. E.; Gareev, R.; Olligs, D.; Buchmeier, M.; Breidbach, M.; Kuanr, B.; Schreiber, R. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2002, 35, 2403.
- (2) Renz, F. *Journal of Physics: Conference Series* 2010, 217.
- (3) Cambi, L.; Gagnasso, A. *Atti. Accad. Naz. Lincei* 1931, 13, 809.
- (4) Baker, J., W.A., Bobonich, H.M. *Inorganic Chemistry* 1964, 3, 1184.
- (5) Ksenofontov, V.; Gaspar, A. B.; Gütlich, P. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*; Springer: Heidelberg, 2004; Vol. 3.
- (6) Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* 1994, 33, 2024.
- (7) Gütlich, P.; van Koningsbruggen, P. J.; Renz, F. *Struct. Bond.* 2004, 107, 27.
- (8) Renz, F.; Oshio, H.; Ksenofontov, V.; Waldeck, M.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2000, 39, 3699.
- (9) Collison, D.; Garner, C. D.; McGrath, C. M.; Mosselmans, J. F. W.; Roper, M. D.; Seddon, J. M. W.; Sinn, E.; Young, N. A. *J. Chem. Soc. Dalton* 1997, 4371.
- (10) Vanko, G.; Renz, F.; Molnar, G.; Neisius, T.; Karpati, S. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2007, 46, 5306.
- (11) Letard, J. F.; Guionneau, P.; Rabardel, L.; Howard, J. A. K.; Goeta, A. E.; Chasseau, D.; Kahn, O. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, 4432.
- (12) Desaix, A.; Roubeau, O.; Jeftic, J.; Haasnoot, J. G.; Boukheddaden, K.; Coddjovi, E.; Linares, J.; Nogues, M.; Varret, F. *Eur. Phys. J. B* 1998, 6, 183.
- (13) Renz, F.; Spiering, H.; Goodwin, H. A.; Gütlich, P. *Hyperfine Interactions* 2000, 126, 155.
- (14) Renz, F.; Spiering, H.; Gütlich, P.; Sugiyarto, K. H.; Goodwin, H. In *TOSS Seeheim*, Germany, 2002.
- (15) Zarembowitch, J.; Roux, C.; Boillot, M. L.; Claude, R.; Itie, J. P.; Polian, A.; Bolte, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A* 1993, 234, 247.
- (16) Gütlich, P.; Garcia, Y.; Goodwin, H. A. *Chem. Soc. Rev.* 2000, 29, 419.

- (17) Zarembowitch, J. *New J. Chem.* 1992, 16, 255.
- (18) Hoselton, M. A.; Wilson, L. J.; Drago, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 1722.
- (19) Katz, B. A.; Strouse, C. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 6214.
- (20) Mikami-Kido, M.; Saito, Y. *Acta Crystallogr., Sect. B* 1982, B38, 452.
- (21) Wiehl, L.; Kiel, G.; Köhler, C. P.; Spiering, H.; Gütlich, P. *Inorganic Chemistry* 1986, 25, 1566.
- (22) Werner, R., Technische Universität Darmstadt, 2000.
- (23) Gütlich, P.; Garcia, Y.; Van Koningsbruggen, P. J.; Renz, F. *Photo Magnetism of Transition Metal Compounds in Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism, Part I – Structural and Magnetic Methods*; University Press: Spain, 2000.
- (24) Schläfer, H. L.; Gliemann, G.; Akademische Verlagsgesellschaft: Wiesbaden, 1980, p 462.
- (25) Franke, P. L.; Haasnoot, J. G.; Zuur, A. P. *Inorg. Chim. Acta* 1982, 59, 5.
- (26) Müller, E. W.; Spiering, H.; Gütlich, P. *J. Chem. Phys.* 1983, 59, 1439.
- (27) Petrouleas, V.; Tuchagues, J. P. *Chem. Phys. Lett.* 1987, 137, 21.
- (28) Nelson, S. M.; McIlroy, P. D. A.; Stevenson, C. S.; König, E.; Ritter, G.; Waigel, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1986, 5, 991.
- (29) Kelly, W. S. J.; Ford, G. H.; Nelson, S. M. *J. Chem. Soc. A* 1971, 388.
- (30) Bacci, M.; Ghilardi, C. A.; Orlandini, A. *Inorganic Chemistry* 1984, 23, 2798.
- (31) Cecconi, F.; Di Vaira, M.; Midollini, S.; Orlandini, A.; Sacconi, L. *Inorganic Chemistry* 1981, 20, 3423.
- (32) Di Vaira, M.; Midollini, S.; Sacconi, L. *Inorganic Chemistry* 1981, 20, 3430.
- (33) König, E.; Ritter, G.; Kulshreshtha, S. K.; Waigel, J.; Sacconi, L. *Inorganic Chemistry* 1984, 23, 1241.
- (34) Levason, W.; Mc Auliffe, C. A.; Khan, M. M.; Nelson, S. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1975, 1778.
- (35) Decurtins, S.; Gütlich, P.; Hasselbach, K. M.; Hauser, A.; Spiering, H. *Inorganic Chemistry* 1985, 24, 2174.
- (36) Roux, C.; Zarembowitch, J.; Gallois, B.; Granier, T.; Claude, R. *Inorganic Chemistry* 1994, 33, 2273.

- (37) Kahn, O.; Launay, J. P. *Chemtronics* 1988, 3, 140.
- (38) Letard, J. F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. *Top. Curr. Chem.* 2004, 235, 221.
- (39) Salmon, L.; Donnadiou, B.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J. P. *COMPTES RENDUS DE L ACADEMIE DES SCIENCES SERIE IIFASCICULE C CHIMIE* 1999, 2, 305.
- (40) Verdaguer, M. *Polyhedron* 2001, 20, 1115.
- (41) Bernarding, J.; Buntkowsky, G.; Macholl, S.; Hartwig, S.; Burghoff, M.; Trahms, L. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 714.
- (42) Buchen, T.; Toftlund, H.; Gütllich, P. *CHEMISTRY A EUROPEAN JOURNAL* 1996, 2, 1129.
- (43) Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* 2004, 233, 59.
- (44) Gütllich, P.; Goodwin, H. A. *Top. Curr. Chem.* 2004, 233, 1.
- (45) Hauser, A. *Top. Curr. Chem.* 2004, 233, 49.
- (46) Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; van Koningsbruggen, P. J.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorganic Chemistry* 1997, 36, 5869.
- (47) Matouzenko, G. S.; Bousseksou, A.; Lecocq, S.; van Koningsbruggen, P. J.; Perrin, M.; Kahn, O.; Collet, A. *Inorganic Chemistry* 1997, 36, 2975.
- (48) Murray, K. S.; Kepert, C. J. *Top. Curr. Chem.* 2004, 233, 195.
- (49) Paulsen, H.; Grunsteudel, H.; Meyer-Klaucke, W.; Gerdan, M.; Grunsteudel, H. F.; Chumakov, A. I.; Ruffer, R.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A. X. *Eur. Phys. J. B* 2001, 23, 463.
- (50) Sato, O.; Tao, J.; Zhang, Y. Z. *Angew. Chem. Int. Edit.* 2007, 46, 2152.
- (51) Toftlund, H. *Coord. Chem. Rev.*, 94, 67-108 1989.
- (52) Toftlund, H.; McGarvey, J. J. *Top. Curr. Chem.* 2004, 233, 151.
- (53) van Koningsbruggen, P. J.; Maeda, Y.; Oshio, H. *Top. Curr. Chem.* 2004, 233, 259.
- (54) Yousif, A. A.; Winkler, H.; Toftlund, H.; Trautwein, A. X.; Herber, R. H. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1(39), 7103-12 1989.
- (55) Yu, Z.; Hsia, Y. F.; You, X. Z.; Spiering, H.; Gütllich, P. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 1997, 32, 6579.
- (56) Hill, D. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität, 2005.
- (57) Renz, F.; Zaba, C.; Rossberg, L.; Jung, S.; Klein, M.; Klingelhofer, G.; Wunsche, A.; Reinhardt, S.; Menzel, M. *Polyhedron* 2009, 28, 2036.

- (58) Renz, F.; Martinez, V.; Klein, M.; Schott, M.; Hoffmann, T.; Blumers, M.; Fleischer, I.; Klingelhofer, G.; Boca, R.; Menzel, M. *Hyperfine Interactions* 2008, 184, 259.
- (59) Renz, F.; Martinez, V.; Klein, M. *Hyperfine Interactions* 2008, 184, 251.
- (60) Renz, F.; Kerep, P.; Hill, D.; Klein, M. *Hyperfine Interactions* 2006, 168, 981.
- (61) Renz, F.; Kerep, P. *Polyhedron* 2005, 24, 2849.
- (62) Renz, F.; Kerep, P. *Hyperfine Interactions* 2004, 156, 371.
- (63) Renz, F.; Jung, S.; Klein, M.; Menzel, M.; Thunemann, A. F. *Polyhedron* 2009, 28, 1818.
- (64) Renz, F.; Hill, D.; Klein, M.; Hefner, J. *Polyhedron* 2007, 26, 2325.
- (65) Renz, F.; Hill, D.; Kerep, P.; Klein, M.; Muller-Seipel, R.; Werner, F. *Hyperfine Interactions* 2006, 168, 1051.
- (66) Renz, F.; Hefner, J.; Hill, D.; Klein, M. *Polyhedron* 2007, 26, 2330.
- (67) Boeker, E.; Grondelle, R. v. *Environmental physics*; 2nd ed.; Wiley: Chichester, 1999.
- (68) Jaakkola, P.; Tate, J. D.; Paakkunainen, M.; Kauppinen, J.; Saarinen, P. *Appl Spectrosc.* 1997, 51, 1159.
- (69) Stuart, B.; Ando, D. J.; George, W. O.; ACOL. *Modern infrared spectroscopy*; Published on behalf of ACOL (University of Greenwich) by Wiley: Chichester, 1996.
- (70) Hollas, J. M. *Modern spectroscopy*; 3rd ed.; Wiley: Chichester, 1996.
- (71) Mäkelä, M.; Mäkelä, R.; O., S. *Insinöörrikoulutuksen fysiikka*; second ed.; Tammertekniikka: Tampere, 1995.
- (72) Schwedt, G. *The essential guide to analytical chemistry*; Wiley: Chichester, 1997.
- (73) Härkönen, S.; Lähteenmäki, I.; Välimaa, T. *Teollisuuden mittaustekniikka - Analyysimittaukset*; Opetushallitus: Helsinki, 1992.
- (74) Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Inorganic chemistry*; 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 1994.
- (75) Williams, D. H.; Fleming, I. *Spectroscopic methods in organic chemistry*; 6th. ed.; McGraw-Hill: London, 2008.
- (76) Jaarinen, S.; Niiranen, J. *Laboratorion analyysitekniikka*; Oy Edita Ab: Helsinki, 1995.

- (77) Jaakkola, P. *GASMET(TM) DX-4000 Instruction Manual*; Temet Instruments: Finland, 2000.
- (78) Stuart, B. *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*; John Wiley & Sons: Chichester, 1997.
- (79) Meislich, H.; Nechamkin, H.; Sharefkin, J. *Theory and problems of Organic Chemistry*; McGraw-Hill Publishing Company: New York, 1977.
- (80) Willard, H. H. *Instrumental methods of analysis*; 7th ed.; Wadsworth Pub. Co.: Belmont, 1988.
- (81) Sharp, A. G. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*; Academic Press: New York, 1976.
- (82) Griffith, W. P. *Coord. Chem. Rev.* 1975, 17, 177.
- (83) Rigo, P.; Turco, A. *Coord. Chem. Rev.* 1974, 13, 133.
- (84) Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*; XV ed.; Wiley: New York, 1985.
- (85) Elsayed, M. F. A.; Sheline, R. K. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958, 6, 187.
- (86) Stammrei.H; Sans, T. T. *J. Mol. Struct.* 1967, 1, 55.
- (87) Chadwick, B. M.; Frankiss, S. G. *J. Mol. Struct.* 1968, 2, 281.
- (88) Kubas, G. J.; Jones, L. H. *Inorganic Chemistry* 1974, 13, 2816.
- (89) Griffith, W. P.; Lane, J. R. *J. Chem. Soc. Dalton.* 1972, 158.
- (90) Griffith, W. P.; Turner, G. T. *J. Chem. Soc. A* 1970, 858.
- (91) Siebert, H.; Siebert, A. *Angew. Chem. Int. Edit.* 1969, 8, 600.
- (92) Nast, R.; Rehder, D. *Chem. Ber.-Recl.* 1971, 104, 1709.
- (93) Jones, L. H.; Penneman, R. A. *Journal of Chemical Physics* 1954, 22, 965.
- (94) Penneman, R. A.; Jones, L. H. *Journal of Chemical Physics* 1956, 24, 293.
- (95) Penneman, R. A.; Jones, L. H. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1961, 20, 19.
- (96) Shriver, D. F.; Posner, J. *J. Am. Chem. Soc.* 1966, 88, 1672.
- (97) Shriver, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* 1962, 84, 4610.
- (98) Mccullough, R. L.; Jones, L. H.; Penneman, R. A. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1960, 13, 286.
- (99) Klein, M. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität 2003.
- (100) Hefner, J. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006.

- (101) Gütlich, P. *Mößbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*; Plenum: New York; Vol. 1.
- (102) Gembicky, M.; Boca, R.; Renz, F. *Inorg. Chem. Commun.* 2000, 3, 662.
- (103) Boca, M.; Baran, P.; Boca, R.; Fuess, H.; Kickelbick, G.; Linert, W.; Renz, F.; Svoboda, I. *Inorganic Chemistry* 2000, 39, 3205.
- (104) Boca, R.; Fukuda, Y.; Gembicky, M.; Herchel, R.; Jarosciak, R.; Linert, W.; Renz, F.; Yuzurihara, J. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 325, 411.
- (105) Glockle, M.; Kaim, W.; Klein, A.; Roduner, E.; Hubner, G.; Zalis, S.; van Slageren, J.; Renz, F.; Gutlich, P. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 2256.
- (106) Herchel, R.; Boca, R.; Gembicky, M.; Kozisek, J.; Renz, F. *Inorganic Chemistry* 2004, 43, 4103.
- (107) Klein, M.; Renz, F. *Hyperfine Interactions* 2006, 168, 1001.
- (108) McCusker, J. K.; Schmitt, E. A.; Hendrickson, D. N. *Magnetic Molecular Materials* Kluwer, Dordrecht, 1991; Vol. 198.
- (109) Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH: New York, 1993.
- (110) Gatteschi, D.; Sessoli, R.; M.M. Turnbull, T. S., L.K. Thompson, Ed.; ACS Symposium Series 644: Washington, 1996; Vol. 157.
- (111) Gütlich, P., Garcia, Y., van Koningsbruggen, P.J., Renz, F.: In: Palacio, F., Schweizer, J., Ressouche, E. *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism*; University Press: Zaragoza, 2000; Vol. 1.
- (112) Gadet, V., Bujoli-Doeuff, M., Force, L., Verdaguer, M., ElMalkhi, K., Deroy, A., Besse, J.P., Chappert, C., Veillet, P., Renard, J.P., Beauvillain, P.: In Gatteschi, D., Kahn, O., Miller, J.S., Palacio, F. *Magnetic Molecular Materials*; Kluwer: Dordrecht 1991.
- (113) Matsumoto, N.; Ohta, S.; Yoshimura, C.; Ohyoshi, A.; Kohata, S.; Okawa, H.; Maeda, Y. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1985, 12, 2575.
- (114) Ohyoshi, A.; Honbo, J.; Matsumoto, N.; Ohta, S.; Sakamoto, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, 59, 1611.
- (115) Ohta, S.; Yoshimura, C.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Ohyoshi, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, 59, 155.
- (116) Bjerrum, M. J.; Laier, T.; Larsen, E. *Inorganic Chemistry* 1986, 25, 816.
- (117) Haim, A.; Wilmarth, W. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1961, 83, 509.

- (118) Leibold, M.; Kisslinger, S.; Heinemann, F.; Hampel, F.; Ichiyanagi, Y.; Klein, M.; Renz, F.; Toftlund, H.; Brehm, G.; Schneider, S.; Reiher, M.; Schindler, S. *in press*.
- (119) Schatz, M.; Leibold, M.; Foxon, S. P.; Weitzer, M.; Heinemann, F. W.; Hampel, F.; Walter, O.; Schindler, S. *Dalton T.* 2003, 1480.
- (120) Weitzer, M.; Schatz, M.; Hampel, F.; Heinemann, F. W.; Schindler, S. *J. Chem. Soc. Dalton* 2002, 686.
- (121) Canary, J. W.; Allen, C. S.; Castagnetto, J. M.; Chiu, Y. H.; Toscano, P. J.; Wang, Y. H. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, 6255.
- (122) Dietrich, J.; Heinemann, F. W.; Schrod, A.; Schindler, S. *Inorg. Chim. Acta* 1999, 288, 206.
- (123) Hojland, F.; Toftlund, H.; Yde Andersen, S. *Acta Chem. Scand., Ser. A, A37(3)*, 251-7 1983.
- (124) Schatz, M.; Becker, M.; Thaler, F.; Hampel, F.; Schindler, S.; Jacobson, R. R.; Tyeklar, Z.; Murthy, N. N.; Ghosh, P.; Chen, Q.; Zubieta, J.; Karlin, K. D. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 2312.
- (125) Chansou, B.; Salmon, L.; Bousseksou, A.; Tuchagues, J.-P.; Hazell, A.; Toftlund, H. *to be published*.
- (126) Carbonera, C.; Kilner, C. A.; Letard, J. F.; Halcrow, M. A. *Dalton T* 2007, 1284.
- (127) Chiou, Y. M.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 3999.
- (128) Guionneau, P.; Le Gac, F.; Kaiba, A.; Costa, J. S.; Chasseau, D.; Letard, J. F. *Chem. Commun.* 2007, 3723.
- (129) Weber, B.; Kaps, E.; Weigand, J.; Carbonera, C.; Letard, J. F.; Achterhold, K.; Parak, F. G. *Inorganic Chemistry* 2008, 47, 487.
- (130) Zang, Y.; Jang, H. G.; Chiou, Y. M.; Hendrich, M. P.; Que, L. *Inorg. Chim. Acta* 1993, 213, 41.
- (131) Blackman, A. G. *Polyhedron* 2005, 24, 1.
- (132) Grünsteudel, H.; Paulsen, H.; Winkler, H.; Trautwein, A. X.; Toftlund, H. *Hyperfine Interactions* 1999, 123, 841.
- (133) Grünsteudel, H.; Paulsen, H.; MeyerKlaucke, W.; Winkler, H.; Trautwein, A. X.; Grünsteudel, H. F.; Baron, A. Q. R.; Chumakov, A. I.; Ruffer, R.; Toftlund, H. *Hyperfine Interactions* 1998, 113, 311.

- (134) Brehm, G.; Reiher, M.; Le Guennic, B.; Leibold, M.; Schindler, S.; Heinemann, F. W.; Schneider, S. *J. Raman Spectroscopy* 2006, 37, 108.
- (135) Oshio, H.; Spiering, H.; Ksenofontov, V.; Renz, F.; Gutlich, P. *Inorganic Chemistry* 2001, 40, 1143.
- (136) Hatfield, W. E. *Theory and Application of Molecular Paramagnetism*; Wiley and Sons: New York, 1976.
- (137) XSCAnS, I. *Bruker Analytical Instruments*; 2.31 ed., 1999.



## Artikel Anhang

Hyperfine Interactions:

*“Complexes based on ethylene- and propylene-bridged-pentadentate-Fe(III)-units allow interplay between magnetic centers and multistability investigated by Mössbauer spectroscopy “*

**DOI 10.1007/s10751-006-9460-9**

The original publication is available at [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)

*“Effect of N-substitution in multinuclear complexes allows interplay between magnetic states and multistability investigated by Mössbauer spectroscopy”*

**DOI 10.1007/s10751-006-9394-2**

The original publication is available at [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)

*“3-Methyl and N-Methyl-substitution in heptanuclear complexes effects multistability investigated by Mössbauer spectroscopy“*

**DOI 10.1007/s10751-008-9798-2**

The original publication is available at [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)

*“Chemical tuning by 5-Methyl and N-Methyl-substitution in heptanuclear complexes effects multistability investigated by Mössbauer spectroscopy”*

**DOI 10.1007/s10751-008-9799-1**

The original publication is available at [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)

*“Chemical tuning of high-spin complexes based on 3- and 4-hydroxy-pentadentate-Fe(III) complex-units investigated by Mössbauer spectroscopy”*

**DOI 10.1007/s10751-006-9457-4**

The original publication is available at [www.springerlink.com](http://www.springerlink.com)

Polyhedron:

*“Heptanuclear high-spin complex compounds based on S-donors”*

**DOI 10.1016/j.poly.2006.11.049**

<http://linkinghub.elsevier.com>

*“Unprecedented multistability in dodecanuclear complex compound observed by Mössbauer spectroscopy”*

**DOI 10.1016/j.poly.2006.11.041**

<http://linkinghub.elsevier.com>