

Verknüpfung metallhaltiger
Pivalatkomplexe über polyfunktionale
organische Brückenliganden

Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz

Mara Johann

geboren in Bad Kreuznach
Mainz, 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Forschung	9
3	Motivation	19
4	Ergebnisse und Diskussion	25
4.1	0-Dimensionale Systeme	25
4.1.1	Dreikernige μ_3 -Oxo verbrückte Komplexe: $\{\text{Fe}_3\text{O}\}^{7+}$	27
4.1.2	Fünfkernige μ_3 -Oxo verbrückte Komplexe: $\{\text{Fe}_5\text{O}_2\}^{11+}$	51
4.1.3	Sechskernige μ_3 -Oxo verbrückte Komplexe: $\{\text{Fe}_6\text{O}_2\}^{14+}$	56
4.2	1-Dimensionale Systeme	76
4.2.1	$\{\{\text{Fe}_3\text{O}\}^{7+}\}_n$: Verknüpfung über sauerstoffhaltige bifunktionale Liganden	76
4.3	3-Dimensionale Systeme	82
4.3.1	$\infty\{\{\text{Ni}_2\text{OH}_2\}^{4+}\}$: Verknüpfung über stickstoffhaltige polyfunktio- nale Liganden	82
5	Zusammenfassung	87
6	Apparativer Teil	93
7	Präparativer Teil	107
7.1	Komplexsynthesen	107
7.1.1	Precursorsynthesen	107
7.1.2	Dreikernige Verbindungen	114
7.1.3	Fünfkernige Komplexe	118
7.1.4	Sechskernige Komplexe	119
7.1.5	Zwölfkernige Komplexe	120
7.1.6	Mehrdimensionale Strukturen	121

7.2	Ligandensynthesen	123
7.2.1	N,O-Donoren	123
7.2.2	N-Donoren	124
	Literaturverzeichnis	131
8	Abkürzungen	141
8.1	chemische Substanzen	141
8.2	Physikalische Größen	142
8.3	Analysemethoden	144
9	Anhang	147
9.1	Infrarotspektren	147
9.2	NMR-Spektren	162
9.3	Röntgenstrukturanalysen	165
9.4	Publikationen	177
9.5	Curriculum Vitae	179

1

Einleitung

Als IBM 1956 die erste Festplatte baute, wurde damit das Zeitalter der digitalen Datenspeicherung eingeläutet. Sie war Bestandteil einer Maschine namens RAMAC (Random Access Method of Accounting and Control).¹ Die Größe dieses Speichermediums war vergleichbar mit der eines Gefrierschranks, angetrieben wurde sie mit einem Motor. Die Festplatte war aus einem Stapel von 50 Aluminiumscheiben aufgebaut, die beidseitig mit Eisenoxid beschichtet waren und jede einen Durchmesser von 60 cm ausmachte. Die Rotationsgeschwindigkeit dieser Stapel betrug 1200 Umdrehungen pro Minute. Das Speichern und Ablesen der Informationen erfolgte durch pneumatisch betriebene Schreib-Lese-Köpfe, diese bewegten sich am Ende des Stapel auf und ab, um eine bestimmte Scheibe zu erreichen. Die Köpfe bewegten sich dann über die Scheibe, um Informationen zu speichern oder abzulesen. Das Gerät hatte eine Speicherkapazität von etwa fünf Megabyte.²

Seit den 1950ern haben sich die Prinzipien der Informationsspeicherung auf Magnetplatten nicht wesentlich verändert. Heutzutage wird immer noch mit Schreib-Lese-Köpfen gearbeitet, die sich über rotierende Oberflächen bewegen. Allerdings fand eine rasante quantitative Entwicklung statt. Die Größe der heute verwendeten Festplatten ist um ein Vielfaches geschrumpft. Im Gegensatz dazu ist die Speicherkapazität auf mittlerweile Terabyte-Niveau angestiegen (etwa 1 TB / Zoll).

Die Bits werden in Form eines Musters von magnetisierten Bereichen auf der Plat-

1. EINLEITUNG

tenoberfläche gespeichert. Dabei wird folgende Kodierung angewandt: Eine **1** wird durch einen Übergang zwischen entgegengesetzten Magnetisierungszuständen dargestellt und eine **0** durch die Abwesenheit eines solchen. Die Stellen, an der ein solcher Übergang stattfindet oder ausbleibt, werden als Bitstellen bezeichnet. In der Praxis ist diese rasante Entwicklung der ständig zunehmenden Informationsspeicherdichte von Festplatten nur durch immer kleiner werdende Bitzellen, eine engere Packung derer und Verringerung der Größe der Schreib-Lese-Köpfe möglich. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass die Köpfe sehr dicht an der Oberfläche der Platte arbeiten müssen, da ansonsten das schreibende Magnetfeld die Nachbarzellen treffen würde. Die ersten Köpfe der RAMAC-Platte arbeiteten in einem Abstand von $25\ \mu\text{m}$, auf einem Polster aus komprimierter Luft, die von außen durch Düsen zugeführt wurde. Die heutigen modernen Köpfe rotieren in einem Abstand von 10 bis 15 nm und erhalten, im Gegensatz zu den ersten Festplatten, ihren Auftrieb durch die Rotation der Scheibe. Desweiteren hat sich auch das magnetische Beschichtungsmaterial der Festplatten geändert, statt Eisenoxid wird in der heutigen Zeit auf Legierungen aus Kobalt, Platin, Chrom und Bor zurückgegriffen. Diese Beschichtung muss eben und glatt aufgetragen werden. Gängige Methoden sind hierfür das Aufdampfen im Hochvakuum oder eine galvanische Abscheidung. Die früher verwendeten Aluminiumträger wurden durch Glasträger ersetzt. Glas ist härter und leichter auf die geforderte Präzision polierbar. Zusätzlich wird die Glasoberfläche durch eine sehr dünne diamantartige Kohlenstoffschicht sowie einen öligen Film geschützt.

Weitere Meilensteine in der Entwicklung der Festplatten sind die Einführung magnetoresistiver (MR-) (1991) und giant magnetoresistiver (GMR-) Köpfe (1997).^{3,4} Die Verwendung dieser feineren Leseköpfe wurde notwendig, da bei induktiven Leseköpfen, wie sie bis Anfang der 1990er üblich waren, die induzierte Stromstärke mit der Verkleinerung der Bitzellen immer geringer wurde. Bei stetiger Vergrößerung der Speicherdichte konnten die induktiven Leseköpfe nicht mehr benutzt werden. Die sensitiveren Leseköpfe bestehen unter anderem aus einem Material, dessen elektrischer Widerstand sich durch den Einfluss eines Magnetfeldes verändert.

Der superparamagnetische Effekt stellt eine physikalische obere Grenze der möglichen Aufzeichnungsdichte dar.^{5,6} Es ist keine unendliche Verkleinerung der Bitzellen möglich, da ab einer bestimmten Größe die Energie ihres Magnetfeldes in den Größenbereich der thermischen Bewegung der Atome fällt. Somit würde dies zu spontanem Verlust der Magnetisierung und der gespeicherten Informationen führen.

Eine Möglichkeit dem Phänomen des Superparamagnetismus zu entgehen, ist, der Einsatz von Materialien mit höheren magnetischen Koerzivitäten. Diese harten Magnete bringen jeder Änderung ihrer Polung einen höheren Widerstand entgegen,

weshalb sie resistenter gegenüber thermischer Bewegung sind. Bei Einsatz dieser Materialien werden allerdings auch leistungsfähigere Schreibköpfe benötigt, die auch an Größe wieder zunehmen.

Durch Veränderung der Plattenoberfläche mit Hilfe der Aufbringung ferromagnetischer Legierungsschichten, die durch einen dünnen Rutheniumfilm (drei Atomlagen) voneinander getrennt sind, kann das Phänomen des Superparamagnetismus umgangen werden. In jeder Bitzelle sind die Bereiche ober- und unterhalb der Rutheniumschicht entgegengesetzt magnetisiert (antiferromagnetische Wechselwirkung). Somit stabilisieren sie sich gegenseitig und können der spontanen Entmagnetisierung besser entgegenwirken.

Heute im Jahr 2011 gibt es bereits Festplatten im einstelligen Terabyte-Bereich. Es ist vorauszusagen, dass der technische Fortschritt in den nächsten 10 bis 15 Jahren gigantische Speicherkapazitäten im dreistelligen Terabyte-Bereich hervorbringen wird. Mit den heutzutage möglichen Methoden wird es jedoch schwierig sein das momentan exponentielle Wachstum der Informationsspeicherdichte über die nächsten Jahrzehnte fortzuführen (siehe Abbildung 1.1).

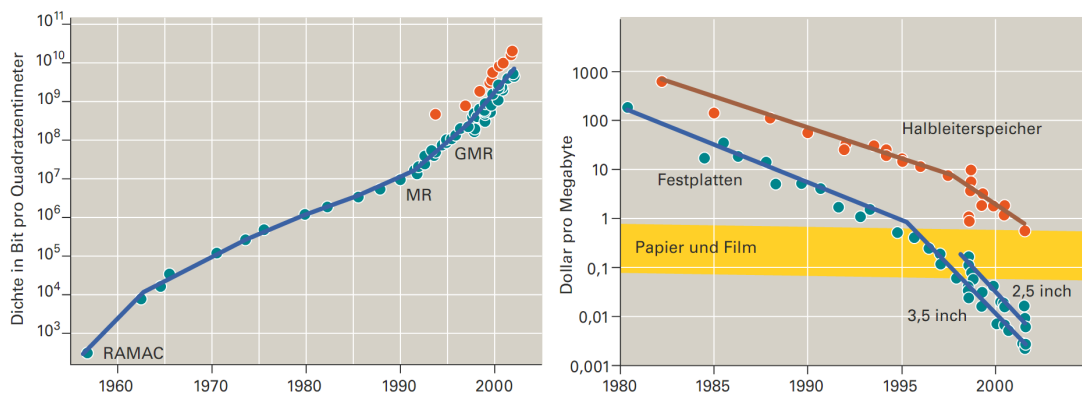


Abbildung 1.1: links: Das Wachstum der Speicherdichte; rechts: Preisverfall des Megabytes⁷

Der Preisverfall der Speichermedien über die letzten Jahrzehnte ist in Abbildung 1.1 dargestellt, es ist deutlich zu erkennen, dass mit der enormen Steigerung der Speicherdichte ein ebenso rasanter Verfall der Preise verbunden war. Im RAMAC kostete ein Megabyte noch etwa 10000 Dollar, in den 1980ern betrug der Preis gut 100 Dollar und fiel in den 1990ern auf ca. einen Dollar. Mittlerweile ist der Gigabytepreis bei einigen wenigen Cent angekommen und es ist möglich Terabytefestplatten günstig zu erwerben.

1. EINLEITUNG

Qubits

Bits sind idealisierte Objekte, die aus den Prinzipien der klassischen Physik abstrahiert wurden. Wie im obigen Abschnitt erwähnt, können Bits durch magnetische Gebiete auf Bändern oder Scheiben repräsentiert werden, ebenso durch Spannungen in Stromkreisen oder durch geschriebene Zeichen auf Papier. Diese Zustände funktionieren dabei völlig unabhängig davon, wie sie im Detail realisiert sind. Quantenbits (Qubits) sind, wie Bits auch, idealisierte Quantenobjekte. Die Eigenschaften eines Qubits sind ebenfalls unabhängig von seiner speziellen physikalischen Repräsentation. Beispielsweise können sie als Spin eines Atomkerns oder Polarisation eines Lichtquants realisiert werden.⁸ Das Qubit wird durch seinen Quantenzustand beschrieben, es kann zwei verschiedene Zustände annehmen. Es kommt allerdings, im Gegensatz zu den klassischen Bits, zu Überlagerungen dieser Zustände (Superposition).⁹

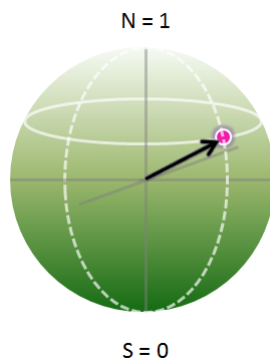


Abbildung 1.2: Ein Qubit dargestellt als Kugel mit einem Nord- (1) und Südpol (0)

Anschaulich gesprochen entsprechen die Zustände der Qubits Punkten auf einer Kugelfläche mit **1** und **0** als Nord- und Südpol, wie in Abbildung 1.2 dargestellt. Ein Qubit enthält scheinbar unendlich viel Information (Quanteninformationen). Seine Koordinaten können eine unendliche Folge von Ziffern kodieren. Diese Information ist nur durch eine direkte Messung bestimmbar, allerdings kann nach den Gesetzen der Quantenmechanik das Messergebnis immer nur ein gewöhnliches Bit sein (**0** oder **1**). Die Wahrscheinlichkeit jedes Resultats hängt jedoch von der geographischen Lage des Qubits ab.

Bei der Interaktion mehrerer Qubits kommt es zu einer Verschränkung ihrer verschiedenen Zustände. Die Eigenschaften dieser verschränkten Zustände lassen sich nicht mit den Regeln der klassischen Physik erklären. Die einzelnen Qubits einer Quantenverschränkung besitzen keine individuellen Zustände mehr, nur die Gruppe als Ganze weist einen wohl definierten Zustand auf. Die Messung einer Quantenverschränkung liefert somit gleichzeitig Informationen über den bzw. die Partner. Dieses Phänomen scheint über beliebige Entfernungen hinweg zu existieren, es gibt keine Abstandsab-

hängigkeit.

Konventionelle Computer arbeiten mit Bits, Quantencomputer arbeiten mit Qubits. Durch die mögliche Verschränkung der Qubits sind Quantencomputer in der Lage schneller zu rechnen als jeder klassische Computer. In den folgenden Absätzen wird kurz die Funktionsweise beziehungsweise die Realisierung von Quantencomputern sowie eine weitere Alternative zu den bisher klassischen PCs, der Biocomputer, vorgestellt.

Quantencomputer

Die Funktionsweise eines Quantencomputer beruht auf den Gesetzen der Quantenmechanik. Im Gegensatz zum herkömmlichen PC arbeitet der Quantencomputer nicht auf der Basis der klassischen Physik/Informatik, sondern bedient sich der quantenmechanischen Zustände. Von besonderer Bedeutung sind hier das Superpositionsprinzip (quantenmechanische Kohärenz) und die Quantenverschränkung. Unter Ausnutzung dieser Effekte sollte es möglich sein bestimmte Rechenvorgänge wesentlich effektiver und schneller abzuwickeln als das bisher mit herkömmlichen Rechnern der Fall ist. Mögliche Anwendungen sind die Suche in extrem großen Datenbanken und die Produktzerlegung extrem langer Zahlen. Das sind Vorgänge, die für die Datenverschlüsselung (bzw. Datenentschlüsselung) von essentiellen Nutzen sind.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten Quantencomputer zu realisieren. Es wurden bereits Experimente durchgeführt, die sich mit dem Aufbau von Quantencomputern beschäftigen. Bis heute wird die maximale Quantenverschränkung in vierteiligen Systemen ($N > 2$) mittels Photonen^{10,11} und Ionenfallen^{12,13} erreicht.

Zudem wurden in den letzten Jahren molekulare Nanomagnete als mögliche Kandidaten für die Kodierung von Qubits und deren Bedienung in den interdisziplinären Fokus der Materialwissenschaftler gerückt.¹⁴ Die Möglichkeit schwach wechselwirkende Untereinheiten zu verknüpfen ist eine Bedingung für die Realisierung von Quanten Informations Prozessen (QIP) und die Erzeugung steuerbarer Quantenverschränkungen. Der Vorteil solcher Systeme im Vergleich zu einfachen paramagnetischen Molekülen ist, dass diese relativ großen Spin Cluster, mit einem Spingrundzustand von $S_T = 1/2$, besser adressiert werden können. Es gibt viele Möglichkeiten und Variationen die Cluster zu funktionalisieren. Der bedeutendste Faktor ist aber, dass die Cluster zusätzlich noch angeregte Spin Zustände besitzen, die zusätzliche Freiheitsgrade liefern, die für QIP ausgenutzt werden können.¹⁵

Die Forschung der nächsten Jahre wird sich darauf konzentrieren die Spinzustände der einzelnen Moleküleinheiten zu adressieren und zu verarbeiten. Diese Vorhaben können im Gebiet der molekularen Spintronics verwirklicht werden. Das Feld der

1. EINLEITUNG

molekularen Spintronics kombiniert die Teilgebiete der Spintronics, der molekularen Elektronik und der Quantencomputer. Experimente um Spins zu beeinflussen und zu manipulieren können beispielsweise durch die Niedrigtemperatur Rastertunnelmikroskopie (STM) erreicht werden. Die Spitze (Tip), auf der eine Spannung angelegt ist, beeinflusst dabei die Spins der einzelnen Moleküle. Zudem gibt es mittlerweile Bauelemente auf molekularer Ebene, wie molekulare Spintransistoren oder Kohlenstoff-Nanoröhren, die die Spinzustände auslesen und verändern können um grundlegende Quantenoperationen mit maximal verschränkten Zuständen durchzuführen.¹⁶

Biocomputer

Eine weitere Alternative zum „konventionellen“ Computer stellt der Biocomputer dar. Ende der 1950er Jahre äußerte der Physiker Richard Feynman als erster die Idee einen submikroskopischen Rechner zu konstruieren.¹⁷ Erst 1994 gelang es Leonard M. Adleman im Labor ein komplexes Problem mit Hilfe eines biologischen Systems zu berechnen.^{18,19} Als Biocomputer werden Computer bezeichnet, die zum Speichern und Verarbeiten von Informationen Desoxyribonukleinsäure (DNA) oder Ribonukleinsäure (RNA) verwenden. Das Reagenzglas wird dabei als Computer angesehen, in dem zahlreiche parallel arbeitende Prozessoren (DNA-Fragmente) vorhanden sind und in diesen DNA-Molekülen sind Informationen kodiert. Durch gezielte Manipulation der DNA-Fragmente könnte es möglich sein Probleme zu lösen, zu denen „konventionelle“ Computer nicht in der Lage sind. Beispiele hierfür sind die Kryptoanalyse, wobei moderne Verschlüsselungen dekodiert werden. Durch die parallele Arbeitsweise einer Vielzahl an Prozessoren im Biocomputer könnte der Zeitaufwand für diese aufwendigen Prozesse drastisch reduziert werden. Die seither bekannt gewordenen biomolekularen Rechenverfahren erfordern immer ein Eingreifen von außen. Die prominentesten Beispiele der ersten Generation sind das Sticker- und das Splicing-Modell^{20,21}: Beide Modelle sind berechnungsvollständig und -universell.^{22,23} 2005 gelang es israelischen Forschern²⁴ einen neuen DNA-Rechner zu entwickeln, der etwa einen Million Rechenschritte gleichzeitig schafft. Das System arbeitet vollständig autonom und ist somit mehr als 1000mal schneller als die bisher entwickelten Biocomputer. Die Rechenprozesse erfolgen dadurch, dass DNA-manipulierende Enzyme kleinere DNA-Moleküle modulieren, die durch spontane Selbstassemblierung entstanden sind. Im Detail spaltet ein Enzym DNA-Moleküle an genau definierten Bausteinabfolgen, und das andere fügt zwei zueinander passende Erbgutfragmente zusammen.

Die Forschung ist mittlerweile so weit fortgeschritten, dass die Eingabe-DNA-Stücke an einen goldbeschichteten Chip gekoppelt sind. Es ermöglicht eine genauere Steuerbarkeit der Rechenvorgänge, da dieser Chip bei jedem Schritt nur mit den gerade

benötigten Molekülen in Kontakt gebracht wird.²⁴

Von den Modellen ausgehend wurde eine Vielzahl von DNA-Algorithmen zur Lösung von NP-harten Problemen vorgeschlagen. Die DNA-Algorithmen sind jedoch bisher noch nicht effizienter als In-silico-Algorithmen, begründet durch die Komplexität und Fehleranfälligkeit der verwendeten biotechnologischen Operationen.

2

Stand der Forschung

Das Forschungsfeld des molekularen Magnetismus beschäftigt sich mit dem Verständnis magnetischer Eigenschaften von Molekülen, die aus magnetischen Zentren in Form von Übergangsmetallionen oder organischen Radikalen aufgebaut sind.^{25,26} Der molekulare Magnetismus zeigt neben dem Verständnis des Einzelionenmagnetismus noch weit mehr Interesse daran, die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen zwischen magnetischen Zentren zu untersuchen. Die Synthese und Charakterisierung molekularer Magnete ist seit Anfang der 1990er weit fortgeschritten. Durch die vielen Möglichkeiten der präparativen Synthesechemie sowie kinetischer Stellschrauben ist die große Vielzahl an neu entdeckten Molekülen zu erklären, die in ganz unterschiedlichen Bereichen, wie Speichermedien, Sensoren und Quantencomputern Anwendungspotential finden.

Die Verbindung $[\text{Cp}^*_2\text{Fe}]^+[\text{TCNE}]^-$ zeigt eine weitreichende ferromagnetische Ordnung mit einer Curie-Temperatur T_C von 4.8 K.^{27,28} Diese quasi-3-dimensionale Ordnung molekularer Bausteine, brachte Ende der 1980er die Synthesechemiker dazu eine Vielzahl weiterer quasi-höherdimensionaler (1D, 2D und 3D) Verbindungen zu synthetisieren. Es gelang Substanzen herzustellen, die Curie-Temperaturen im Raumtemperaturbereich besitzen. Prominenteste Beispiele sind $\text{V}(\text{TCNE})_2 \cdot \gamma(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ und Derivate des Berliner Blaus $\text{KV}^{\text{II}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$, $\text{V}_{0.42}\text{V}_{0.58}^{\text{III}}[\text{Cr}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{0.68} \cdot 2.8 \text{H}_2\text{O}$.²⁹⁻³² Die Klasse der Hexacyanometallate $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-}$ ist sehr interessant hinsichtlich des

2. STAND DER FORSCHUNG

Designs neuer magnetischer Materialien. Die hohe Symmetrie der M-CN-M'-Wechselwirkungspfade erlaubt mittels Anwendung der Goodenough-Kanamori-Anderson-Regeln (GKA)³³⁻³⁵ eine Vorhersage über die Natur der Austauschwechselwirkung.³⁶⁻³⁸ Eine weitere Verbindungsklasse im Forschungsfeld der molekularen Magnete stellen die Einzelmolekülmagnete (Single Molecule Magnets = SMMs) dar.

SMMs

$[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]^{39}$ (Mn_{12}OAc), siehe Abbildung 2.1 oben links, ist der erste publizierte SMM. SMMs besitzen einen hohen Spingrundzustand (S) sowie eine starke negative magnetische Anisotropie (D) entlang der „Easy“-Achse. Die Moleküle zeigen Hysterese-Effekte rein molekularen Ursprungs und ein Quantentunneln der Magnetisierung.^{40,41} Das Quantentunneln, das zu schnellerer Relaxation der Magnetisierung führt, kann minimiert werden, indem die Rhombizität (E/D) verringert wird. Je kleiner das Verhältnis, desto unwahrscheinlicher wird ein Quantentunneln der Magnetisierung. Folglich liegen Systeme vor, die sich zwischen der klassischen makroskopischen Welt und der quantenmechanischen mikroskopischen Welt befinden.⁴²

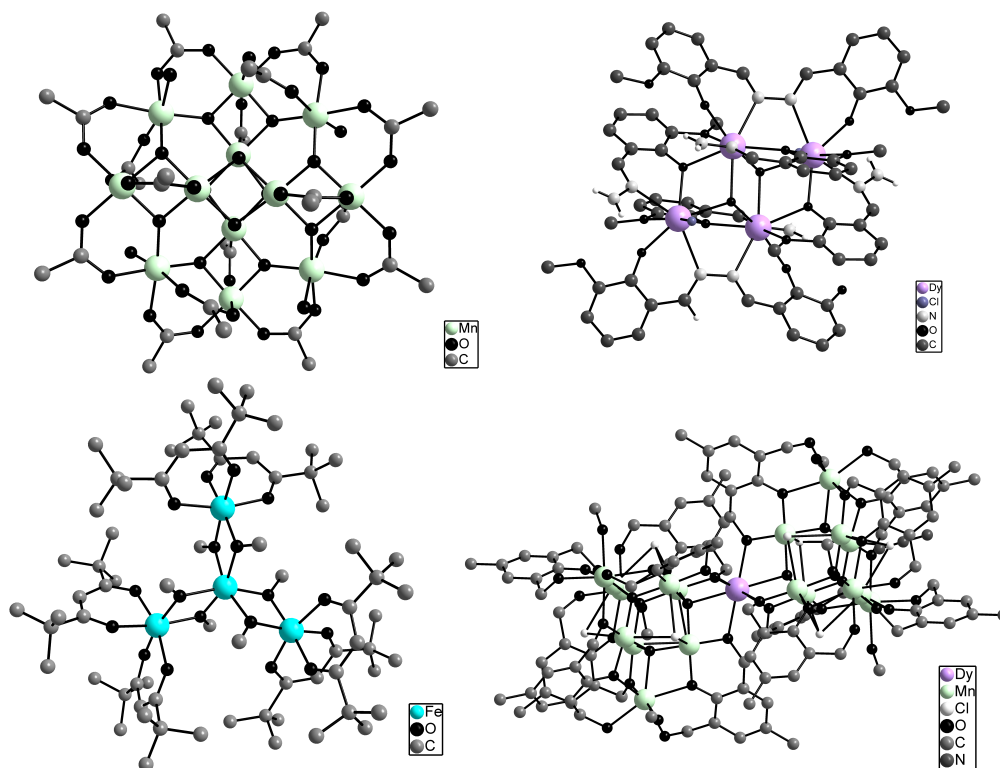


Abbildung 2.1: links oben: Ausschnitte aus den Molekülstrukturen der SMMs Mn_{12}OAc ⁴³; links unten: Fe_4 ⁴⁴
rechts oben: Dy_4 ⁴⁵; rechts unten Mn_{18}Dy ⁴⁶

Hauptziel der momentanen Forschung ist eine Erhöhung der Anisotropiebarriere durch Erhöhung des Spingrundzustands S, was nur sinnvoll ist, wenn auch eine magneti-

sche Anisotropie im Molekül vorliegt. Zu den wichtigsten SMMs, die in letzten zwei Jahrzehnten synthetisiert wurden, gehören neben manganhaltigen Clustern wie $\text{Mn}_{12}\text{-OAc}$, $[\text{Mn}_6^{\text{III}}\text{O}_2(\text{Et-sao})_6(\text{O}_2\text{CPh}(\text{Me})_2)_2(\text{EtOH})_6]$ (Mn_6 Et-sao)⁴⁷, $[\text{Mn}_{12}^{\text{III}}\text{Mn}_6^{\text{II}}\text{Dy}^{\text{III}}(\mu_4\text{-O})_8(\mu_3\text{-Cl})_{6.5}(\mu_3\text{-N}_3)_{1.5}(\text{HL})_{12}(\text{MeOH})_6]\text{Cl}_3$ (Mn_{18}Dy)^{46,48} auch eisenhaltige Verbindungen wie $[\text{Fe}_4(\text{OCH}_3)_6(\text{dpm})_6]$ (Fe_4)⁴² und $[\text{Fe}_8(\text{tacn})_6\text{O}_2(\text{OH})_{12}]$ (Fe_8tacn).⁴²

Dabei zeigt Mn_{18}Dy , den bisher höchsten Spindgrundzustand von $S = 83/2$. Der Cluster ist aus zwei Mn_9^{III} -Einheiten aufgebaut, die über ein Dysprosium^{II}-Ion verbunden werden. Das Dy^{II} wurde in diese Verbindung eingeführt, um dem Komplex eine höhere magnetische Anisotropie zu verleihen. Vergleicht man Mn_{18}Dy mit dem isostrukturellen Mn_{19} -Komplex, der ebenfalls aus zwei Mn_9^{III} -Einheiten besteht, die aber durch ein Mn^{II} verbunden werden, zeigt sich dort kein SMM-Verhalten.⁴⁹

Der Cluster mit der höchsten Anisotropiebarriere (U^{eff}) ist ein Dysprosium-4-Kern. $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bmh})_2(\text{msh})_4\text{Cl}_2]$ besitzt eine zentrale Dicubandefektstruktur und zeigt Hystereseverhalten bei 7 K sowie eine Rekordanisotropiebarriere U^{eff} von 170 K.⁴⁵

$[\text{Mn}_{84}\text{O}_{72}(\text{O}_2\text{CMe})_{78}(\text{OMe})_{24}(\text{MeOH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{42}(\text{OH})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CHCl}_3$ (Mn_{84})⁵⁰ ist der größte synthetisierte SMM, der je publiziert wurde. Alle Manganionen sind in der Oxidationsstufe +III, damit ergibt sich ein Spingrundzustand von $S = 6$. Das ringförmige Molekül hat einen Durchmesser von etwa 4.2 nm und eine Höhe von etwa 1.2 nm. Der leere Innenraum des Rings misst einen Durchmesser von etwa 1.9 nm.

Durch Entdeckung der Mn_4 -Cuban Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Mn}_3^{\text{III}}\text{Mn}^{\text{IV}}(\mu_3\text{-O})_3(\mu_3\text{-X})]^{6+}$ ($X = \text{Cl}, \text{F}, \text{N}_3, \text{NCO}, \text{O}_2\text{CMe}$) wurde deutlich, dass zur Verbesserung der SMM Eigenschaften nicht nur S und/oder D möglichst groß sein müssen, sondern E auch einen geringen Betrag haben muss. Dieser Faktor ist extrem bedeutend, um die Wahrscheinlichkeit des Quantentunnelns der Magnetisierung gering zu halten.⁵¹ Diese Erkenntnis konnte erhalten werden, indem die übliche C_{3v} -Symmetrie der Mn_4 -Cubane durch elektrochemische Synthese auf C_S reduziert wurde. Im Vergleich zu seinen höhersymmetrischen Analogons zeigte dieser Komplex trotz eines höheren D -Werts eine schnellere Relaxation der Magnetisierung, was durch die höhere Rhombizität (E/D) zu Stande kommt.

Die langsame Relaxation der Magnetisierung, die die Moleküle momentan nur bei sehr niedrigen Temperaturen aufweisen, ist Grundvoraussetzung solche Verbindungen in Zukunft als Datenspeicher und als Bauteile für Quantencomputer zu verwenden.^{52,53} Nach aktuellem Stand der Forschung wird es sehr schwierig werden Verbindungen zu erzeugen, die Einzelmolekülmagnetismus bei Raumtemperatur zeigen.

Hoffnungsvoller wird momentan das Forschungsgebiet der Single Chain Magnets (SCMs) betrachtet. SCMs sind aus magnetisch isolierten Ketten aufgebaut, die jeweils einzeln magnetisiert werden können. Durch die Kombination einer großen uni-

2. STAND DER FORSCHUNG

axialen Anisotropie und hoher magnetischer Wechselwirkung zwischen den magnetischen Einheiten der Kette kann das gesamte Material in einen paramagnetischen Zustand versetzt werden und diese Magnetisierung auch beibehalten. Daraus resultieren lange Relaxationszeiten der Magnetisierung, wenn bisher auch nur bei tiefen Temperaturen. Im Folgenden wird am Beispiel des ersten publizierten SCMs, $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})\}_n$ ⁵⁴, die besonderen magnetischen Eigenschaften der hoffnungsvollen Systeme näher beschrieben. Auf weitere Verbindungsklassen die zu den SCMs zählen wird im weiteren Verlauf des Kapitels nur kurz eingegangen.

Single Chain Magnets

Der erste SCM, eine ferrimagnetische Kette, wurde 1991 von Caneschi et al. hergestellt: $\{\text{Co}^{\text{II}}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})\}_n$ ⁵⁴. Die helikale Kette ist aus alternierenden Einheiten von $\text{Co}(\text{hfac})_2$ und NITPhOMe aufgebaut. Die Co^{II} -Ionen sind oktaedrisch koordiniert und zeigen einen effektiven Spin von $S=1/2$ mit einem anisotropen g -Wert.

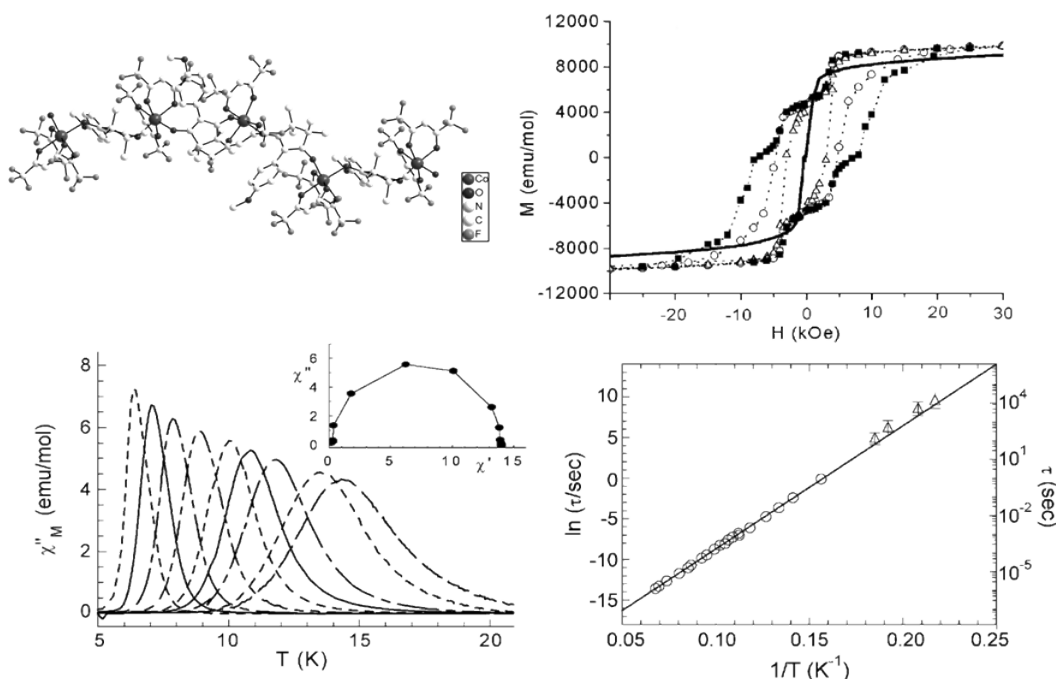


Abbildung 2.2: links oben: Darstellung der Kettenstruktur von $\{\text{Co}(\text{hfac})_2(\text{NITPhOMe})\}_n$ ⁵⁴; links unten: Temperaturabhängigkeit der AC Suszeptibilität
rechts oben: Hysterese bei variablem Feld; rechts unten: Relaxationszeit⁵⁵

Die Ketten verhalten sich wie 1D Ferrimagnete, da sich die magnetischen Momente des Co^{II} und des Radikals ($S=1/2$, g -Wert=2.0) nicht kompensieren. Die Kopplung zwischen dem NIT-Radikal und $\text{Co}(\text{II})$ wurde mit Hilfe verschiedener Modelle bestimmt und beträgt -62.6 cm^{-1} .⁵⁴⁻⁵⁶ Bei niedrigen Temperaturen tritt eine langsame Rela-

xation der Magnetisierung auf, wie in Abbildung 2.2 an der Hystereseschleife (oben rechts) sowie den AC Messungen (unten links)⁵⁵ erkennbar ist. Die charakteristische Relaxationszeit wurde mittels verschiedenster Techniken untersucht: AC Suszeptibilitätsmessungen,^{54,55} mikro-SQUIDmagnetometrie,⁵⁷ ¹H-Kernresonanzspektroskopie (NMR)^{58,59} sowie über Muonspinrotation (μ SR)⁵⁹ und beträgt $\Delta\tau = 153 \pm 2$ K sowie $\tau_0 = 3 \pm 2 \times 10^{-11}$ s.^{54,55}

Neben der hier näher vorgestellten ferrimagnetischen Kette gibt es in der Literatur auch Beispiele für ferromagnetische SCMs, wie die 2002 synthetisierte Verbindung $\{[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$. Sie ist aus $S = 3$ Einheiten aufgebaut, wobei die Metallionen ($\text{Mn}^{\text{III}} \dots \text{Ni}^{\text{II}} \dots \text{Mn}^{\text{III}}$) in den dreikernigen Einheiten antiferromagnetisch koppeln ($J/k_B = -21$ K; -14.6 cm^{-1}) und zwischen den Trimeren eine schwache ferromagnetische Kopplung ($J'/k_B = +0.7$ K; 0.5 cm^{-1}) besteht.^{60–63}

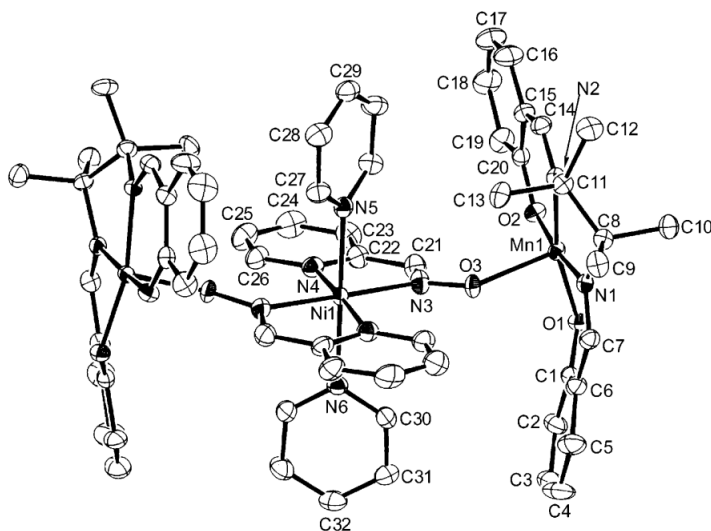


Abbildung 2.3: Darstellung der kationischen Dreikerneinheit von $[\text{Mn}_2(\text{saltmen})_2\text{Ni}(\text{pao})_2(\text{py})_2]^{2+63}$

Seltenerd-Ionen sind gut geeignete anisotrope Quellen um SCM's aufzubauen. Die Gruppe um Gatteschi veröffentlichte eine 1D Dysprosium-Nitronyl-Nitroxid Verbindung: $[\text{Dy}(\text{hfac})_3\text{NITet}]$, die in Abbildung 2.4 dargestellt ist.⁶⁴ Die Dy^{III} -Ionen sind achtfach koordiniert, dreimal von je zwei hfac-Sauerstoffen und jeweils einem Sauerstoff aus zwei Radikaleinheiten. Die Radikaleinheiten sind isotrop magnetische Zentren mit einem Spin von $S = 1/2$. Das Dy^{III} ist ein ${}^6\text{H}_{15/2}$ Ion und bei niedrigen Temperaturen ein magnetisch anisotropes Zentrum mit einem Spin von $S = 1/2$.⁶⁵ Die Verbindung zeigt bei 4.3 K einen Übergang zu einer dreidimensionalen magnetischen Ordnung. Dieser Übergang wird durch Wechselwirkungen zwischen den Ketten hervorgerufen. Durch Einsatz sterisch anspruchsvollerer NIT-Radikale, wie NITPhOPh, wird der Abstand zwischen den einzelnen Ketten größer und somit die Wahrchein-

2. STAND DER FORSCHUNG

lichkeit einer 3D magnetischen Ordnung verringert, was zur Folge hat, dass echtes SCM-Verhalten begünstigt wird.

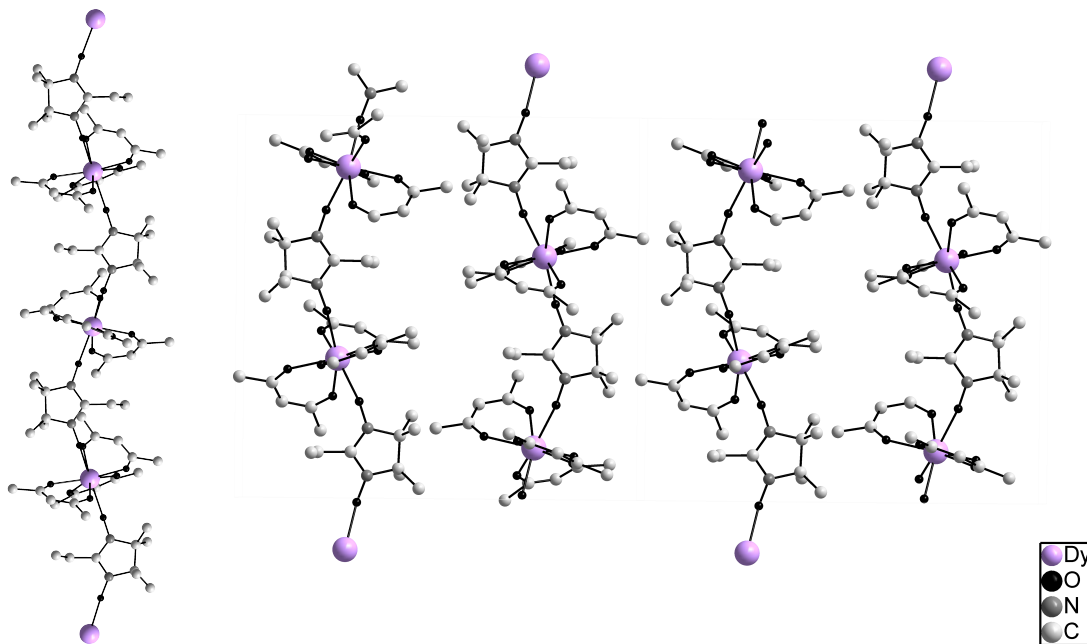


Abbildung 2.4: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{[Dy(hfac)_3NITet]\}_n$,⁶⁵
links: einzelne Kette
rechts: Packung in der Einheitszelle; aus Übersichtsgründen werden Wasserstoffatome und Fluoride nicht dargestellt

Eine weitere Verbindungsklasse sind die verkanteten antiferromagnetischen (afm) Ketten. 2005 gelang es Mao und Dunbar et al. eine afm gekoppelte Co^{II} Kette zu synthetisieren die SCM Verhalten zeigt.⁶⁶

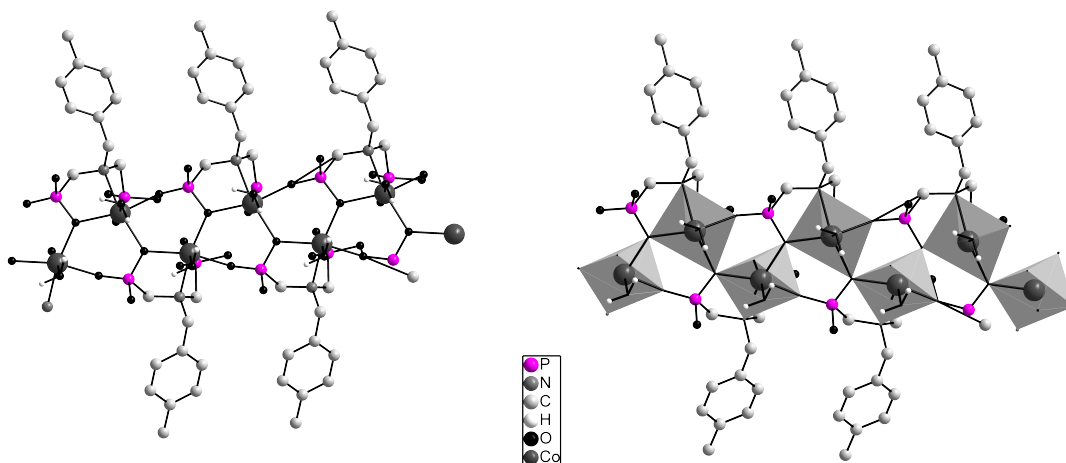


Abbildung 2.5: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[Co(H_2L)(H_2O)]$
links: einzelne Kette
rechts: Polyederdarstellung; aus Übersichtsgründen werden Wasserstoffatome nicht dargestellt

Die hydrothermale Reaktion von Co(II)-Acetat mit 4-Me-C₆H₄-CH₂-N(CH₂PO₃H₂)₂ (H₄L) führt in wässriger Tetramethylammoniumchlorid-Lösung zu einer 1D Cobalt(II)-diphosphonatverbindung, {[Co(H₂L)(H₂O)]}_n, die in Abbildung 2.5 dargestellt ist. Die Co(II)-Ionen sind pseudo-oktaedrisch von einem Wassermolekül, einem Stickstoff und vier Sauerstoffen der Phosphonatgruppen koordiniert. Die Cobalt(II)-Oktaeder sind in einer Art Zick-Zack Muster arrangiert, da sie über die Sauerstoffatome der Phosphonate eckenverknüpft sind. In der Kette herrschen nur afm Wechselwirkungen, durch die verkanteten Spins resultiert jedoch ein Restmoment (Ising Verhalten). Die Kopplung zwischen den Co(II)-Ionen beträgt $J/k_B = -15.1 \text{ K}$ (-10.5 cm^{-1}) und wurde mit Hilfe des Ising-Ketten-Modells simuliert.⁶⁷ Frequenz- und temperaturabhängige Messungen der AC Suszeptibilität zeigen, dass die Verbindung eine langsame Relaxation der Magnetisierung aufweist. Die Relaxationszeit wurde berechnet und folgt dem Arrhenius Gesetz mit $\Delta\tau/k_B$ 27-29 K und $\tau_0 = 8.4\text{-}34 \times 10^{-10} \text{ s}$.

Es gibt eine Vielzahl weiterer supramolekularer Strukturen, die kein SCM Verhalten zeigen, aber trotzdem von großem Interesse im Forschungsfeld des molekularen Magnetismus sind. Einige Beispiele werden im nächsten Abschnitt näher vorgestellt.

Molekulare Nanomagnete mit einem Spingrundzustand von $S=1/2$

Die antiferromagnetischen Cr₇Ni Verbindungen, die sich bei tiefen Temperaturen wie ein $S=1/2$ System verhalten, zeigen lange Dekohärenzzeiten. Der Gruppe um Winpenny ist es gelungen, diese Ringe zu verknüpfen und je nach Wahl des chemischen Linkers, sogar die Kopplung zwischen den Ringsystemen zu beeinflussen.⁶⁸

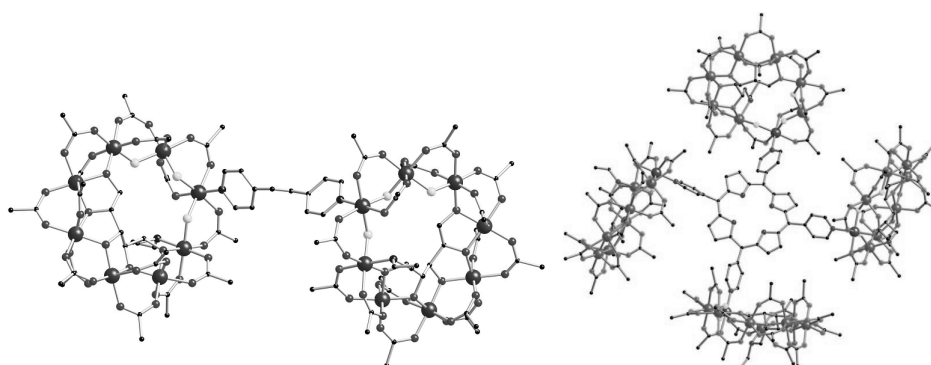


Abbildung 2.6: Darstellung der Kristallstruktur verknüpfter Cr₇Ni-Ringe
links: Dimer
rechts: Tetramer⁶⁸

Diese Systeme werden als geeignete Kandidaten für die Kodierung und die Manipulation von Qubits gehandelt.^{69,70} Ziel ist es eine schwache Verschränkung der Quantensysteme zu erreichen, dass diese nicht mehr individuell beschrieben werden können.

2. STAND DER FORSCHUNG

Diese kontrollierte Erschaffung von Verschränkung ist die Grundvoraussetzung für die Umsetzung von Quanten Informations Prozessen (QIP). Die verknüpften Cr_7Ni Ringe zeigen in den Ringeinheiten das gleiche magnetische Verhalten wie in einem isolierten Cr_7Ni Ring. Durch den Linker wird eine schwache magnetische Wechselwirkung zwischen den Ringen erzeugt, welche die Entartung der niedrig liegenden Energiezustände aufhebt. In Abbildung 2.7 ist zum einen eine Verbindung dargestellt, die aus zwei Cr_7Ni -Ringern aufgebaut ist, welche durch ein Cu(II) -Zentrum verknüpft sind. Diese Verbindung kann als Drei-Qubit System betrachtet werden.^{68,71} Zum anderen ist eine Verbindung abgebildet, bei der der Linker aus einem dimetallischen Cu(II) -System besteht, der Gesamtkomplex entspricht einem Zwei-Qubit System. Durch den Linker kann die Kopplung zwischen den Ringen beeinflusst werden.

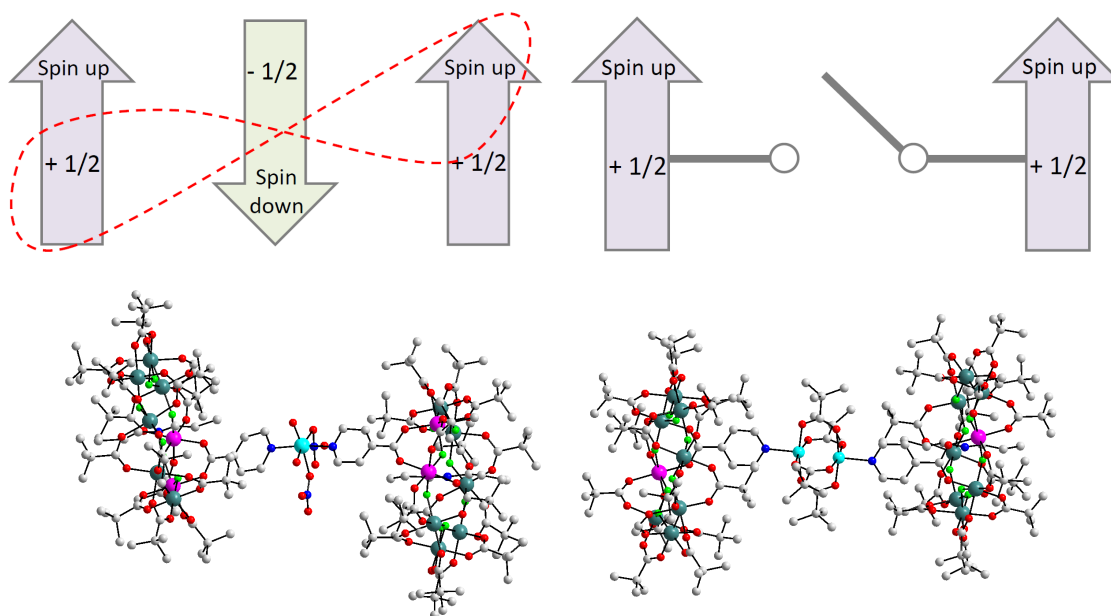


Abbildung 2.7: Darstellung der Kristallstrukturen von Cr_7Ni -Linker- Cr_7Ni Molekülen.^{68,69,71}

links: Linker = Cu(II) -Zentrum

rechts: Linker = Dimetallisches Cu(II) -Zentrum

Eine weitere interessante Verbindungskategorie sind 1D Kettenverbindungen, mit Spingrundzustand $S=1/2$, die ausgehend von dreikernigen μ_3 -oxo-verbrückten Einheiten, $\{\text{M}_3^{\text{III}}\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_3\}^+$, durch organische Brückenliganden verknüpft werden. Bis heute sind diese nur selten in der Literatur erwähnt.⁷²⁻⁷⁴ Die Systeme können mittels „Bottom-Up“-Ansatz rational synthetisiert werden und gelten wegen ihrer magnetischen Eigenschaften auch als potentielle Kandidaten für die Qubitkodierung. Jede dreikernige Einheit kann als $S=1/2$ -Cluster betrachtet werden, diese treten über den organischen Brückenliganden in schwache Wechselwirkungen, so dass eine Kom-

munikation zwischen den Einheiten möglich ist. In Abbildung 2.8 sind zwei Vertreter der 1D Systeme, die durch Verknüpfung dreikerniger Einheiten mittels organischer Brückenliganden synthetisiert wurden, dargestellt:

$[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_6(\text{H}_2\text{O})(\mu\text{-1,5-dca})]_n$ und $[\text{Cu}_3\text{OH}(\text{pz})_3(\text{py})(\text{bipy})_2]_n$.^{72,75}

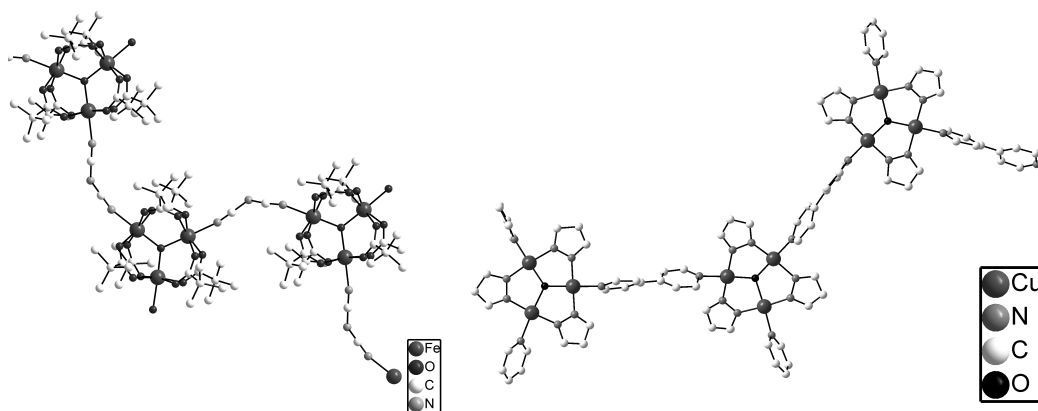


Abbildung 2.8: Darstellung der Kristallstrukturen einer $\{\text{Fe}_3(\mu_3\text{-oxo})\}^{7+}$ -Kette⁷² und einer $\{\text{Cu}_3(\mu_3\text{-hydroxo})\}^{5+}$ -Kette⁷⁵

Eine Vielfalt an Variationsmöglichkeiten kann durch die Wahl der dreikernigen 3d-Übergangsmetallkomplexe und die unterschiedlichsten organischen Linkermoleküle geschaffen werden. Im nächsten Kapitel werden diese Aspekte als Motivation der hier vorliegenden Arbeit näher vorgestellt.

2. STAND DER FORSCHUNG

3

Motivation

Aus den bisherigen Forschungsergebnissen, die in Kapitel 2: Stand der Forschung zusammengetragen sind, geht hervor, dass von 1D Systemen besondere magnetische Eigenschaften erwartet werden können. Sie können die Eigenschaften einzelner Moleküle (SMMs) hinsichtlich der langsamen Relaxation der Magnetisierung durch eine höhere uni-axiale Anisotropie übertreffen. Diese Verbindungen besitzen das Potential Hystereseverhalten rein molekularen Ursprungs bei höheren Temperaturen zu zeigen als die bisher synthetisierte Vielfalt der SMMs.⁷⁶ Dennoch sind bis heute nur wenige Synthesestrategien bekannt, die gezielt zu 1D Systemen mit den gewünschten magnetischen Eigenschaften führen. Die Co(II)-Diphosphonatverbindung, $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{H}_2\text{O})]\}_n$, zeigt, dass bereits einzelne 3d-Übergangsmetallionen, die über spezielle Liganden verbrückt sind, zum gewünschten Ziel, einer verkanteten afm Kette, führen.⁶⁶ Noch weitaus beeindruckender ist die Verknüpfung bereits vorgeformter Moleküle, deren magnetischen Eigenschaften erhalten bleiben. Exemplarisch wird das anhand des molekularen Nanomagnetten Cr_7Ni gezeigt. Die afm Ringe, die einen gut isolierten Spingrundzustand von $S=1/2$ aufweisen, werden als potentielle Kandidaten für Qubits diskutiert.⁶⁹

3. MOTIVATION

Ziel dieser Arbeit ist es mit Hilfe des vielversprechenden „Bottom-Up“ Ansatzes, 3d-Übergangsmetallkomplexe mit den allgemeinen Formeln $[M_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{OOC-R})_6(\text{L})_3]^+$ (M = Mangan, Eisen; R = Me und ^tBu) und $[M_2^{\text{II}}(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{OOC-R})_4(\text{HOOC-R})_4]$ (M = Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink; R = ^tBu) mittels polyfunktionaler Liganden zu verknüpfen. Aufgrund der besonderen Stabilität, Substitutionseigenschaften und konkurrierenden Wechselwirkungen, insbesondere Spinfrustrationsphänomenen, bilden die drei- und zweikernigen Struktur motive die Grundlage auf der diese Arbeit beruht. Im Folgenden werden diese am Beispiel der dreikernigen Einheit näher erläutert.

Die hier verwendeten Metallkomplexe enthalten das überaus interessante Strukturmotiv $\{\text{Fe}_3\text{O}\}^{7+}$,⁷⁷ in dem der zentrale μ_3 -koordinierte Sauerstoff auf Wechselwirkung der Metallionen vermittelt. Des Weiteren wird durch den dreieckigen Aufbau des Komplexes ein Spingrundzustand $S \neq 0$ beobachtet. Zwei Spins (S1 und S2) richten sich antiparallel zueinander aus und der dritte Spin (S3) ist nicht gleichzeitig dazu in der Lage sich zu S1 und S2 antiparallel auszurichten, was in Abbildung 3.1 durch die grauen Pfeile graphisch veranschaulicht ist.

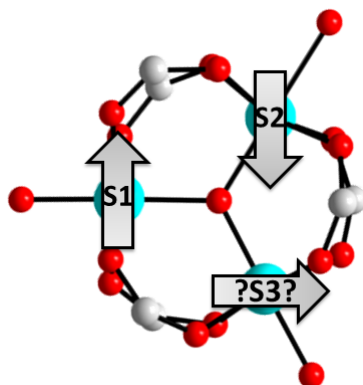


Abbildung 3.1: Das Phänomen der Spinfrustration in einer symmetrischen dreikernigen Verbindung

Im Falle völlig symmetrischer dreikerniger Einheiten spricht man von dem Phänomen der Spinfrustration.²⁵ In unsymmetrischen Dreikernen ist eine Metallion-Sauerstoffbindung verkürzt (oder verlängert). Aus diesem Grund kommt es im Vergleich zum symmetrischen Dreikern zu einer Erniedrigung der Symmetrie. Daraus folgt die Ausbildung von zwei dominanten Wechselwirkungen (zwei schwachen Wechselwirkungen), welches als Prinzip der konkurrierenden Wechselwirkungen verstanden wird.⁷⁸ Eine strukturelle Besonderheit der Metallkomplexe sind die leicht zu substituierenden apikalen Liganden, wie es in Abbildung 3.2 a schematisch am Beispiel eines dreikernigen Komplexes dargestellt ist.

Die apikalen Positionen können durch verschiedenste Liganden besetzt werden. In der Literatur sind bereits einige Beispiele bekannt, die anstelle der Wassermoleküle

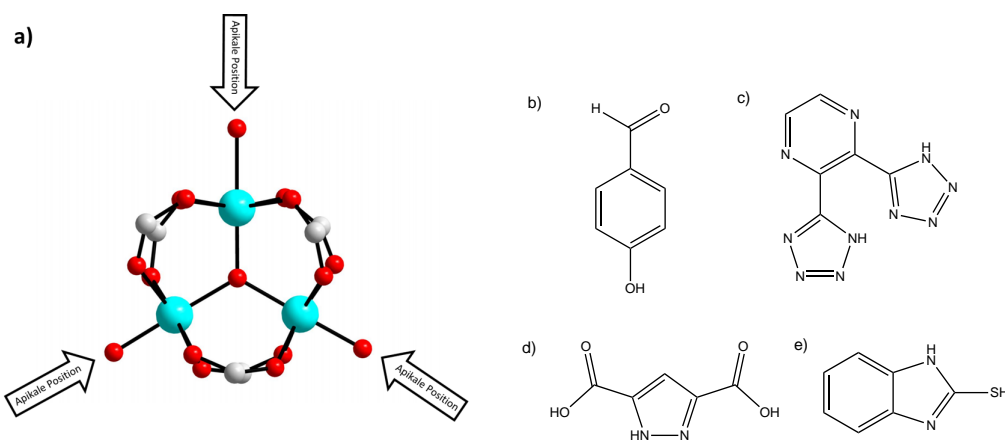


Abbildung 3.2: a. Schematische Darstellung des dreikernigen Precursormoleküls $[M_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{OOC-R})_6(\text{L})_3]^+$; b. 4-Hydroxybenzaldehyd; c. Pyrazin-2,3-ditetrazol; d. Pyrazol-3,5-dicarbonsäure; e. 2-Mercaptobenzimidazol

als Liganden andere sauerstoffhaltige Verbindungen wie Ethanol, Methanol, THF oder Pivalinsäure enthalten.^{79–82} Ferner gibt es Beispiele für eine Koordination von stickstoffhaltigen Liganden an den apikalen Positionen. Publiziert sind Strukturen mit Derivaten von Pyridinen, Bipyrimidinen oder Imidazolen.^{83–88} Im Rahmen dieser Arbeit kommen polyfunktionale Liganden mit reinen Stickstoff- und reinen Sauerstofffunktionalitäten, gemischten Stickstoff/ Sauerstoff-, sowie gemischten Stickstoff/ Schwefelfunktionalitäten zum Einsatz, einige Beispiele sind in Abbildung 3.2 b-e dargestellt. Die Variation der Donorfunktionen ist von großem Vorteil, dadurch kann eine Vielzahl unterschiedlicher 3d-Metalle koordiniert werden. Bei der Ligandenauswahl wurde unter anderem die in der Natur vorkommenden Funktionalitäten als Vorbild genommen, diese liefert eine ganze Reihe an Beispielen für günstige Metall-Ligand-Koordinationen. Stabile Kupfer-Stickstoff- (Plastocyanin), Eisen-Schwefel- (Ferredoxin), Eisen-Sauerstoff- (Ferritin) und Eisen-Stickstoff-bindungen (Cytochrom P450) werden geknüpft um Enzyme und deren katalytische Zentren aufzubauen.⁸⁹ Die hier verwendeten Liganden sind mindestens zweizählig, so dass zum einen die Precursorverbindungen miteinander verknüpft werden, zum anderen der Chelateffekt der Liganden ausgenutzt werden kann. Die Lösungsmittelmoleküle, die an den apikalen Positionen der Precursor ausgetauscht werden, sind einzählig koordiniert. Die Substitution durch polydentate Verbindungen ist durch die Bildung eines fünf- oder sechsgliedrigen Koordinationsring bevorzugt und zudem entropisch begünstigt, wie in Abbildung 3.3 durch die Reaktion des Eisen-3-Kerns mit 2-Picolinsäure anschaulich dargestellt ist.

Bei Verknüpfung der dreikernigen Einheiten durch polyfunktionale Liganden wird ein Erhalt des Grundmotivs erwartet. Daraus folgt, dass vergleichbare afm Wechselwir-

3. MOTIVATION

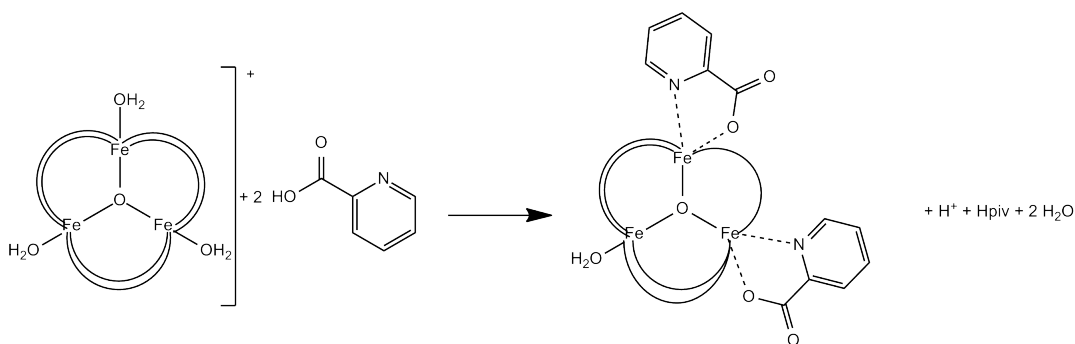


Abbildung 3.3: Reaktionsgleichung zur Bildung von $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_5(\text{pic})_2(\text{OH}_2)]$

kungen in den Einheiten vorhanden sind und zusätzliche Austauschwechselwirkungen zwischen den dreikernigen Einheiten über die aromatischen Linker auftreten, die erwartungsgemäß schwach sind.⁷²

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit beruht auf der Dimerisierung der dreikernigen Einheiten, dabei entstehen hexanukleare Verbindungen, eine vereinfachte Darstellung der Kristallstruktur einer sechskernigen Verbindung ist in Abbildung 3.4 a aufgeführt. Die zwei dreikernigen Einheiten sind über zwei μ_2 -Hydroxo Einheiten verbrückt und bilden so einen Sechskern. Analog zu den dreikernigen Verbindungen sind auch bei den Sechskernen die apikalen Positionen durch Lösungsmittelmoleküle, die aus der Synthese stammen, koordiniert. Die verbrückenden μ_3 -Oxo und μ_2 -Hydroxo Gruppen vermitteln afm Wechselwirkungen im Komplex.

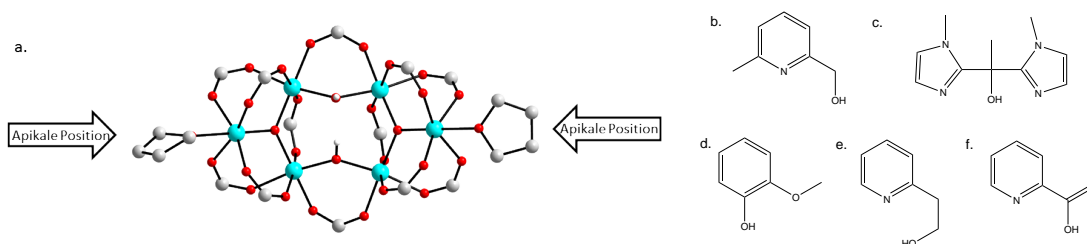


Abbildung 3.4: a. Grundgerüst eines Eisen-6-Kerns (vereinfacht dargestellt); b. Me-Hhmp; c. Hbmimie; d. Hmp; e. Hhpep; f. Hpica

Die bereits aus der Literatur bekannten sechskernigen Eisenverbindungen zeigen einen diamagnetischen Spingrundzustand von $S=0$.⁹⁰ Es ist auch hier möglich die apikalen Positionen durch verschiedenste Liganden zu substituieren. Bei der Wahl geeigneter bidentater Liganden, die in der Lage sind zwei Eisenionen zu verbrücken, kommt es bei erfolgreicher Substitution zu einer Symmetrierniedrigung in dem Sechskern. Daraus resultiert, wie am Beispiel von $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{10}(\text{hpep})_2]$ (Hhpep = 2-(2-Hydroxyethyl)-pyridine) bereits publiziert, ein Spingrundzustand von $S=5$.⁹¹⁻⁹³ In Abbildung 3.5 ist die Synthese der Verbindung ausgehend von dem Eisensechskern $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2-(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{thf})_2]$ ⁹⁰ dargestellt. Die Ligandensubstitution ist, wie in dem

Fall des dreikernigen Eisenkomplexes, durch den Chelateffekt und die Entropiezunahme begünstigt.

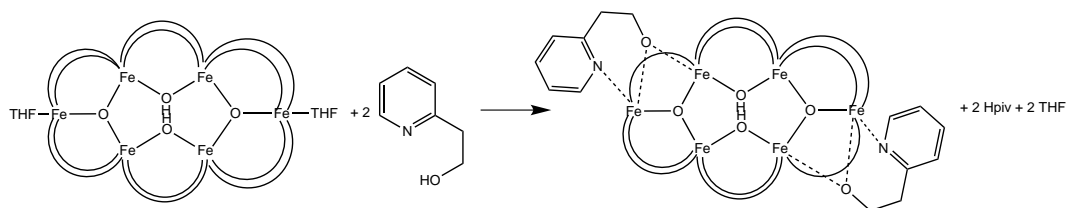


Abbildung 3.5: Reaktion des Eisen-6-Kerns mit Hhep

Genauer betrachtet werden durch die Einführung einer neuen verbrückenden Einheit, in diesem Fall, der Ethoxygruppe des Pyridinligands, die Bindungslängen und -winkel im Molekül verändert. Die Symmetrierniedrigung hat zur Folge, dass die afm gekoppelten Spins nicht mehr „gleichberechtigt“ sind, wie es in dem unsubstituierten Sechskern der Fall ist. Über die Ethoxysauerstoffe ist durch die Stauchung des Bindungswinkels zwischen den Eisen(III)-Ionen ein wesentlich schlechterer afm Austausch möglich, was zu einer schwächeren Kopplung führt. Die über den zentralen μ_3 -verbrückenden Sauerstoff verbleibenden zwei Wechselwirkungen sind die dominierenden Pfade in den dreikernigen Einheiten, was in Abbildung 3.6 mittels breiten Pfeilen graphisch veranschaulicht ist. Dementsprechend richten sich die restlichen Spins in entgegengesetzter Richtung aus, so dass ein Grundzustand von $S=5$ resultiert.

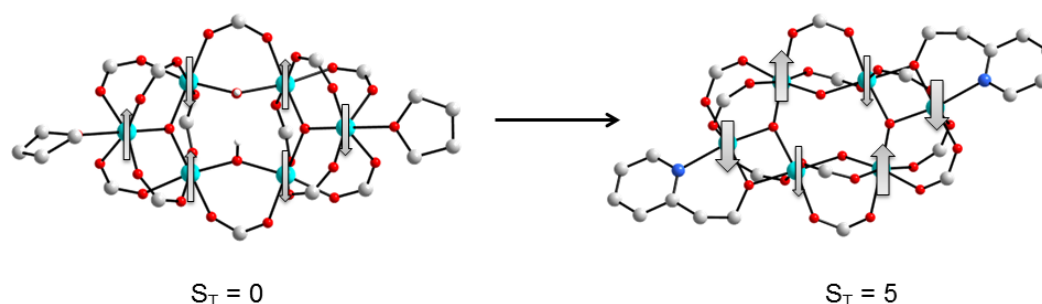


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Substitution der apikalen Positionen durch den bidentaten Liganden hep; Wechsel des diamagnetischen Grundzustand $S = 0$ zu $S = 5$

Mit dem hier vorgestellten „Bottom-Up“ Ansatz sind die Umsetzungen zwei- und dreikerniger Metallkomplexe mit polyfunktionalen Liganden zur Ausbildung von niederdimensionalen Verbindungen, die kontrollierbare magnetische Eigenschaften besitzen, realisierbar. Zudem ist es möglich sechskernige Komplexe mit einem diamagnetischen Spingrundzustand von $S=0$ durch Ligandensubstitution zu neuartigen Sechskernen umzuwandeln, die einen paramagnetischen Spingrundzustand von $S=5$ zei-

3. MOTIVATION

gen. Im nächsten Kapitel werden neue Synthesestrategien vorgestellt und diskutiert, die zu neuen niederdimensionalen Systemen führen.

4

Ergebnisse und Diskussion

3d-Übergangsmetallpivalate mit den allgemeinen Formeln $[M_3^{\text{III}}(\mu_3\text{-O})(\text{OOC-R})_6(\text{L})_3]^+$ (M = Eisen, Mangan; R = Me und ^tBu; L = OH₂, MeOH, EtOH, Py, piv) und $[M_2^{\text{II}}(\mu_2\text{-OH}_2)(\text{OOC-R})_4(\text{HOOC-R})_4]$ (M = Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink; R = ^tBu) eignen sich nicht nur hervorragend als Ausgangssubstanzen für die Synthese 0-dimensionaler polynuklearer Komplexe, sondern auch für den Aufbau höherdimensionaler Systeme, wie 1D-Ketten, 2D-Schichten oder 3D-Netzwerke (siehe Abbildung 4.1). Die strukturellen und magnetischen Untersuchungen 0-dimensionaler Systeme sind von Bedeutung, unter anderem um die magnetischen Eigenschaften höherdimensionaler Systeme, die aus diesen Baueinheiten aufgebaut sind, besser verstehen zu können.

4.1 0-Dimensionale Systeme

Im Rahmen dieser Arbeit konnte eine Vielzahl 0-dimensionaler Systeme erfolgreich synthetisiert werden. Die Verbindungen wurden kristallographisch, spektroskopisch und magnetisch charakterisiert. Diese Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

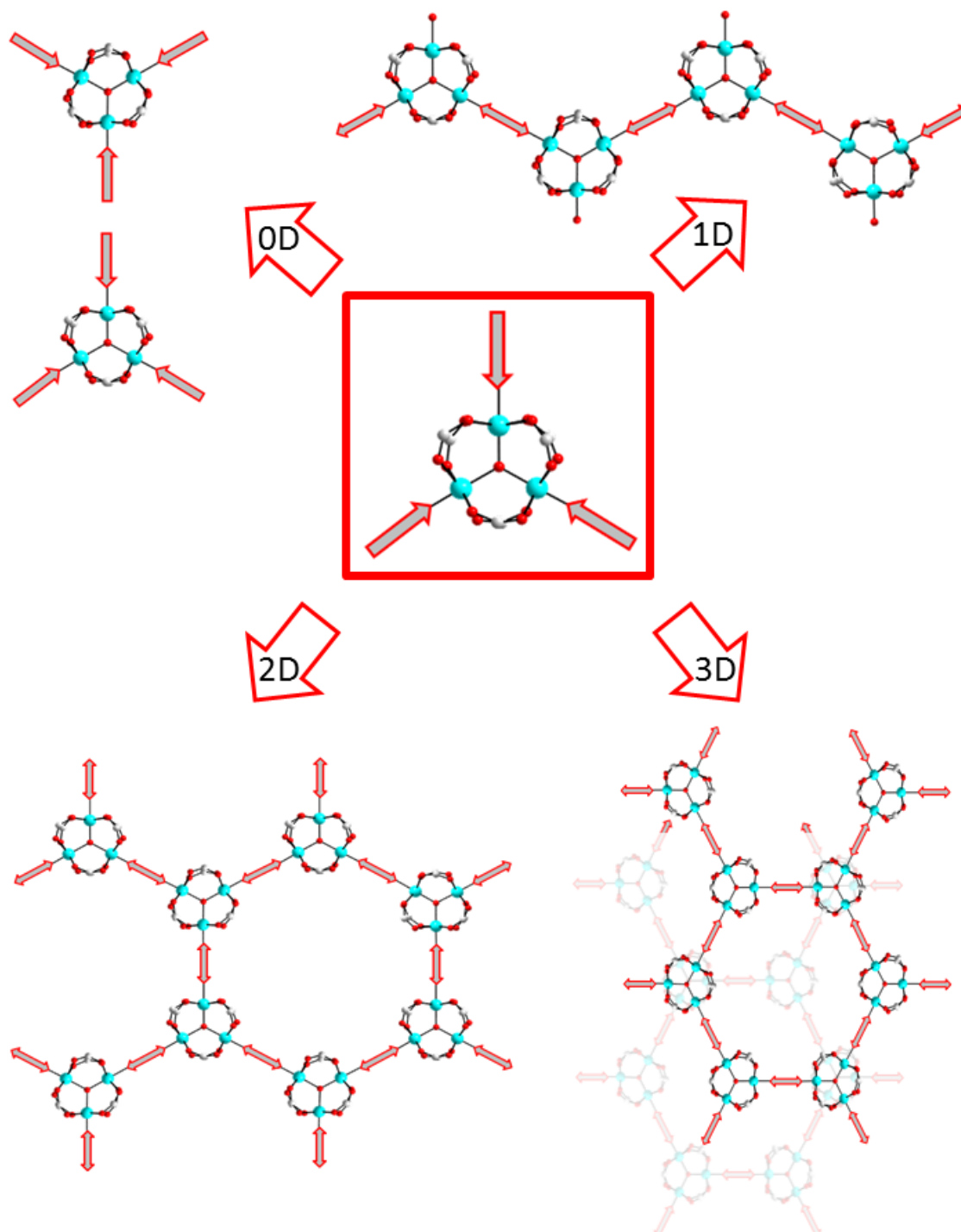


Abbildung 4.1: Synthesestrategien ausgehend von dem dreikernigen Komplex $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^+$

4.1.1 Dreikernige μ_3 -Oxo verbrückte Komplexe: $\{\text{Fe}_3\text{O}\}^{7+}$

Eine Vielzahl an Komplexen der allgemeinen Form $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})_6\text{L}_3]^+$ wurde von unterschiedlichen Arbeitsgruppen bereits in den letzten Jahren synthetisiert und die magnetischen und elektronischen Wechselwirkungen ihrer drei paramagnetischen Metallzentren untersucht.^{78,80,94–98} Die Größe der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen der Eisen(III)-Ionen über den μ_3 -verbrückenden Sauerstoff ist von deren Bindungslängen abhängig. Die magnetischen Eigenschaften können mit Hilfe des isotropen Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamilton Operator (HDvV) interpretiert werden.⁹⁹

$$\hat{H}_{\text{HDvV}} = -2(J_{12}\hat{S}_1\hat{S}_2 + J_{13}\hat{S}_1\hat{S}_3 + J_{23}\hat{S}_2\hat{S}_3) \quad (4.1)$$

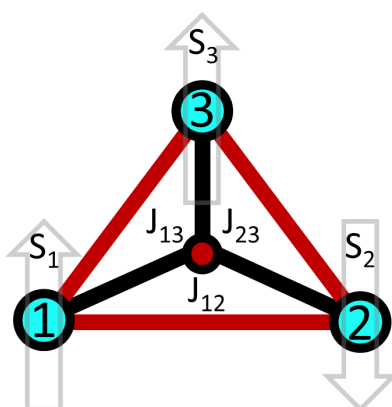
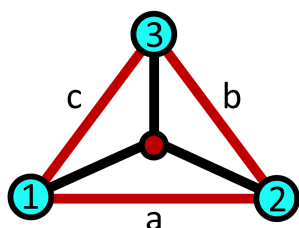


Abbildung 4.2: Schema eines dreikernigen Komplexes

Unterschiedliche Geometrien/Symmetrien der dreikernigen Komplexe können zur Interpretation der magnetischen Austauschwechselwirkung genutzt werden.

Typ 1: Hochsymmetrische Dreikerne



Völlig symmetrisch aufgebaute Dreikerne können in diese Klasse eingeordnet werden. Alle Eisen-Sauerstoffbindungen über den μ_3 -verbrückenden Sauerstoff sind gleich lang. Die Bindungswinkel betragen 120° (idealer Dreieckswinkel), außerdem besitzen alle Eisen(III)-Ionen die gleiche Koordinatonsphäre. Die dreikernige Einheit kann im Kopplungsmodell als gleichseitiges Dreieck betrachtet werden, da die Seiten a, b und c gleich sind. Dementsprechend sind die magnetischen Austauschwechselwirkungen alle identisch.

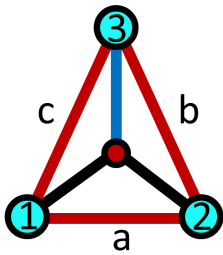
$$J = J_{12} = J_{23} = J_{13}$$

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Grundsätzlich ist es jedoch nicht möglich den Tieftemperaturbereich der magnetischen Suszeptibilitätsmessung mit nur einer Kopplungskonstanten J zu simulieren: Es muss eine zusätzliche Kopplungskonstante eingeführt werden. Übertragen auf das Kopplungsmodell des Dreikerns bedeutet dies, dass anstelle eines gleichseitigen Dreiecks, nur ein gleichschenkliges als Modell dienen kann.¹⁰⁰ Der Einführung einer zusätzlichen Wechselwirkung folgt, dass die Entartung der $S = 1/2$ Grundzustände aufgehoben wird. Dies konnte durch inelastische Neutronenstreuung (INS) bestätigt werden.^{96,101} Die Abweichungen der Komplexe von einer gleichseitigen Dreieckssymmetrie bei tiefen Temperaturen wurden unter Berücksichtigung eines magnetischen Jahn-Teller Effekts diskutiert.⁷⁸

Typ 2: Dreikerne niedriger Symmetrie

a:

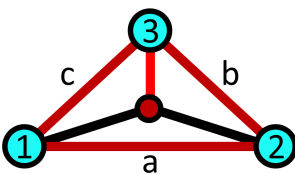


Als Modell liegt ein gleichschenkliges Dreieck zu Grunde: Die Seiten b und c sind länger als Seite a . Für die magnetischen Austauschwechselwirkungen folgt, dass eine stärkere antiferromagnetische Wechselwirkung (über die zwei kurzen Bindungslängen: schwarz dargestellt) und zwei schwächere antiferromagnetische Wechselwirkungen (über die lange Bindungslänge: blau dargestellt) existieren.

$$J_1 = J_{12}; J_2 = J_{13} = J_{23} : J_1 > J_2$$

$$\hat{H}_{HDV} = -2J_1 \hat{S}_1 \hat{S}_2 - 2J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \hat{S}_3) \quad (4.2)$$

b:



Die Seiten des als Modell verwendeten Dreiecks b und c sind kürzer als Seite a . Daraus folgt für die magnetischen Austauschwechselwirkungen, dass zwei stärkere (über die kurze Bindungslänge: rot dargestellt) und eine schwächere antiferromagnetische Wechselwirkung (über die langen Bindungslängen: schwarz dargestellt) über die μ_3 -Oxo Brücke vermittelt werden.

$$J_1 = J_{12}; J_2 = J_{13} = J_{23} : J_1 < J_2$$

$$\hat{H}_{HDV} = -2J_1 \hat{S}_1 \hat{S}_2 - 2J_2 (\hat{S}_1 \hat{S}_3 + \hat{S}_2 \hat{S}_3) \quad (4.3)$$

[Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]piv (1)

Am Beispiel des bereits in den 1970er Jahren publizierten dreikernigen Eisenkomplexes [Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]piv wird im Folgenden auf die strukturellen und magnetischen Korrelationen näher eingegangen, die für das Verständnis der in diesem Kapitel behandelten Eisenkomplexe von großem Nutzen sind.⁷⁷

Die Verbindung kann aus der Reaktion von Eisennitrat-Nonahydrat mit Pivalinsäure erhalten werden. Das Gemisch wird auf 160 °C erhitzt, um die nitrosen Gase auszutreiben. Anschließend werden Ethanol und Wasser zugegeben und die Lösung bei RT langsam eingeengt. Der Komplex kristallisiert in roten hexagonalen Kristallen, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Verbindung liegt in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n vor. Die Reaktion verläuft in Ausbeuten von circa 80% und ist sehr gut reproduzierbar. In dem dreikernigen Komplex sind alle Eisen(III)-Ionen oktaedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert. Die drei Eisen(III)-Ionen sind über ein zentrales Sauerstoffatom und über sechs Pivalate verbrückt. Die apikalen Koordinationsstellen werden von Wassermolekülen besetzt. Die unterschiedlich langen Bindungen der Metallionen zu dem zentralen μ_3 -Oxo Sauerstoffatom sind charakteristisch für die hier vorgestellten Komplexe. Zwei der Bindungen, zwischen Fe2-O16 und Fe3-O16, sind mit 1.941 Å im Mittel deutlich länger als die dritte Bindung zwischen Fe1-O16 mit 1.871 Å. In der Elementarzelle liegt neben dem kationischen Komplex noch zusätzlich ein Pivalatmolekül als Gegenion vor. Zudem sind auch nicht-koordinierende Ethanolmoleküle enthalten, die aus der Synthese stammen. Die Kristallstruktur des Molekülkations ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

Durch die unterschiedlichen Fe-O-Bindungslängen treten konkurrierende magnetische Wechselwirkungen im Komplex auf. Die magnetische Suszeptibilität wird bei einem Magnetfeld von 1 T im Temperaturbereich von 300 - 2 K gemessen. Im Diagramm dargestellt sind die experimentell erhaltenen χ_M gegen T-Daten, die $\chi_M T$ gegen T-Daten und deren beste Simulationen (siehe Abbildung 4.4). Bei 2 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert 0.29 cm³Kmol⁻¹, was nahe dem Wert von 0.375 cm³Kmol⁻¹ für ein ungepaartes Elektron (S=1/2) liegt. Bei 300 K liegt der $\chi_M T$ -Wert bei 3.44 cm³Kmol⁻¹, theoretisch wird ein Wert von 14.31 cm³Kmol⁻¹ erwartet. Bei hinreichend hohen Temperaturen können alle Spins der Verbindung unabhängig voneinander betrachtet werden, sodass der spin-only Wert erst bei sehr viel höheren Temperaturen als 300 K erreicht werden wird. Die experimentellen Daten der variablen Temperaturmessungen der magnetischen Suszeptibilität können erfolgreich mit dem Programm JulX¹⁰² simuliert werden. Es existieren insgesamt drei Kopplungen, wobei davon nur zwei unterschieden werden können (siehe Abbildung 4.5). Die zwei Austauschwech-

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O16	1.871(2)
Fe2-O16	1.946(2)
Fe3-O16	1.935(2)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O16-Fe2	120.1(1)
Fe1-O16-Fe3	120.2(1)
Fe2-O16-Fe3	119.7(1)

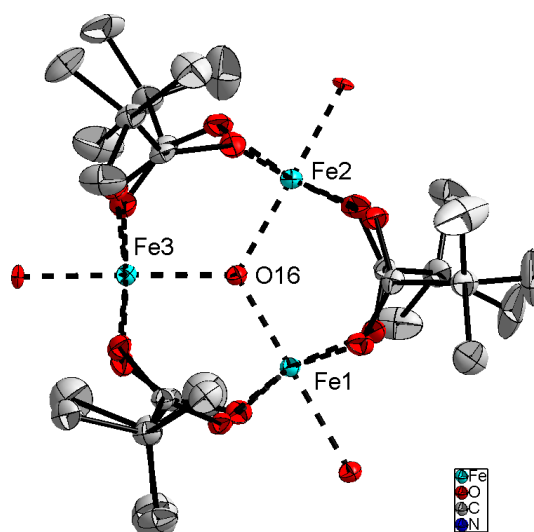


Abbildung 4.3: links: Auszug der Bindungslängen und -winkel
rechts: Ellipsoide Darstellung des Molekülkations von **(1)** (40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); aus Gründen der besseren Übersicht werden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt

selwirkungen über die kurzen Fe-O-Bindungen ($J_{1,2}$ und $J_{1,3}$) betragen -40.2 cm^{-1} , die Kopplung über die längeren Bindungen ist etwas schwächer mit einem Wert von -32.1 cm^{-1} , der g-Wert wird auf 2.0 festgesetzt.

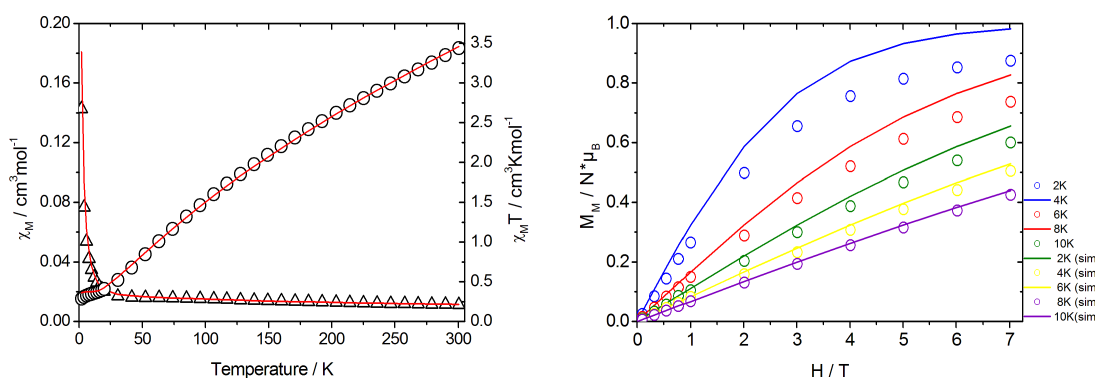


Abbildung 4.4: links: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(1)** in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linien: Simulationen. $B = 1 \text{ T}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$
rechts: Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen (2 - 10 K) und variablem Feld (0.01 - 7 T)

Um genauere Informationen über den Spingrundzustand der Verbindung zu erhalten, werden Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen (2 K - 10 K) und Magnetfeldern im Bereich von 0.01 T - 7 T durchgeführt. Die Suszeptibilitätsmessung zeigt bei tiefen Temperaturen einen Spingrundzustand von $S \neq 0$. Der $\chi_M T$ -Wert von $0.29 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ liegt aber unter dem spin-only Wert von $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Wür-

de ein isolierter Grundzustand vorliegen, würde die Magnetisierung bei hohen Feldern in ein Plateau (Sättigung) laufen. Entsprechend lassen sich die Daten auch nicht mittels einer Brillouinfunktion beschreiben (siehe Abbildung 4.4), die auf einzelne Spin-zustände normiert ist. Das Ergebnis der Simulation der $\chi_M T$ -Daten wird durch die Magnetisierungsmessungen bestätigt. Der Grundzustand der Verbindung liegt nicht isoliert vor, höhere Zustände sind schon bei tiefen Temperaturen populiert, die so den beobachteten Verlauf generieren.

Arbeiten von Boudalis et al. beschreiben den Grundzustand als axiales S=1/2 System mit anisotropen g-Werten ($g_{\parallel} = 2.00$ und $g_{\perp} = 1.70$).⁹⁷ Da aber der intrinsische g-Faktor für Eisen^{III}-Dreikerne bei 2.0 liegt, stammt die Anisotropie des Grundzustands der magnetisch gekoppelten Dreikerne von der sogenannten Nicht-Heisenberg Austauschwechselwirkung (\hat{H}_{NH}), beziehungsweise aus den Termen der Einzelionen-Nullfeldaufspaltung (\hat{H}_{ZFS}). Die Nicht-Heisenberg Wechselwirkungen beinhalten weiterhin dipolare und pseudo-dipolare Austauschwechselwirkungen (\hat{H}_{dip}), sowie einen Term für antisymmetrischen Austausch (\hat{H}_{anti}). Der Pseudovektor d liegt dabei senkrecht zur Dreiecksebene. Der Effekt der Einzelionen-Nullfeldaufspaltung (ZFS) der Eisen(III)-Ionen wurde in der Literatur mittels EPR Messungen von Guigliarelli et al. untersucht.¹⁰³

$$\hat{H}_{NH} = \hat{H}_{ZFS} + \hat{H}_{dip} + \hat{H}_{anti} = \sum \hat{S}_i D_i \hat{S}_i + \sum \hat{S}_i D_{ij} \hat{S}_j + d \cdot (\sum \hat{S}_i \times \hat{S}_j) \quad (4.4)$$

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{1,2}, J_{1,3} / \text{cm}^{-1}$	-40.2
$J_2: J_{2,3} / \text{cm}^{-1}$	-32.1

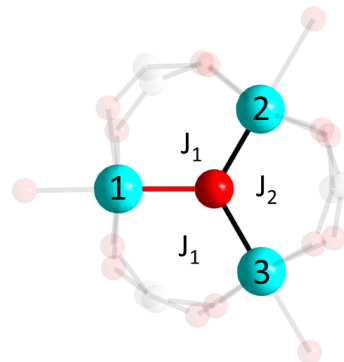


Abbildung 4.5: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von (1)
rechts: verwendetes Kopplungsschema

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

[Fe₃O(piv)₆(OPhCN)(OH₂)₂] Hpiv · MeCN (2)

Die dreikernige Verbindung (1) wird mit 4-Cyanophenol in einem siebenfachen Überschuss umgesetzt. Dabei dient Acetonitril als Lösungsmittel. Nach einigen Wochen kristallisiert die Titelverbindung in Form großer dunkelroter Blöcke aus der Lösung aus, die röntgenographisch untersucht werden. Der erhaltene Dreikern mit der Formel [Fe₃O(piv)₆(OPhCN)(OH₂)₂]Hpiv·MeCN kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁/n. Im Vergleich zum Ausgangskomplex ist ein Wasserligand gegen ein 4-Cyanophenolat ausgetauscht, somit ist ein asymmetrisch substituierter Dreikern entstanden (siehe Abbildung 4.6). Zudem liegen in der kleinsten asymmetrischen Einheit der Elementarzelle noch ein Acetonitril- und ein Pivalinsäuremolekül vor. Die Pivalinsäure bildet mit der Hydroxygruppe der Carbonsäurefunktion eine Wasserstoffbrückenbindung zu dem Phenolatsauerstoff des koordinierenden Liganden aus. Strukturell zeichnet sich die dreikernige Einheit durch eine sehr lange Fe-O-Bindung aus. Die Bindung zwischen Fe1-O1 beträgt 1.967 Å. Die zwei anderen Bindungen (Fe2-O1 und Fe3-O1) sind mit durchschnittlich 1.888 Å um bis zu 0.1 Å kürzer. Die Bindungswinkel weichen nur geringfügig von dem idealen Dreieckswinkel von 120° ab.

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O1	1.967(2)
Fe2-O1	1.897(2)
Fe3-O1	1.878(1)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O1-Fe2	120.05(8)
Fe1-O1-Fe3	120.84(8)
Fe2-O1-Fe3	119.09(8)

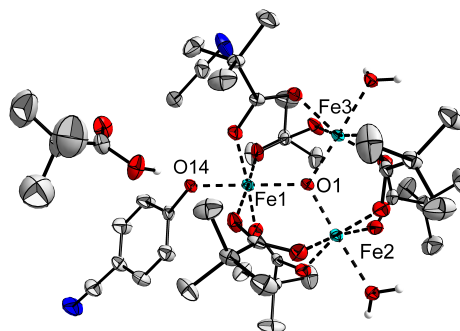


Abbildung 4.6: links: Auszug der wichtigsten Bindungslängen und -winkel
rechts: Ellipsoide Darstellung der Molekülstruktur von (2) (50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wird bei einem externen Magnetfeld von 1 T und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K durchgeführt. Zum einen sind die χ_M gegen T-, zum anderen die $\chi_M T$ gegen T-Werte sowie deren besten Simulationen aufgetragen (siehe Abbildung 4.7). Der Abfall der $\chi_M T$ gegen T-Werte mit sinkender Temperatur zeigt antiferromagnetische Kopplungen zwischen den Eisen(III)-Ionen an. Bei 2 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert $0.57 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, der Wert ist etwas zu hoch für den erwarteten Spingrundzustand von S=1/2 ($0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Der leicht erhöhte Wert deutet auf eine paramagnetische Verunreinigung (PI) der Probe hin. Im Hochtemperaturbereich (300 K) beträgt der $\chi_M T$ -Wert $4.0 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Der spin-only Wert sollte

für drei unabhängige $S=5/2$ Spinzentren bei $13.13 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ liegen. Die $\chi_M T$ -Werte steigen noch immer an, sodass eine völlig unabhängige Betrachtung der drei Spins von $S=5/2$ noch nicht möglich ist. Das wird erst bei höheren Temperaturen als 300 K der Fall sein. Für die Simulation der magnetischen Suszeptibilität wird das Programm JulX¹⁰² verwendet. Als Kopplungsmodell wird ein gleichschenkliges Dreieck vom Typ a angenommen (siehe Abbildung 4.8). Durch Einkristallröntgenstrukturanalyse wird belegt, dass eine der Fe-O-Bindungen länger ist als die zwei anderen, was zu einer stärkeren Wechselwirkung J_1 und zwei schwächeren Wechselwirkungen J_2 führt. Die Kopplung J_1 beträgt -34.67 cm^{-1} und ist etwa 10 cm^{-1} höher als die Kopplungen J_2 mit -24.06 cm^{-1} . Der große Unterschied in den Kopplungsstärken ist durch die stark abweichenden Fe-O-Bindungslängen zu erklären (siehe Abbildung 4.6). Der g-Wert wird auf 2.0 fixiert, außerdem wird eine paramagnetische Verunreinigung ($S=5/2$) von 4.5% angenommen.

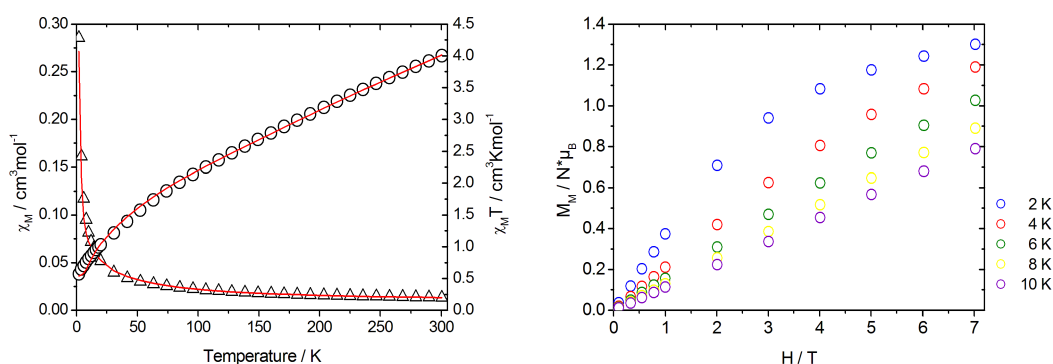


Abbildung 4.7: links: Messung der magnetischen Suszeptibilität von (2) in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linien: Simulationen. $B = 1 \text{ T}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$
rechts: Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen (2 - 10 K) und variablem Feld (0.01 - 7 T))

Um genauere Informationen über den Grundzustand der Verbindung zu erhalten, werden Magnetisierungsmessungen bei variablem Magnetfeld vorgenommen. Die Magnetisierungskurve bei 2 K steigt bei ansteigendem Feld anfänglich stark an und läuft bei höheren Feldern in ein Plateau. Die Magnetisierungskurven ab 6 K folgen in erster Näherung einer Geradengleichung. Es ist trotzdem nicht möglich die Magnetisierungskurven (2 K) mittels einer Brillouin Funktion und dem aus der Suszeptibilitätsmessung erwarteten Grundzustand von $S=1/2$ zu simulieren. Der Maximalwert der Magnetisierung für die 2 K Kurve beträgt $1.3 \mu_B$ anstatt wie erwartet $1 \mu_B$. Die experimentellen Werte liegen generell zu hoch. Die paramagnetische Verunreinigung von 4.5% ($S=5/2$), die aus der Simulation der magnetischen Suszeptibilität stammt, wurde von den experimentellen Werten der Magnetisierung bereits abgezogen. Folglich

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

konnte mittels der Magnetisierungsmessungen keine genaue Aussage über den wirklichen Grundzustand der Verbindung getroffen werden. Durch Spinfrustrationsphänomene, die durch den antiferromagnetischen Austausch über die μ_3 -Oxo Brücke entstehen, ist kein separierter Spingrundzustand zu beobachten.

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{2,3} / \text{cm}^{-1}$	-24.06
$J_2: J_{1,2}, J_{1,3} / \text{cm}^{-1}$	-34.67
PI (S=5/2) / %	4.5

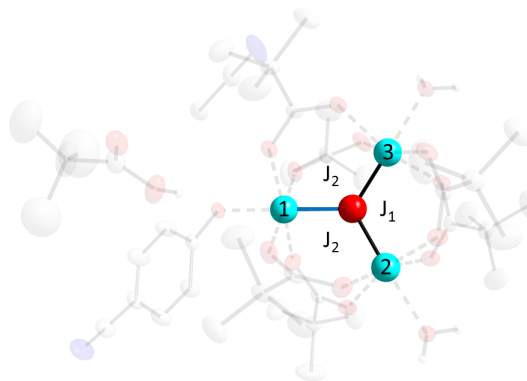


Abbildung 4.8: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von **(2)**
rechts: verwendetes Kopplungsschema

[Fe₃O(piv)₆(Himi)₃]ClO₄ (**3**)

Durch Reaktion von [Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]ClO₄ (**4**)¹⁰⁴ mit Imidazol in MeCN kann die Verbindung [Fe₃O(piv)₆(Himi)₃]ClO₄ (**3**) synthetisiert werden. Langsames Einengen des Lösungsmittels führt zu einem grünen Feststoff, dieser wird aus CHCl₃ umkristallisiert. Es entstehen Kristalle in Form grüner Blöcke, die röntgenographisch untersucht werden können. In Abbildung 4.9 ist die Kristallstruktur von **(3)** dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe P m n b. Alle drei apikalen Wasserliganden des Ausgangskomplexes sind erfolgreich gegen den neutralen Liganden Imidazol substituiert. Der Ligand ist ungeladen und geht nur über den Imin-Stickstoff des Imidazolrings eine Koordination ein. Somit liegt analog zu Verbindung **(4)** ein kationischer Komplex vor, als Gegenion dient auch hier ein Perchloration. Die Perchlorationen bilden in der Elementarzelle Wasserstoffbrückenbindungen zu den koordinierenden Imidazol-Liganden der dreikernigen Einheiten aus (siehe Abbildung 4.12). In diesem Komplex sind die Bindungslängen- bzw. Bindungswinkelunterschiede weit weniger stark ausgeprägt als in Verbindung **(1)**. Die Differenzen der Bindungslängen liegen in einem Bereich von 0.01 Å (siehe Abbildung 4.9). Die Bindungswinkel weichen durchschnittlich um 0.32 ° von dem idealen Dreieckswinkel von 120 ° ab.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt bei einem Magnetfeld von 1 T und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K. Die erhaltene Kurve fällt mit abnehmender Temperatur ab, was typisch für antiferromagnetische Wechselwirkungen

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O16	1.908(3)
Fe2-O16	1.904(2)
Fe2'-O16	1.904(2)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O1-Fe2	119.76(2)
Fe1-O1-Fe2'	119.76(2)
Fe2-O1-Fe2'	120.48(2)

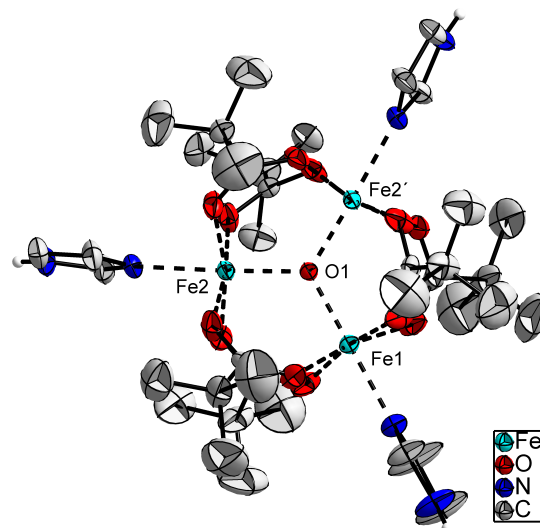


Abbildung 4.9: links: Auszug der wichtigsten Bindungslängen und -winkel
rechts: Ellipsoide Darstellung der Molekülstruktur von **(3)** (40 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); aus Übersichtsgründen werden Wasserstoffatome und Gegenionen nicht dargestellt

ist. Der $\chi_M T$ -Wert bei 2 K von $0.22 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ liegt etwas tiefer als der erwartete $\chi_M T$ -Wert für ein ungepaartes Elektron ($S=1/2$: $0.375 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$). Im Hochtemperaturbereich bei 300 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert $4.2 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Dieser liegt deutlich unter dem erwarteten Wert für drei entkoppelte Spins ($3 \times S=5/2$: $13.1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$). Das Erreichen des spin-only Werts ist erst bei sehr viel höheren Temperaturen als 300 K zu erwarten. Die Simulation der magnetischen Suszeptibilität erfolgt mit einem dreikernigen Modell (siehe Abbildung 4.11). Insgesamt existieren drei Kopplungen, wobei zwei der drei Kopplungen identische Werte aufweisen. Diese Annahme wird durch die Daten der Röntgenstrukturanalyse gestützt. Es existiert eine längere Fe-O-Bindung, deren magnetischen Austauschwechselwirkungen (J_1) mit einem Wert von -25.8 cm^{-1} etwas schwächer sind als die Austauschwechselwirkung über die kürzeren Fe-O Bindungen (J_2) mit -33.4 cm^{-1} . Der g-Wert wird auf 2 fixiert und zusätzlich eine Theta-Weiss Temperatur von -1.35 K angenommen. In der Elementarzelle befinden sich zwischen den dreikernigen Einheiten Perchlorationen (Gegenionen) und Chloroformmoleküle (Lösungsmittel). Die wasserstofftragenden Stickstoffatome der Imidazolringe bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Perchlorationen aus. Es kommt somit zu schwachen Wechselwirkungen durch den Raum, was die Annahme der Theta-Weiss Temperatur begründet.

Zur näheren Bestimmung des Spingrundzustandes der Verbindung werden Magnetisierungskurven bei unterschiedlichen Temperaturen (2 - 10 K) und variablem Feld

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

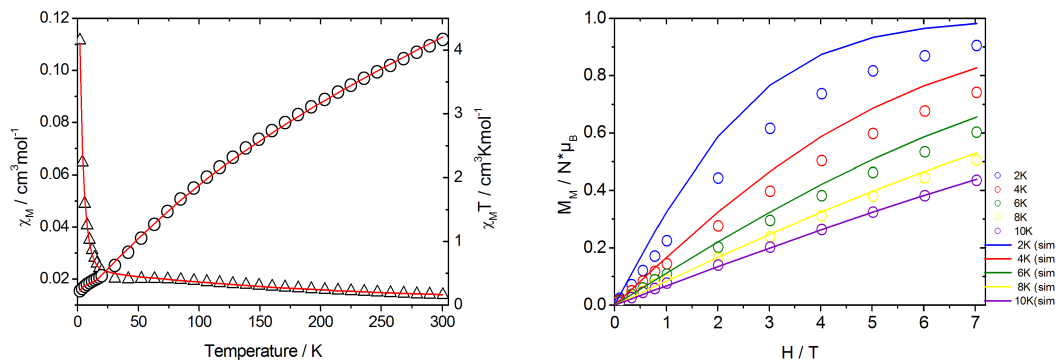


Abbildung 4.10: links: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(3)** in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linien: Simulationen. $B = 1$ T, $T = 2 - 300$ K
rechts: Magnetsierungskurven im Temperaturbereich 2 - 10 K und variablem Feld (0.01 - 7 T)

(0.01 - 7 T) durchgeführt. Die erhaltenen Kurven lassen sich nicht mit einer Brillouin Funktion eines Grundzustandes von $S=1/2$ simulieren. Die experimentellen Daten liegen innerhalb der gemessenen Felder stets unter den simulierten Kurven (siehe Abbildung 4.10). Auch in dieser Verbindung mischen höhere Zustände in den Grundzustand von $S=1/2$ mit ein.

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{1,2}, J_{1,3} / \text{cm}^{-1}$	-25.8
$J_2: J_{2,3} / \text{cm}^{-1}$	-33.4
Theta-Weiss / K	-1.35

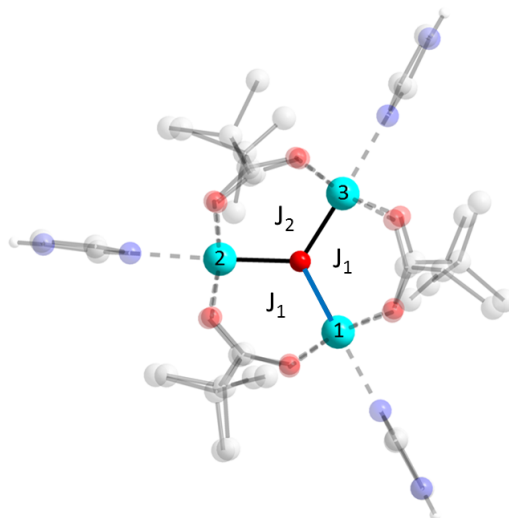


Abbildung 4.11: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von **(3)**
rechts: verwendetes Kopplungsschema

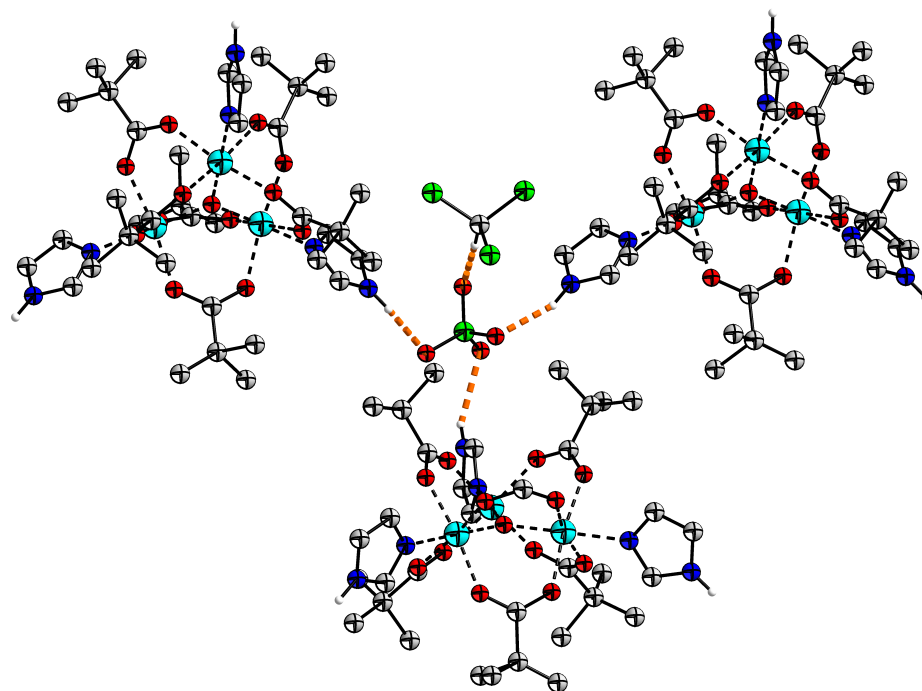


Abbildung 4.12: Ausschnitt aus der Elementarzelle von **(3)**: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen wasserstofftragenden Imidazolstickstoffen und Perchloratmolekülen (orange Bindungen)

[Fe₃O(piv)₆(Hmeimi)₃]piv (5)

Durch Variation des Imidazolligandens zu 4-Methylimidazol kann Verbindung [Fe₃O(piv)₆(HMeimi)₃]piv **(5)** synthetisiert werden. Bei dieser Reaktion wird als Precursor [Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]piv eingesetzt und mit 4-Methylimidazol in MeCN umgesetzt. Langsames Einengen des Lösungsmittels führt dazu, dass das Produkt in Form von grünen Blöcken kristallisiert. Die Einkristallröntgenstrukturanalyse belegt, dass die Kristalle in der orthorhombischen Raumgruppe C m c 2₁ vorliegen. In diesem Produkt sind alle drei Wasserliganden des Ausgangskomplexes erfolgreich gegen 4-Methylimidazole substituiert (siehe Abbildung 4.13). Das neutrale 4-Methylimidazol koordiniert jeweils mit dem Imin-Stickstoffatom an die Eisen(III)-Ionen, sodass analog zum Precursorkomplex ein positiv geladener Komplex vorliegt. Als Gegenion dient ein Pivalatmolekül, welches in der Elementarzelle Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den dreikernigen Einheiten und Chloroformmolekülen ausbildet. Auch in dieser Verbindung gibt es in der dreikernigen Einheit Fe-O-Bindungslängenunterschiede. Es existieren zwei längere Bindungen (Fe1-O7 und Fe1'-O7) mit 1.911 Å und eine kürzere Bindung (Fe2-O7) mit 1.892 Å (Typ: 2b). Die Fe-O-Fe-Bindungswinkel sind annähernd ideal mit einer Abweichung von lediglich 0.24 ° vom 120 °-Dreieckswinkel.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O7	1.911(2)
Fe1'-O7	1.911(2)
Fe2-O7	1.892(4)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O7-Fe2	120.18(3)
Fe1-O1-Fe1'	119.64(3)
Fe2-O7-Fe1'	120.18(3)

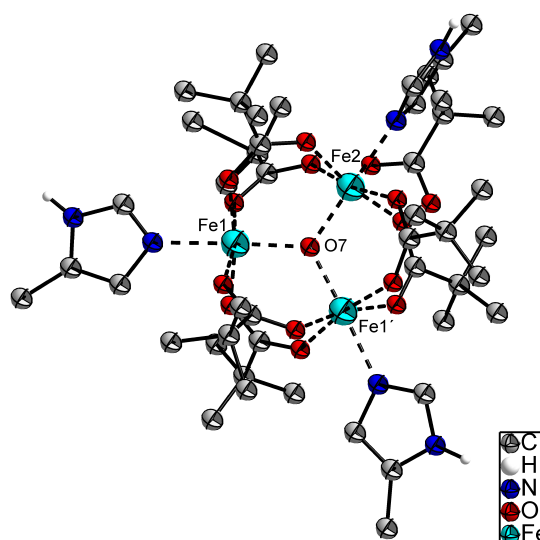


Abbildung 4.13: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Kugel-Stabdarstellung der Kristallstruktur von (5)

Die magnetische Suszeptibilitätsmessung erfolgt bei einem Magnetfeld von 1 T und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K. Es sind in Abbildung 4.14 sowohl die χ_M - Werte als auch $\chi_M T$ - Werte gegen die Temperatur aufgetragen. Die roten Linien stellen die besten Simulationen der jeweiligen Auftragung dar. Der abfallende Verlauf der $\chi_M T$ -Werte bei abnehmender Temperatur zeigt antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Eisen(III)-Ionen über den zentralen μ_3 -verbrückenden Sauerstoff. Bei 2 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert $0.23 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, dieser Wert liegt etwas unter dem erwarteten Wert ($S=1/2$: $0.375 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$). Im Hochtemperaturbereich bei 300 K liegt der $\chi_M T$ -Wert mit $3.71 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ deutlich unter dem erwarteten Wert. Für drei unabhängige Spinzentren ($S=5/2$) würde der $\chi_M T$ -Wert bei $13.13 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ liegen. Der spin-only Wert wird erst bei sehr viel höheren Temperaturen erreicht werden. Die experimentellen Daten werden mit dem Programm JulX¹⁰² simuliert, als Kopplungsmodell dient ein der Molekülstruktur analoger Dreikern (siehe Abbildung 4.15). Die Röntgenstrukturanalyse belegt, dass eine der drei Fe-O-Bindungen kürzer ist, somit werden zwei unterschiedliche Kopplungen im Komplex angenommen. Die Austauschwechselwirkungen über die kürzere Bindungslänge (J_1) betragen -35.2 cm^{-1} . Die Kopplung über die längeren Bindungen (J_2) ist mit -24.2 cm^{-1} deutlich schwächer. Desweiteren wird der g-Wert auf 2.0 fixiert und eine Theta-Weiss Temperatur von -1.73 K angenommen. Diese intramolekularen Wechselwirkungen werden durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Komplexen verursacht. Das wasserstofftragende Stickstoffatom am Imidazolring bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu einem Pivalatmolekül, das sich in der Elementarzelle jeweils zwischen drei Dreikernen befindet (siehe Abbildung 4.16).

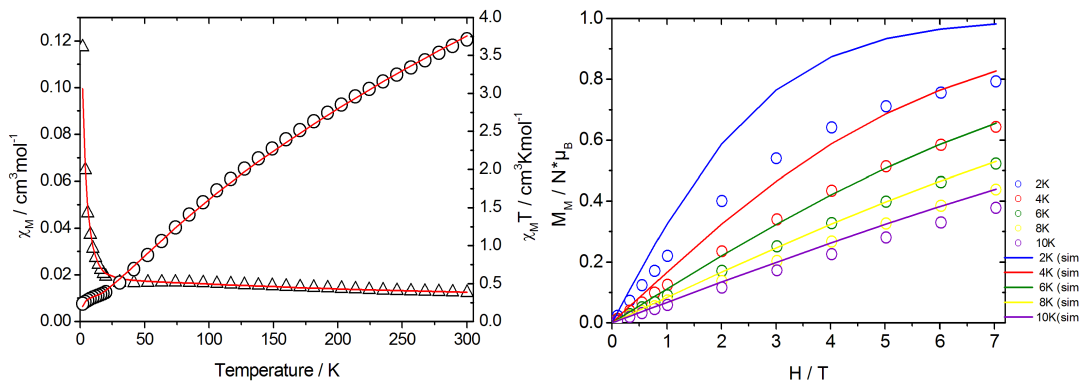


Abbildung 4.14: links: Messung der magnetischen Suszeptibilität von (5) in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linie Simulation. $B = 1$ T, $T = 2 - 300$ K
 rechts: Magnetisierungsmessungen im Temperaturbereich 2 - 10 K, $B = 0.01 - 7$ T

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{1,2}, J_{2,3} / \text{cm}^{-1}$	-35.2
$J_2: J_{1,3} / \text{cm}^{-1}$	-28.9
$\theta_{Weiss} / \text{K}$	-1.73

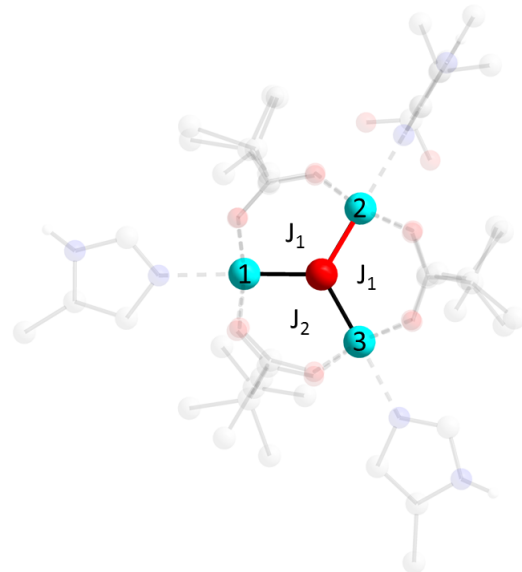


Abbildung 4.15: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von (5)
 rechts: verwendetes Kopplungsschema

Aus den $\chi_M T$ -Auftragungen geht hervor, dass ein Grundzustand mit $S \neq 0$ vorliegt. Zur Überprüfung des Grundzustands werden Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen (siehe Abbildung 4.14). Die Kurven zeigen zunächst den charakteristischen Verlauf: Bei sehr tiefen Temperaturen nimmt mit zunehmender Feldstärke das magnetische Moment sprunghaft zu und geht dann in ein Plateau (Sättigung) über. Allerdings wird dieses Plateau nur bei sehr tiefen Temperaturen vollständig erreicht (2 K: $0.8 \mu_B$). Die Magnetisierungskurven werden bei höheren Temperaturen flacher, was auf eine stärkere Mischung der Zustände hindeutet. Demnach liegt kein isolierter Spingrundzustand vor, was ebenfalls durch die nicht zu-

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

friedenstellende Simulation der Daten mittels einer Brillouinfunktion ($S=1/2$) belegt wird.

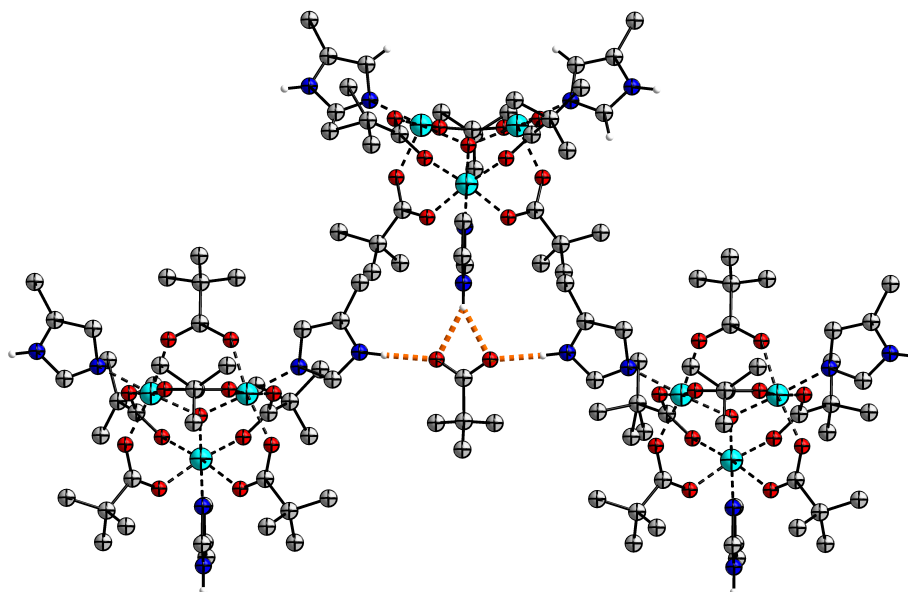


Abbildung 4.16: Ausschnitt aus der Elementarzelle: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen wasserstofftragenden Imidazolstickstoffen und Pivalatmolekülen (orange Bindungen)

[Fe₃O(piv)₆(Hbimi)₃]piv (6)

Die Darstellung des Komplex [Fe₃O(piv)₆(Hbimi)₃]piv erfolgt aus den Edukten **(1)** und Benzimidazol in Dichlormethan. Bei RT fällt aus dem Filtrat quantitativ ein grünes mikrokristallines Pulver aus. Die grüne Farbe lässt auf eine Stickstoffkoordination an den apikalen Positionen schließen. Auch die beiden zuvor vorgestellten Komplexe **(3)** und **(5)** sind grün. Das deutet darauf hin, dass die nicht wasserstofftragenden Imidazolstickstoffe jeweils an ein Eisen(III)-Ion koordinieren. Da keine Kristalle erhalten werden konnten, die eine ausreichend gute Qualität zeigten um röntgenographisch untersucht zu werden, konnte keine Strukturbestimmung vorgenommen werden. In Abbildung 4.17 ist die postulierte Strukturformel des Dreikerns dargestellt. Das Benzimidazol wird vermutlich, analog zu den vorher vorgestellten Verbindungen, über den Imin-Stickstoff koordinieren. Es resultiert ein kationischer Komplex, da drei neutrale Wasserliganden gegen drei neutrale Benzimidazolliganden substituiert sind. Als Gegenion wird ein Pivalatmolekül dienen, das aus dem Precursorkomplex stammt. Vermutlich bilden die wasserstofftragenden Stickstoffatome der Benzimidazole der dreikernigen Einheiten auch Wasserstoffbrückenbindungen zu den Pivalationen, die in

der Elementarzelle vorliegen, aus. Einen starken Hinweis auf Vorliegen der postulierten Struktur gibt das IR-Spektrum. Es zeigt neben den typischen Pivalatbanden auch entsprechende Banden, die den Stickstoffatomen der Benzimidazoleinheit zugeordnet werden können. Charakteristische Valenzschwingungsbanden der NH-Gruppen sind bei 3153 und 3090 cm^{-1} zu beobachten. Zudem sind Ringschwingungen des aromatischen Systems bei 1598 und 1457 cm^{-1} und die Deformationsschwingung der NH-Gruppe bei 1504 cm^{-1} zu erkennen.

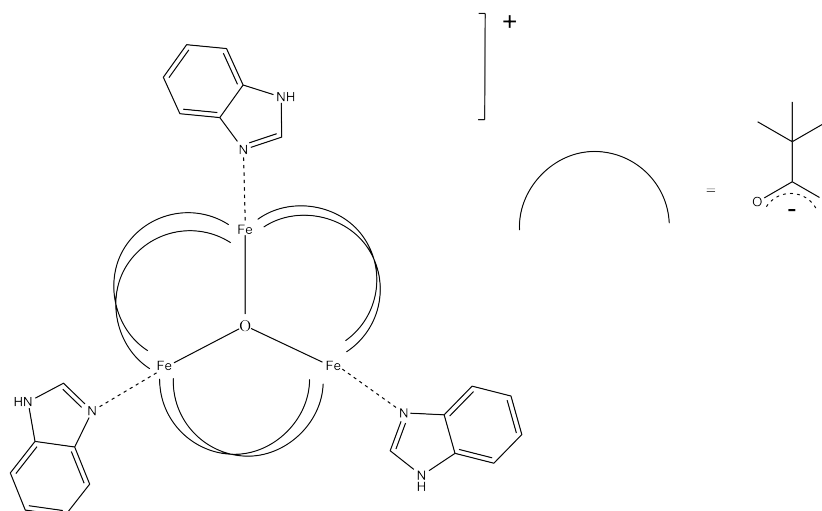


Abbildung 4.17: möglicher Strukturvorschlag des Molekülkations (**6**), als Gegenion dient vermutlich ein Pivalation

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wird bei einer Feldstärke von 1 T und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K durchgeführt. Die $\chi_M T$ -Werte zeigen bei abnehmender Temperatur einen typischen fallenden Verlauf, was auf antiferromagnetische Wechselwirkungen schließen lässt. Bei 2 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert $0.23\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und liegt etwas unter dem zu erwarteten Wert von $0.375\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ für einen Spingrundzustand von $S=1/2$. Im Hochtemperaturbereich wird ein Wert von $4.5\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ beobachtet. Dieser Wert liegt im Vergleich zu dem erwarteten spin-only Wert von $13.13\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ sehr viel niedriger. An der Steigung der Kurve ist gut zu erkennen, dass der spin-only Wert erst bei sehr viel höheren Temperaturen erreicht werden wird (siehe Abbildung 4.18). Es existieren insgesamt drei Wechselwirkungspfade zwischen den Eisen(III)-Ionen über den zentralen μ_3 -verbrückenden Sauerstoff. Für die Simulation werden nur zwei verschiedene Kopplungspfade angenommen (siehe Abbildung 4.19). Als Kopplungsmodell wird das Schema von Verbindung (**3**) verwendet. Es gibt eine stärkere Kopplung von $-27.6\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und zwei schwächere Kopplungen mit einem Wert von $-24.8\text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Somit können anhand der magnetischen Daten Rückschlüsse auf die Struktur der Verbindung gezogen werden. In der dreikernigen Einheit ist eine Fe-O-Bindung wahrscheinlich länger als die ande-

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

ren beiden, womit es zu den unterschiedlich starken Wechselwirkungen im Komplex kommt. Desweiteren wird eine Theta-Weiss Temperatur von -0.82 K für die Simulation berücksichtigt. Ähnlich zu den anderen Imidazolderivat-substituierten Dreikernen wird angenommen, dass es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den wasserstofftragenden Stickstoffatomen der Benzimidazole und den Pivalationen in der Elementarzelle kommt. Somit herrscht auch in der Elementarzelle dieser Verbindung eine schwache Wechselwirkung durch den Raum. Um eine genaue Aussage über die Bindungsverhältnisse treffen zu können, ist eine Strukturanalyse unumgänglich. Der qualitative Verlauf der magnetischen Suszeptibilitätswerte lässt jedoch auf eine analoge Koordination der Benzimidazole zu Verbindungen **(3)** und **(5)** an den Dreikern schließen.

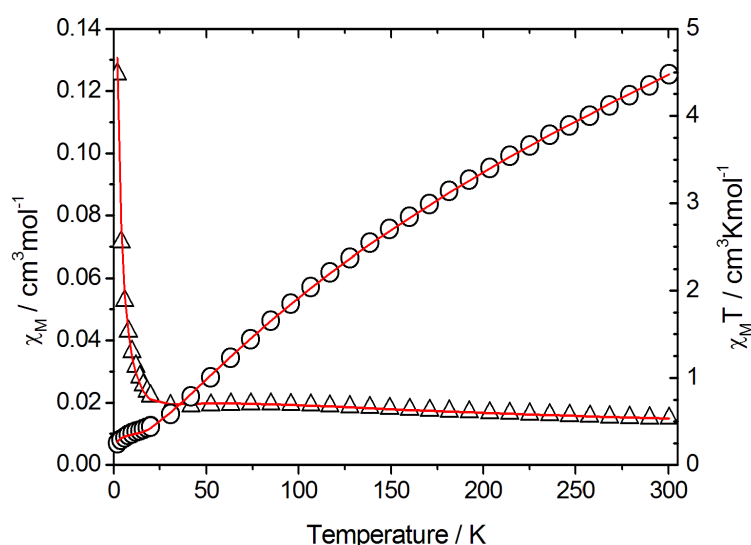


Abbildung 4.18: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(6)** in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linie: Simulation. $B = 1$ T, $T = 2 - 300$ K

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_{1,2}, J_{2,3} / \text{cm}^{-1}$	-24.4
$J_{1,3} / \text{cm}^{-1}$	-28.3
$\theta_{Weiss} / \text{K}$	-0.82

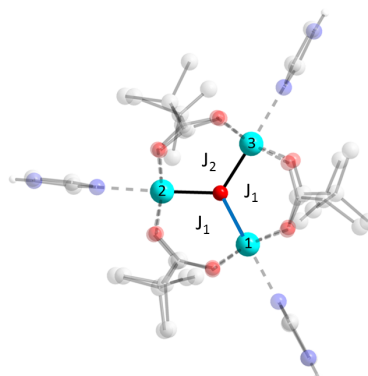


Abbildung 4.19: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von **(6)**
rechts: verwendetes Kopplungsschema

[Fe₃O(piv)₅(pdt)(OH₂)₂] (7)

Der im Folgenden vorgestellte Komplex [Fe₃O(piv)₅(pdt)(OH₂)₂] (**7**) wird durch die Reaktion des Eisen-6-Kerns [Fe₆O₂(OH)₂(piv)₁₂(THF)₂] (**10**) mit dem polyfunktionalen Pyrazin-2,3-ditetrazolliganden (H₂pdt) in Acetonitril erhalten. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels werden blassrosa Kristalle in einer sehr niedrigen Ausbeute erhalten. Diese besitzen eine ausreichend gute Qualität für die Einkristallröntgenstrukturanalyse. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P 2₁. Der eingesetzte Ausgangskomplex ist ein sechskerniger Eisenkomplex. Es wird vermutet, dass der H₂pdt-Ligand an dem sechskernigen Komplex angreift, wodurch dieser in die dreikernigen Einheiten überführt wird. Der zweifach deprotonierte Chelatligand koordiniert anstelle eines Wasserliganden und eines Pivalatliganden an die dreikernige Einheit. Der Produktkomplex ist nach außen hin neutral, es liegt lediglich noch ein Acetonitrilmolekül in der kleinsten asymmetrischen Einheit vor. Im Gegensatz zu literaturbekannten Verbindungen koordiniert der Ligand hier in einer neuen Weise.^{105,106} Genauer betrachtet, werden Fe2 und Fe3 über den einen Tetrazolatring miteinander verbrückt, analog zu der N-N-Einheit eines Pyrazolliganden.⁹⁸ In den hier bisher vorgestellten Verbindungen erfolgt die Verbrückung zweier Eisen(III)-Ionen immer durch zwei Carboxylatfunktionen. Hier wird eine der beiden durch den Liganden substituiert. Der zweite Tetrazolatring koordiniert mit einem seiner vier Stickstoffatome anstelle eines Wasserliganden an die apikale Position von Fe2. Bei Betrachtung der Bindungsverhältnisse im Molekül ist keine signifikante Verzerrung des dreikernigen Motivs zu erkennen. Der Chelatligand ist flexibel und dazu in der Lage seine einzelnen aromatischen Ringsysteme gegeneinander zu verdrehen. Ausgehend von der Pyrazinringebene ist der 1. Tetrazolring (1: N1 - N4) um 30.98° und der 2. Tetrazolring (2: N7 - N10) um 37.11° gedreht (siehe Abbildung 4.20).

Für magnetische Untersuchungen reichte die erhaltene Substanzmenge nicht aus.

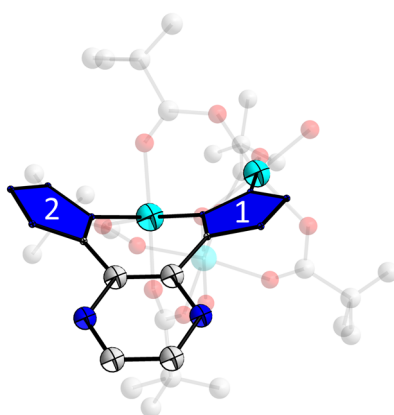


Abbildung 4.20: Darstellung der Molekülstruktur von (**7**): Sicht auf den Liganden pdt²⁻

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O13	1.876(5)
Fe2-O13	1.901(11)
Fe3-O13	1.923(11)
Fe2-N1	2.02(1)
Fe2-N7	2.126(7)
Fe3-N2	2.17(11)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O13-Fe2	120.7(4)
Fe1-O13-Fe3	119.3(3)
Fe2-O13-Fe3	119.9(7)

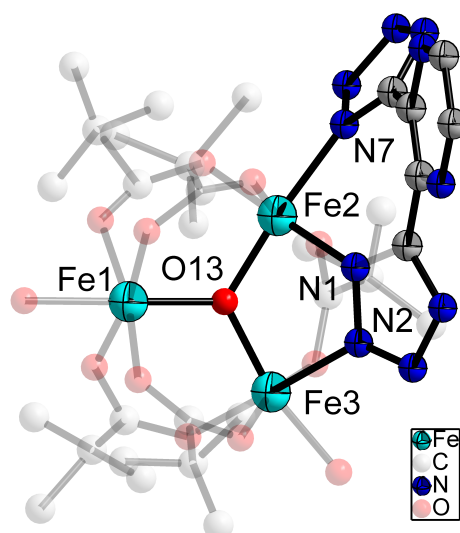


Abbildung 4.21: links: ausgewählte Bindungslängen und Winkel
rechts: Kugel-Stabdarstellung der Molekülstruktur von (7)

[Fe₃O(piv)₅(pic)₂(OH₂)] (8)

Verbindung [Fe₃O(piv)₅(pic)₂(OH₂)] (**8**) wird ausgehend von dem Eisen-3-Kern (**1**) und dem Chelatliganden 2-Picolinsäure in Acetonitril synthetisiert. Bei langsamem Einengen des Lösungsmittels entstehen rote Nadeln, die röntgenographisch untersucht werden können. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Cmcc_2$. Vom Ausgangskomplex sind ein Pivalat- und zwei Wasserliganden durch zwei Picolinate substituiert, wobei das dreikernige Motiv erhalten bleibt. Die apikale Position an Fe3 ist noch immer durch einen Wasserliganden besetzt, sodass diese Position zu weiteren chemischen Umsetzungen genutzt werden kann. Da mit den Picolinate zwei einfach deprotonierte Liganden an die dreikernige Einheit koordinieren, ist der Komplex nach außen hin neutral. Das Picolinate ist ein zweizähniger Ligand, der mit dem Eisen(III)-Ion einen fünfgliedrigen Chelatring bildet. Die Reaktion ist entropisch begünstigt, da drei Liganden gegen zwei ausgetauscht werden. Bei näherer Betrachtung der Bindungswinkel wird deutlich, dass der Winkel zwischen Fe1-O10-Fe2 um 6° größer ist als die beiden anderen Bindungswinkel (Fe1-O10-Fe3 und Fe2-O10-Fe3). Zurückzuführen ist dieser größere Winkel auf die fehlende zweite Verbrückung zwischen Fe1 und Fe2. Des Weiteren treten auch Unterschiede in den Bindungslängen des dreikernigen Motivs im Vergleich zum Ausgangskomplex (**1**) auf. Eine Eisen(III)-Sauerstoffbindung (Fe3-O10) ist mit 1.940 Å um 0.03 Å länger als die beiden anderen Bindungen mit jeweils 1.912 Å (Fe1-O10 und Fe2-O10). Die Fe-O-Fe-Bindungswinkel weichen mit durchschnittlich 2.8° von dem idealen 120° Dreieckswinkel der Ausgangsverbindung ab. Die strukturellen Besonderheiten sind im Hinblick auf die magnetischen Austauschwechselwirkungen entscheidend, um die

Simulationsparameter korrekt beschreiben zu können.

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O10	1.9118(5)
Fe2-O10	1.9118(5)
Fe3-O10	1.9406(4)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O10-Fe2	123.815(14)
Fe1-O10-Fe3	117.698(14)
Fe2-O10-Fe3	117.698(14)

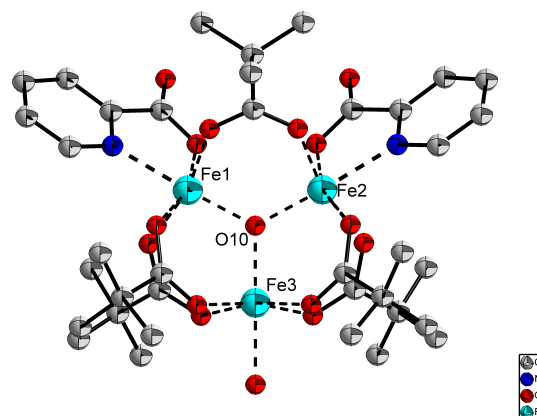


Abbildung 4.22: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Darstellung der Molekülstruktur von **(8)**, aus Übersichtsgründen
werden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt bei einer Feldstärke von 1 T und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K. Im Diagramm sind die experimentellen χ_M , die $\chi_M T$ -Daten sowie die entsprechenden besten Simulationen gegen die Temperatur aufgetragen (siehe Abbildung 4.23). Die $\chi_M T$ -Werte fallen bei sinkender Temperatur ab, was typisch für antiferromagnetisch vermittelte Wechselwirkungen ist. Bei 2 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert $0.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und entspricht dem erwarteten Wert von $0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ für einen Spingrundzustand von $S=1/2$. Im Hochtemperaturbereich wird ein Wert von $4.5 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ beobachtet. Dieser Wert liegt im Vergleich zu dem erwarteten spin-only Wert von $13.1 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ sehr viel niedriger, was durch die dominant antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb der Verbindung erklärt werden kann. Der spin-only Wert wird erst bei Temperaturen über 300 K erreicht werden. Die experimentellen Suszeptibilitätsdaten können mit Hilfe eines dreikernigen Modells mit insgesamt drei Wechselwirkungen und dem Simulationsprogramm JulX¹⁰² angepasst werden. Dabei werden zwei Kopplungen gleichgesetzt (siehe Abbildung 4.24). Aufgrund einer längeren Bindung zwischen Fe3 und O10 sind die zwei Kopplungen J_1 schwächer antiferromagnetisch als die Austauschwechselwirkung über die zwei kurzen Bindungen zwischen Fe1, O10 und Fe2 (J_2). Die Werte für die antiferromagnetischen Kopplungen von -28.7 cm^{-1} und -23.2 cm^{-1} liegen in der typischen Größenordnung für solche μ_3 -Oxo verbrückten Dreikerne.^{107,108} Bei der Simulation wird der g-Wert für die Eisen(III)-Ionen auf dem Wert 2.0 konstant gehalten.

Laut des $\chi_M T$ -Werts bei 2 K von $0.36 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ sollte ein Spingrundzustand von $S=1/2$ vorliegen. Um diese Annahme zu belegen, werden Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen und variablem Feld durchgeführt. Die erhal-

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

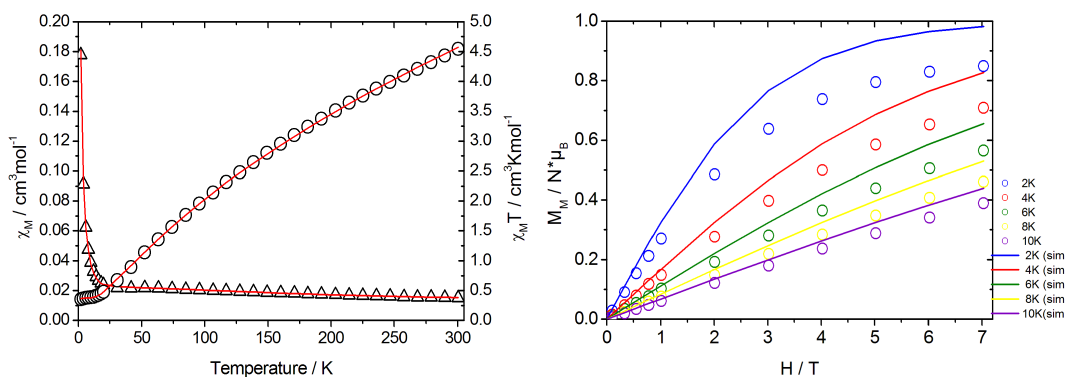


Abbildung 4.23: links: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(8)** in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linie Simulation. $B = 1 \text{ T}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$
rechts: Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen (2 - 10 K) und variablem Feld (0.01 - 7 T)

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{13}, J_{23} / \text{cm}^{-1}$	-23.2
$J_2: J_{12} / \text{cm}^{-1}$	-28.7

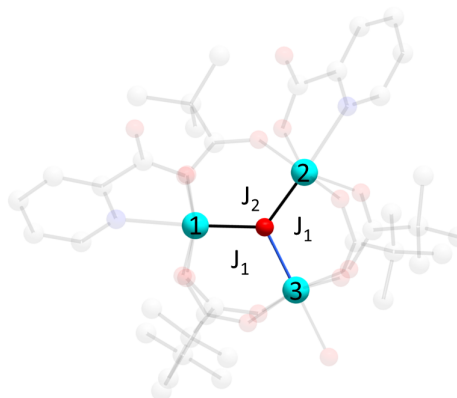


Abbildung 4.24: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von **(8)**
rechts: verwendetes Kopplungsschema

tenen experimentellen Daten werden in der Auftragung des magnetischen Moments gegen das Feld dargestellt (Abbildung 4.24). Die Kurven bei 2 und 4 K zeigen zwar den charakteristischen Verlauf: Sie steigen bei Erhöhung des Magnetfelds erst stark an und erreichen bei etwa 5 T ein Plateau, die Sättigungsmagnetisierung. Insgesamt ist aber festzustellen, dass die experimentellen Daten für einen $S=1/2$ Grundzustand zu niedrig verlaufen. Das magnetische Moment sollte bei hohen Feldern bei $1 \mu_B$ liegen, hier erreicht die Magnetisierung lediglich einen Wert von $0.84 \mu_B$ (für 2 K). Es ist also anzunehmen, dass weitere $S=1/2$ Zustände auch schon bei tiefen Temperaturen populiert sind.^{97,103}

In Abbildung 4.25 ist nur die Magnetisierungskurve für die tiefste Temperatur (2 K) dargestellt. Exemplarisch wird an diesem Beispiel eine Simulation des magnetischen Moments mit dem Programm JulX¹⁰² durchgeführt. Dieses bezieht unter anderem die

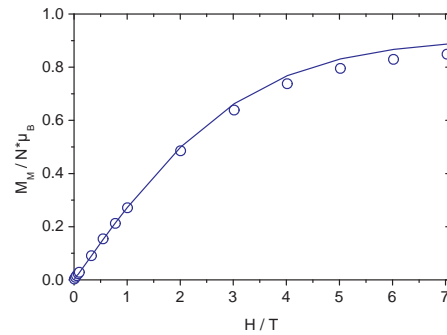


Abbildung 4.25: Magnetisierungsmessungen bei 2 K und variablem Feld (0.01 - 7 T), Simulation mittels anisotropen g-Wert und D-Faktor

vorliegenden Austauschwechselwirkungen, einen Anisotropiefaktor D der Einzelionen sowie einen anisotropen g -Wert in die Simulation der experimentellen Daten mit ein. Die Daten konnte unter Annahme eines anisotropen g -Werts von 1.825 ($g_{\parallel} = 2.0$ und $g_{\perp} = 1.7$) und eines positiven D -Werts von 0.748 cm^{-1} annähernd gut simuliert werden.⁹⁷

4.1.1.1 Zusammenfassung dreikerniger Komplexe

In diesem Kapitel wurden zahlreiche Verbindungen vorgestellt, die durch erfolgreiche Substitution der apikalen Liganden des Precursor-Dreikerns (**1**) mit unterschiedlichen Liganden synthetisiert werden konnten. Das Grundmotiv $\{\text{Fe}_3\text{O}\}^{7+}$ bleibt in allen Komplexen konsequent erhalten. Die einzelnen Komplexe unterscheiden sich aber sehr wohl in der Besetzung der restlichen Koordinationsstellen.

Verbindung (**2**) zeigt eine „unvollständige“ Substitution der apikalen Liganden. Es ist lediglich ein Wasserligand gegen ein 4-Cyanophenolat ausgetauscht, unabhängig von dem eingesetzten Verhältnis der Edukte. Es ist somit ein asymmetrisch substituierter Dreikern entstanden. Hingegen sind bei den Komplexen (**3**), (**5**) und (**6**) erfolgreich alle apikalen Positionen durch die Stickstoffliganden substituiert, hier sind symmetrisch substituierte Dreikerne entstanden. Eine strukturelle Besonderheit zeigen die Verbindungen (**7**) und (**8**). Dort werden neben den apikalen Liganden auch ein verbrückendes Pivalatmolekül ausgetauscht. Die hier verwendeten Liganden, Pyrazin-2,3-ditetrazol und 2-Picolinsäure, sind im Gegensatz zu den vorher eingesetzten, Chelatliganden. Diese sind in der Lage mit mehreren Atomen zu koordinieren, sodass unter Ausnutzung des Chelateffekts weitere Substitutionen nicht-apikaler Liganden (verbrückende Pivalate) nötig sind. Verbindung (**8**) zeigt die größte Verzerrung der Dreiecksbindungswinkel (Fe-O-Fe). Diese weichen mit 2.8° von dem Idealwinkel von 120° ab. Dies wird durch den Austausch eines Pivalatligandens durch zwei Picolinate begründet. Der Winkel zwischen den Eisen(III)-Ionen ist größer, da ein verbrückender Ligand (Pivalat) gegen zwei nicht-verbrückende Liganden (Picolinate) ausgetauscht ist.

Die beiden asymmetrisch substituierten Dreikerne besitzen den Vorteil gegenüber den anderen, dass an den apikalen Positionen noch Wasserliganden koordiniert sind. In Folgereaktionen sollte es möglich sein, diese restlichen Wasserliganden durch spezielle Brückenliganden zu ersetzen, um gezielt Dimere (im Fall von (**8**)), mehrkernige Verbindungen oder 1D-Ketten zu synthetisieren (im Fall von (**7**)).

Alle Komplexe zeigen ein ähnliches magnetisches Verhalten, da der antiferromagnetische Austausch allein über die zentrale μ_3 -Oxo Brücke vermittelt wird. Die Stärke des antiferromagnetischen Austauschs ist jedoch abhängig von den Bindungslängen der Eisen(III)-Ionen und dem μ_3 -verbrückenden Sauerstoffion in den dreikernigen Einheiten. Durch Simulation der experimentellen Daten der magnetischen Suszeptibilität kann gezeigt werden, dass Verbindung (**1**) die stärksten antiferromagnetischen Wechselwirkungen (-40.2 und -32.1 cm^{-1}) zeigt. In diesem Komplex existiert von allen hier

diskutierten Verbindungen die kürzeste Fe-O-Bindung mit 1.871 Å. Komplex **(8)** weist die längsten Fe-O-Bindungen auf, alle drei liegen über 1.9 Å. Folglich ist der antiferromagnetische Austausch hier am schwächsten, die Kopplungen betragen -23.2 und -28.7 cm⁻¹.

Die Verbindungen **(3)**, **(5)** und **(6)** zeigen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Komplexen, für die die Gegenionen (Pivalat- oder Perchlorationen), die in den Elementarzellen vorliegen, verantwortlich sind. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den protonierten Stickstoffatomen der Imidazoliganden und den Gegenionen, besteht eine schwache Wechselwirkung durch den Raum. Die Annahme dieser schwachen Wechselwirkung wird in den Simulationen der experimentellen Daten der magnetischen Suszeptibilität durch den Theta-Weiss Parameter berücksichtigt.

Durch nähere Betrachtung des Tieftemperaturbereichs der $\chi_M T$ -Werte kann für alle Verbindungen ein Grundzustand von $S \neq 0$ angenommen werden. Ob der durch die Suszeptibilitätsmessungen vermutete Grundzustand von $S=1/2$ vorliegt, sollten anschließende Magnetisierungsmessungen bestätigen. Die experimentellen Magnetisierungsdaten aller hier vorgestellten Dreikerne (außer **(2)**) liegen bei hohen Magnetfeldern unter dem Wert von $1 \mu_B$ für einen gut separierten Grundzustand von $S=1/2$. Die hier vorgestellten Moleküle zeigen bei tiefen Temperaturen keinen separierten Spingrundzustand, da noch weitere angeregte Zustände mit in den Grundzustand mischen.

Die antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen in den Dreikernen korrelieren direkt mit den Fe-O-Bindungslängen. Sind zwei der drei Fe-O-Bindungen kürzer, können eine stärkere und zwei schwächere J-Kopplungen definiert werden (Typ 2: b). Umgekehrt gilt bei zwei längeren Fe-O-Bindungen, dass eine schwache und zwei stärkere J-Kopplungen bestimmt werden können (Typ 2: a). Die Zusammenfassung über die dreikernigen Verbindungen ist in Abbildung 4.26 auf Seite 50 tabellarisch zusammengestellt.

Die magneto-strukturellen Ergebnisse der hier vorgestellten dreikernigen Verbindungen können hervorragend für die Untersuchungen höhernuklearer Verbindungen genutzt werden, die in den nun folgenden Kapiteln vorgestellt werden.

Abbildung 4.26: Vergleich der Bindungslängen, -winkel und der magnetischen Austauschwechselwirkungen der dreikernigen Verbindungen

Verbindung	(1) [H ₂ O]	(2) [OPhCN]	(3) [HImi]	(5) [HMeImi]	(6) [HBlmi]	(7) [pdI]	(8) [pic]
Raumgruppe	P 2 ₁ /n	P 2 ₁ /c	P m n b	C m c 2 ₁		P 2/m	C m c 2 ₁
Fe1-O Bindungslängen / Å	1.871	1.967	1.908	1.892		1.876	1.912
Fe2-O Bindungslängen / Å	1.946	1.897	1.904	1.911		1.901	1.912
Fe3-O Bindungslängen / Å	1.935	1.878	1.904	1.911		1.923	1.941
Fe1-O-Fe2 Bindungswinkel / °	120.1	120.05	119.76	120.18		120.7	123.82
Fe1-O-Fe3 Bindungswinkel / °	120.2	120.84	119.76	120.18		119.3	117.70
Fe2-O-Fe3 Bindungswinkel / °	119.7	119.09	120.48	119.64		119.9	117.70
Dreieckstyp	Typ 2: b	Typ 2: a	Typ 2: a	Typ 2: b		Typ 2: b	Typ 2: a
J ₁ / cm ⁻¹	-40.2	-34.7	-25.8	-35.2		-28.3	-23.2
J ₂ / cm ⁻¹	-32.1	-24.1	-33.4	-28.9		-24.4	-28.7
g-Wert	2.0	2.0	2.0	2.0		2.0	2.0
Theta-Weiss / K			-1.35	-1.73		-0.82	

4.1.2 Fünfkernige μ_3 -Oxo verbrückte Komplexe: $\{\text{Fe}_5\text{O}_2\}^{11+}$

HDMEA₃[Fe₅O₂(piv)₈(pdc)₂] (9)

Komplex HDMEA₃[Fe₅O₂(piv)₈(pdc)₂] (9) wird synthetisiert durch die Reaktion des Eisendreikerns (1) mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (H₃pdc) in Toluol. Als Base werden drei Äquivalente Dimethylamin (DMEA) hinzugegeben, um die vollständige Deprotonierung des Liganden zu gewährleisten. Die Kristallstruktur des Molekülanions ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in Form roter Blöcke durch langsames Einengen des Lösungsmittels. Diese können röntgenographisch untersucht werden und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe P 2/m. Der Eisenfünfkern kann als doppelter μ_3 -Oxo verbrückter Eisendreikern betrachtet werden, wobei sich die zwei Eisendreikerne das zentrale Eisen(III)-Ion Fe₃ teilen. Das zentrale Fe₃ bildet mit seinen benachbarten Sauerstoffionen einen Winkel von 93°. Werden alle Eisen(III)-Ionen betrachtet, bilden sie im Komplex eine dachartige Konformation (siehe Abbildung 4.28). Die jeweils außen liegenden Eisen(III)-Ionen der Dreikerne (Fe₁ und Fe₅ sowie Fe₂ und Fe₄) werden über je eine Pyrazolatgruppe des pdc³⁻-Liganden verbrückt. Zudem koordinieren die Carboxylatarme des Pyrazolatliganden zusätzlich die äußeren Eisen(III)-Ionen. Der chelatisierende Effekt des Liganden zeigt sich durch die Ausbildung der stabilen fünfgliedrigen Koordinationsringe. Die restlichen Koordinationsstellen werden durch verbrückende Pivalatmoleküle abgesättigt. In den dreikernigen Einheiten existieren unterschiedliche Fe-O-Bindungslängen. Die Fe₃-O₉-Bindung ist mit 1.96 Å deutlich länger als die beiden anderen Fe-O-Bindungen (Fe₁-O₉ und Fe₂-O₉) mit 1.90 Å. Die Fe-O-Fe-Bindungswinkel weichen außerdem stark von dem idealen 120°-Dreieckswinkel ab (siehe Abbildung 4.27). Auf Grund der Starrheit des koordinierenden und chelatisierenden Liganden werden die dreikernigen Einheiten verzerrt. Der Komplex ist dreifach negativ geladen. Aus diesem Grund befinden sich in der kleinsten asymmetrischen Einheit der Elementarzelle noch drei Dimethylammoniumionen, die die negative Ladung des Komplexes ausgleichen. Der Komplex kann außerdem mit anderen Aminbasen synthetisiert werden. Bei Zugabe von Trimethylamin oder Diethylmethylamin entstehen isostrukturelle Komplexe mit der jeweiligen eingesetzten Base als Gegenkation.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O9	1.897(4)
Fe2-O9	1.893(4)
Fe3-O9	1.958(4)
Fe3-O21	1.958(4)
Fe4-O21	1.901(4)
Fe5-O21	1.894(4)
Fe1-N3	2.159(7)
Fe2-N1	2.128(5)
Fe4-N2	2.159(6)
Fe5-N4	2.129(6)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O9-Fe2	115.8(2)
Fe1-O9-Fe3	124.0(2)
Fe2-O9-Fe3	118.8(2)
O9-Fe3-O21	93.9(2)
Fe3-O21-Fe4	124.6(2)
Fe3-O21-Fe5	118.4(2)
Fe4-O21-Fe5	115.4(2)

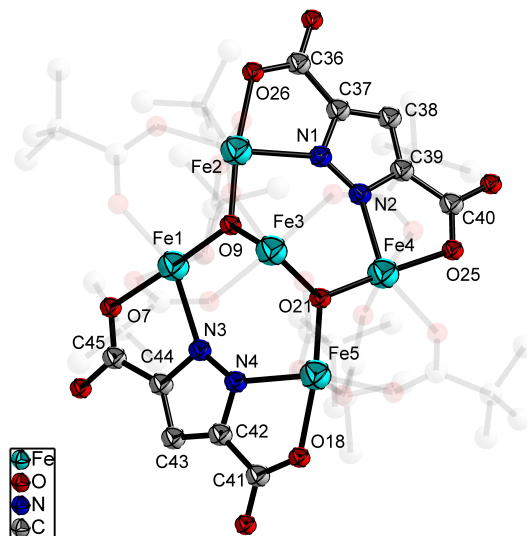


Abbildung 4.27: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Kugel-Stab-Darstellung der Kristallstruktur des Molekülanions (9)

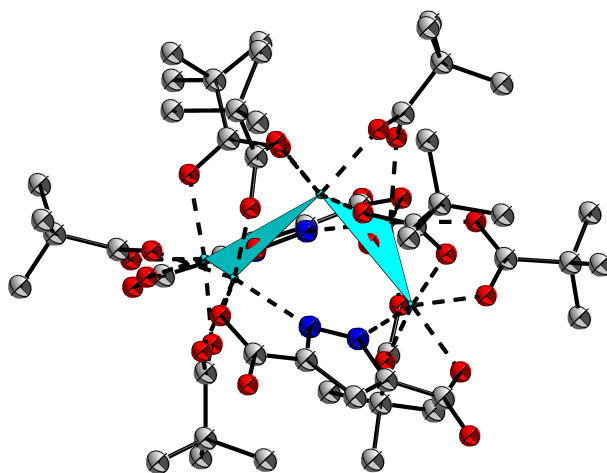


Abbildung 4.28: Kugel-Stab Darstellung der Kristallstruktur von (9)

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität wird bei einem externen Magnetfeld von 1 Tesla und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K durchgeführt. Die Grafik in Abbildung 4.29 zeigt einerseits die experimentell bestimmten χ_M - und $\chi_M T$ -Daten, die gegen die Temperatur aufgetragen sind und andererseits die besten Simulationen der Daten. Die $\chi_M T$ -Werte fallen bei abnehmender Temperatur ab, was den typischen Verlauf für antiferromagnetisch gekoppelte Systeme darstellt. Bei 2 K beträgt der $\chi_M T$ -

Wert $0.27 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ und liegt etwas tiefer als der erwartete Wert für einen Grundzustand von $S=1/2$ ($0.375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$). Im Hochtemperaturbereich bei 300 K ist der $\chi_M T$ -Wert wiederum zu gering, er beträgt nur $5.36 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$. Für fünf unabhängige Spinzentren wird ein spin-only Wert von $23.85 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ erwartet. Eine vollständige „Entkopplung“ der Spins wird erst bei sehr viel höheren Temperaturen auftreten. Das zu Grunde liegende Kopplungsmodell ist in Abbildung 4.30 veranschaulicht. Die beste Simulation wird mit dem Programm CLUMAG¹⁰⁹ ($\hat{H} = -2J_{ij} \sum \hat{S}_i \hat{S}_j$ -Notation) berechnet. Es werden acht Kopplungen angenommen, wobei nur drei von diesen unterscheidbar sind. Die Kopplungen der Eisen(III)-Ionen über die μ_3 -Oxo Brücke sind durch die Fe-O-Bindungslängendifferenzen unterschiedlich stark. J_1 , die Wechselwirkung über die längere Fe-O-Bindung wird mit einem Wert von -32.8 cm^{-1} simuliert. Die Wechselwirkungen über die kürzere Fe-O-Bindung (J_2) beträgt -34.1 cm^{-1} und ist somit die stärker antiferromagnetische Wechselwirkung. Der schwächste antiferromagnetische Austausch (-14.1 cm^{-1}) findet über die N-N-Einheit der Pyrazolatgruppen statt. Im Vergleich zur Wechselwirkung über den μ_3 -verbrückenden Sauerstoff, ist diese nur etwa halb so groß. Ausschlaggebend hierfür sind der längere Kopplungsweg über eine zweiatomige Brücke, sowie die unterschiedlich vorliegenden Verbrückungswinkel. Der Fe-O-Fe-Winkel beträgt durchschnittlich 120° , der Winkel über die N-N-Einheit hingegen nur 116° , was in Kombination mit den längeren Bindungslängen zu schwächeren antiferromagnetischen Wechselwirkungen führt. Der g-Wert wird bei der Simulation auf den Wert 2.0 fixiert, der einem Eisen(III)-Ion mit einem Spin von 5/2 entspricht.

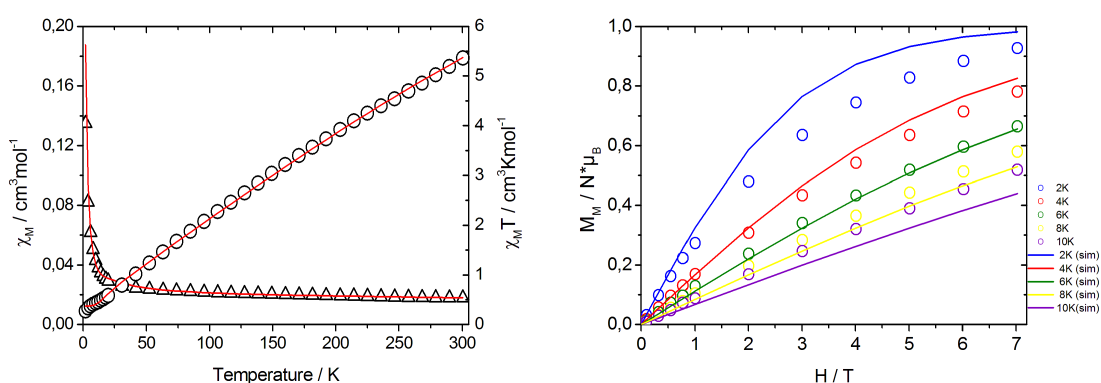


Abbildung 4.29: links: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(9)** in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linie Simulation. $B = 1 \text{ T}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$
rechts: Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Temperaturen (2 - 10 K) und variablem Feld (0.01 - 7 T)

Um eine genauere Aussage über den Spingrundzustand der Verbindung treffen zu können, werden Magnetisierungsmessungen bei insgesamt fünf Temperaturen (2 -

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

10 K) und variablem Feld (0.01 - 7 T) vorgenommen. Bei sehr tiefen Temperaturen wird die beste thermische Separation des Spingrundzustandes erwartet. Die bei 2 K experimentell erhaltene Magnetisierungskurve liegt im Gesamtverlauf zu niedrig. Sie erreicht bei 7 Tesla lediglich einen Wert von $0.92 \mu_B$ statt den erwarteten $1 \mu_B$ für einen Spingrundzustand von $S=1/2$. Die erhaltenen Magnetisierungskurven können nicht mit einer Brillouin-Funktion, der ein Spingrundzustand von $S=1/2$ zu Grunde liegt, simuliert werden. Vermutlich ist der erwartete Spingrundzustand von $S=1/2$ nicht genügend isoliert, sodass auch andere $S=1/2$ oder höhere Zustände bereits bei tiefen Temperaturen populiert sind.^{97,103}

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{1,2}, J_{4,5} / \text{cm}^{-1}$	-32.8
$J_2: J_{1,3}, J_{2,3}, J_{3,4}, J_{3,5} / \text{cm}^{-1}$	-34.1
$J_3: J_{1,5}, J_{2,4} / \text{cm}^{-1}$	-14.1

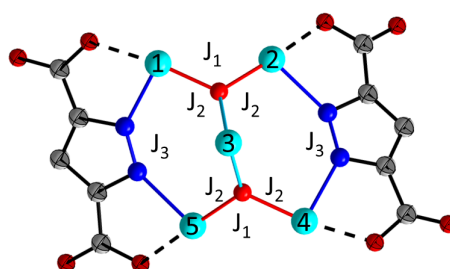


Abbildung 4.30: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von (9)
rechts: verwendetes Kopplungsschema

4.1.2.1 Zusammenfassung fünfkerniger Komplexe

Dieser aus zwei μ_3 -Oxo-verbrückten Dreikernen aufgebaute Fünfkern besitzt strukturell sowie in seinen magnetischen Eigenschaften große Ähnlichkeiten zu den in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Eisendreikernen.

Wie in den dreikernigen Einheiten existieren auch hier unterschiedlich lange Fe-O-Bindungen: Es liegen eine kürzere und zwei längere Fe-O-Bindungen vor (Typ 2: b). Die Abweichungen der Fe-O-Fe-Bindungswinkel beträgt durchschnittlich 3.1° und ist auf die Koordination des starren pdc^{3-} -Liganden zurückzuführen. Die zwei koordinierenden Chelatliganden bieten jeweils zwei Eisen(III)-Ionen über den Pyrazolatring eine zusätzliche Verbrückungsmöglichkeit.

Durch die strukturellen und magnetischen Untersuchungen der dreikernigen Verbindungen ist es möglich eine genaue Zuordnung der J-Kopplungen für die Simulation der experimentellen Suszeptibilitätsdaten des Fünfkerns zu treffen. Insgesamt können drei unterschiedlich stark ausgeprägte antiferromagnetische Wechselwirkungen beschrieben werden. Die stärkste antiferromagnetische Kopplung J_2 findet zwischen den Eisen(III)-Ionen über die μ_3 -Oxo Brücke mit dem kürzesten Bindungsab-

stand statt. Es folgt Wechselwirkung J_1 über die etwas längere Fe-O-Fe-Bindung und schließlich Wechselwirkung J_3 , welche die schwächste Kopplung über die Distickstoffeinheit des Pyrazolatligandens ist.

Der aus der Suszeptibilitätsmessung erhaltene Spingrundzustand von $S \neq 0$ wird mittels Magnetisierungsmessungen überprüft. Analog zu den anderen dreikernigen Verbindungen liegt kein isolierter Spingrundzustand vor.

4.1.3 Sechskernige μ_3 -Oxo verbrückte Komplexe: $\{\text{Fe}_6\text{O}_2\}^{14+}$

Das Dimerisierungsprodukt aus zwei Eisendreikernen der allgemeinen Form $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CR})_6(\text{L})_3]^+$ ist ein Eisensechskern, $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CR})_{12}(\text{L})_2]$ (R: H, CH₃, ^tBu, L: H₂O, EtOH, MeOH, Py, Pip, THF). Analog zu den dreikernigen Komplexen ist es auch bei den sechskernigen Verbindungen möglich die apikalen Liganden zu substituieren. Die Reaktionen mit Chelatliganden sind dabei begünstigt, da sie eine Entropiezunahme des Systems bewirken, wie in Kapitel 3 näher beschrieben ist. In der Literatur sind bereits einige Beispiele mit erfolgreich substituierten Sechskernen bekannt.^{91–93} Im Folgenden werden zuerst zwei bereits veröffentlichte Sechskerne vorgestellt, um deren strukturelle und magnetische Eigenschaften besser zu verstehen. Desweiteren werden drei neuartige Verbindungen, die mit Hilfe dieses Ansatzes und bisher noch nicht verwendeten Liganden synthetisiert werden können, dargestellt.

Überblick über bereits veröffentlichte Sechskerne

$[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{CR})_{12}(\text{L})_2]$

Durch Lösen des Dreikerns (**1**) in MeCN und THF entsteht der sechskernige Komplex $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_{12}(\text{thf})_2]$ (siehe Abbildung 4.32).⁹⁰ Strukturell betrachtet sind zwei μ_3 -Oxo verbrückte Eisendreikerne über zwei μ_2 -hydroxo Ionen miteinander verknüpft. Die restlichen freien Koordinationsstellen werden durch verbrückende Pivalate und THF Liganden (apikale Positionen) besetzt. Wie bei den dreikernigen Komplexen $\{\text{Fe}_3\text{O}\}^{7+}$ existiert auch in den dreikernigen Einheiten des Sechskerns zwischen den Eisen(III)-Ionen und dem μ_3 -verbrückenden Sauerstoff eine signifikant kürzere Bindung. Diese Bindung zwischen Fe2 und O1 beträgt 1.856 Å. Die längeren Bindungen, Fe1-O1 und Fe3-O1, sind durchschnittlich 1.97 Å lang. Die Bindungswinkel über den μ_3 -verbrückenden Sauerstoff weichen leicht von dem Idealwinkel von 120° ab. Dabei ist hervorzuheben, dass die Winkel der Eisen(III)-Ionen Fe1-O1-Fe3, die zusätzlich über μ_2 -verbrückende Hydroxide mit der zweiten dreikernigen Einheit verbunden sind, mit durchschnittlich 122.6° die größte Abweichung vom idealen Dreieckswinkel zeigen. Der Eisensechskern $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{12}(\text{thf})_2]$ (**10**) ist in Abbildung 4.32 in verschiedenen Darstellungsformen abgebildet. Die sechs Eisen(III)-Ionen bilden eine Wanne, wobei die beiden verbrückenden μ_2 -hydroxo Ionen über der zentralen Ebene stehen. Diese zeigen in die gleiche Richtung, der O3-O4-Abstand beträgt lediglich 2.573(3) Å.

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O1	1.954(2)
Fe2-O1	1.856(1)
Fe3-O1	1.975(2)
Fe1-O4	1.995(7)
Fe6-O4	2.005(2)
O3-O4	2.573(3)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O1-Fe2	119.11(9)
Fe1-O1-Fe3	121.57(9)
Fe2-O1-Fe3	118.91(8)
Fe1-O4-Fe6	131.04(9)
Fe3-O3-Fe4	139.5(1)

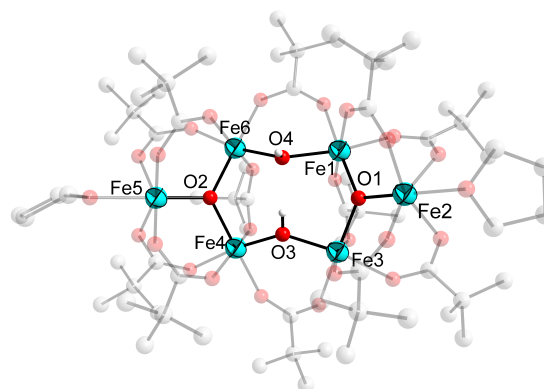


Abbildung 4.31: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur von Verbindung (10)
(halbtransparent)¹¹⁰

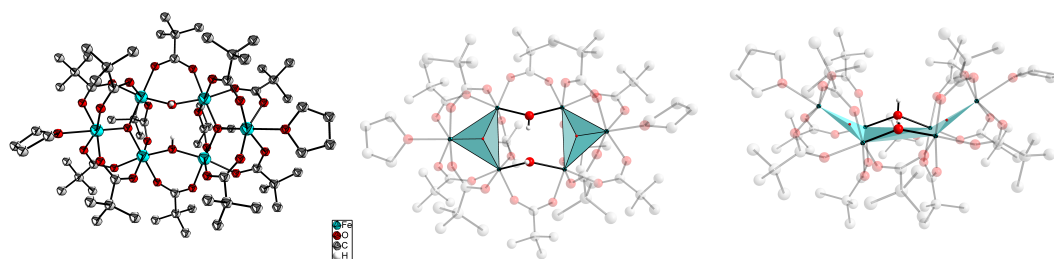


Abbildung 4.32: Darstellung der Kristallstruktur von (10):
links: Kugel-Stab-Modell
Mitte: Draufsicht des Moleküls mit Koordinationspolyedern
rechts: Seitenansicht des Moleküls (Wannenform)

Die magnetische Suszeptibilität wird bei einem Magnetfeld von 1 T in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K gemessen. Abbildung 4.33 zeigt zum einen die Auftragung der $\chi_M T$ - und der χ_M -Werte gegen die Temperatur sowie die dazugehörigen besten Simulationen. Der zu niedrigen Temperaturen abfallende Kurvenverlauf der $\chi_M T$ -Werte ist typisch für antiferromagnetische Wechselwirkungen der Metallionen. Bei 2 K geht der $\chi_M T$ -Wert gegen 0, da ausschließlich antiferromagnetische Wechselwirkungen im Komplex vorliegen ($S=0$). Bei 300 K wird der erwartete spin-only Wert von $26.26 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für sechs völlig unabhängige Spinzentren ($S=5/2$) nicht erreicht. Der experimentelle Wert von $7.1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ liegt weit darunter. Die $\chi_M T$ -Kurve steigt allerdings noch an, sodass der spin-only Wert erst bei höheren Temperaturen erreicht werden wird. Die durch Einkristallröntgenstrukturanalyse ermittelten Bindungslängen sind die Grundlage des verwendeten Kopplungsmodells der Simulation. Diese wird mit dem Programm CLUMAG¹⁰⁹ ($\hat{H} = -2J_{ij} \sum \hat{S}_i \hat{S}_j$ - Notation) durchgeführt. Es wird

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

von einem sechskernigen Komplex ausgegangen, der insgesamt acht magnetische Wechselwirkungen beinhaltet (siehe Abbildung 4.34). Drei dieser Wechselwirkungen sind unterscheidbar. J_1 ist mit -36.3 cm^{-1} die stärkste antiferromagnetische Wechselwirkung, die im Komplex vorliegt. Diese wird zwischen Fe1-O1-Fe2 und Fe3-O1-Fe2 (bzw. Fe4-O2-Fe5 u Fe6-O2-Fe5) beobachtet. J_2 ist mit -30.9 cm^{-1} etwas schwächer antiferromagnetisch, da sie zwischen den zwei längeren Fe-O-Bindungen, Fe1-O1-Fe3 (bzw. Fe4-O2-Fe6) in der dreikernigen Einheit vorliegt. J_3 , die schwächste antiferromagnetische Wechselwirkung im Komplex, wird über die μ_2 -Hydroxo Brücken beobachtet. Die Kopplung zwischen Fe1-O4-Fe6 (bzw. Fe3-O3-Fe4) beträgt 7 cm^{-1} .

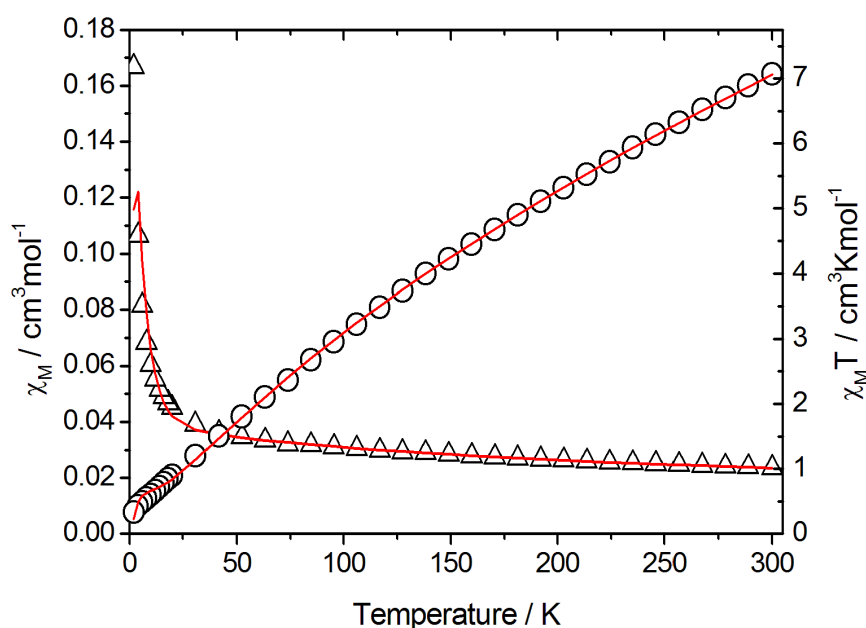


Abbildung 4.33: Messung der magnetischen Suszeptibilität von (10) in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T; rote Linien: Simulationen. $B = 1 \text{ T}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{1,2}, J_{2,3}, J_{4,5}, J_{5,6} / \text{cm}^{-1}$	-36.3
$J_2: J_{1,3}, J_{4,6} / \text{cm}^{-1}$	-30.9
$J_3: J_{1,6}, J_{3,4} / \text{cm}^{-1}$	-7.4

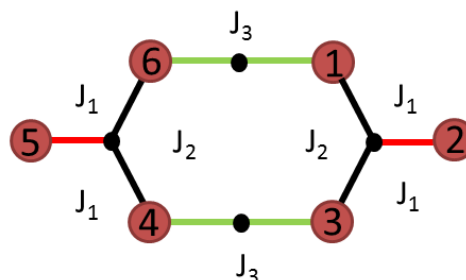


Abbildung 4.34: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von (10)
rechts: verwendetes Kopplungsschema

[Fe₆O₂(O)₂(piv)₁₂(L)₂]

Durch Umsetzung des Eisen-6-Kerns (**10**) mit einer Wasserstoffperoxid-Lösung ist es möglich die beiden μ_2 -hydroxo Ionen in ein μ_2, μ_2 -peroxo Ion zu überführen, wobei folgende Verbindung entsteht [Fe₆O₂(O)₂(piv)₁₂(thf)₂] (**11**).¹¹¹ Ein Vergleich der vorliegenden Bindungslängen und -winkel der dreikernigen Einheiten zu dem zuvor vorgestellten Sechskern, zeigt, dass sich die Struktur des Komplexes verändert hat. Es existiert noch immer eine signifikant längere Bindung in der dreikernigen Einheit. Diese ist zwischen Fe1A und O2 1.983 Å lang, die Bindungen Fe2-O2 und Fe3-O2 sind im Durchschnitt um 0.1 Å kürzer. Eine größere Veränderung lässt sich bei den Bindungswinkeln erkennen. Die Winkel zwischen Fe3-O2-Fe1A und Fe3-O2-Fe2 sind mit 122.7° und 121.6° leicht größer als der Idealwinkel von 120°. Hingegen beträgt der Bindungswinkel zwischen Fe2-O2-Fe1A 115.6°, er ist signifikant spitzer, was durch die neu geknüpfte O-O-Bindung zu erklären ist, die die zwei Eisen(III)-Ionen dichter zusammendrückt.

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1A-O2	1.983(4)
Fe2-O2	1.907(5)
Fe3-O2	1.862(4)
Fe1A-O1	2.030(4)
Fe2A-O1	2.010(3)
Fe2-O1A	2.010(3)
Fe1-O1A	2.030(4)
O1-O1A	1.447(6)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe3-O2-Fe1A	122.7(2)
Fe3-O2-Fe2	121.6(2)
Fe2-O2-Fe1A	115.6(2)
Fe1-O1A-Fe2	127.7(2)

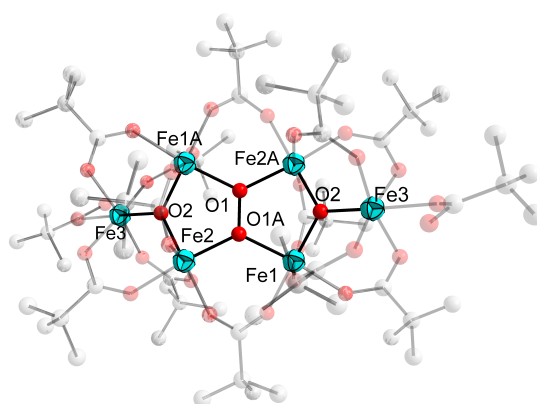


Abbildung 4.35: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Kugel-Stab-Darstellung der Molekülstruktur (**11**)¹¹¹

Somit ist die geometrische Struktur des Sechskerns grundlegend verändert, denn er liegt nicht mehr länger in einer Wannenform vor. Die sechs Eisen(III)-Ionen ordnen sich sesselförmig an (siehe Abbildung 4.36). Die Bindung zwischen den beiden Sauerstoffionen rückt diese nun deutlich näher zusammen, der Abstand beträgt 1.447(6) Å. Diese neugeknüpfte Bindung ist für den Konformationswechsel von der Wannen- in die Sesselform verantwortlich. Die Peroxosauerstoffionen liegen nun in der zentralen Ebene, die durch die Eisen(III)-Ionen aufgespannt wird.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

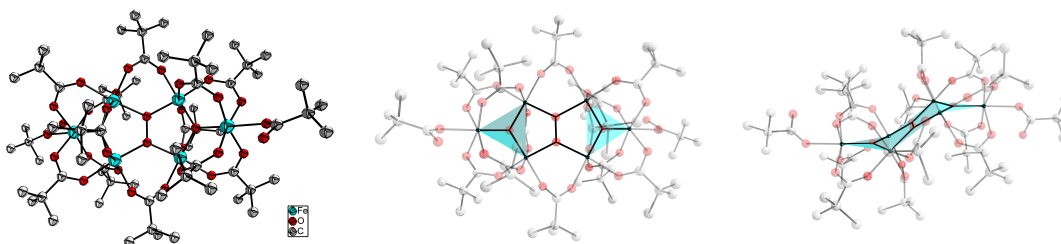


Abbildung 4.36: Darstellung der Kristallstruktur von (11)

links: Kugel-Stab-Modell¹¹¹

Mitte: Draufsicht des Moleküls mit Koordinationspolyedern

rechts: Seitenansicht des Moleküls (Sesselform)

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt bei einem Magnetfeld von 1 T und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K. Die $\chi_M T$ gegen T-Werte zeigen bei abnehmender Temperatur einen fast linearen Abfall, der bei etwa 10 K in einem Plateau nahe dem Wert 0 endet. Der Abfall der $\chi_M T$ -Werte bestätigt die antiferromagnetischen Wechselwirkungen in dem sechskernigen Komplex. Bei 300 K beträgt der $\chi_M T$ gegen T-Wert $6.8 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, der erwartete spin-only Wert für sechs unabhängige Spinzentren liegt mit $26.3 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ deutlich höher. Die thermische Energie reicht bei 300 K noch nicht aus, um alle Spins unabhängig voneinander zu betrachten. Dieses wird erst bei sehr viel höheren Temperaturen zu beobachten sein. Zur Simulation der experimentellen Daten wird das Programm CLUMAG¹⁰⁹ ($\hat{H} = -2J_{ij} \sum \hat{S}_i \hat{S}_j$ -Notation) benutzt. Es liegen insgesamt acht Kopplungen im Komplex vor, wovon drei unterschieden werden (siehe Abbildung 4.37). Durch röntgenographische Untersuchungen belegt, liegen in den dreikernigen Einheiten unterschiedliche Bindungslängen und Bindungswinkel vor. J_1 , welches die stärkste antiferromagnetische Kopplung über die zwei kurzen Bindungslängen darstellt, Fe2-O2-Fe3, beträgt -35.6 cm^{-1} . Es folgt J_2 , über die längeren Bindungen zwischen Fe1A-O2-Fe3 und Fe1A-O2-Fe2, mit 31.2 cm^{-1} . Die antiferromagnetische Wechselwirkung J_3 , die über die Peroxo-Brücke zu beobachten ist, ist am schwächsten (zwischen Fe1A-O1-Fe2A). Sie beträgt nur -18.0 cm^{-1} . Der g-Wert wird bei der Simulation auf 2.0 fixiert.

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{2,3}, J_{4,6} / \text{cm}^{-1}$	-35.6
$J_2: J_{1,2}, J_{1,3}, J_{4,5}, J_{5,6} / \text{cm}^{-1}$	-31.2
$J_3: J_{1,4}, J_{2,5} / \text{cm}^{-1}$	-18.0

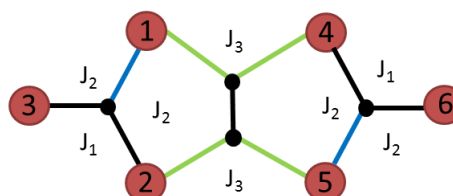


Abbildung 4.37: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von (11)

rechts: verwendetes Kopplungsschema

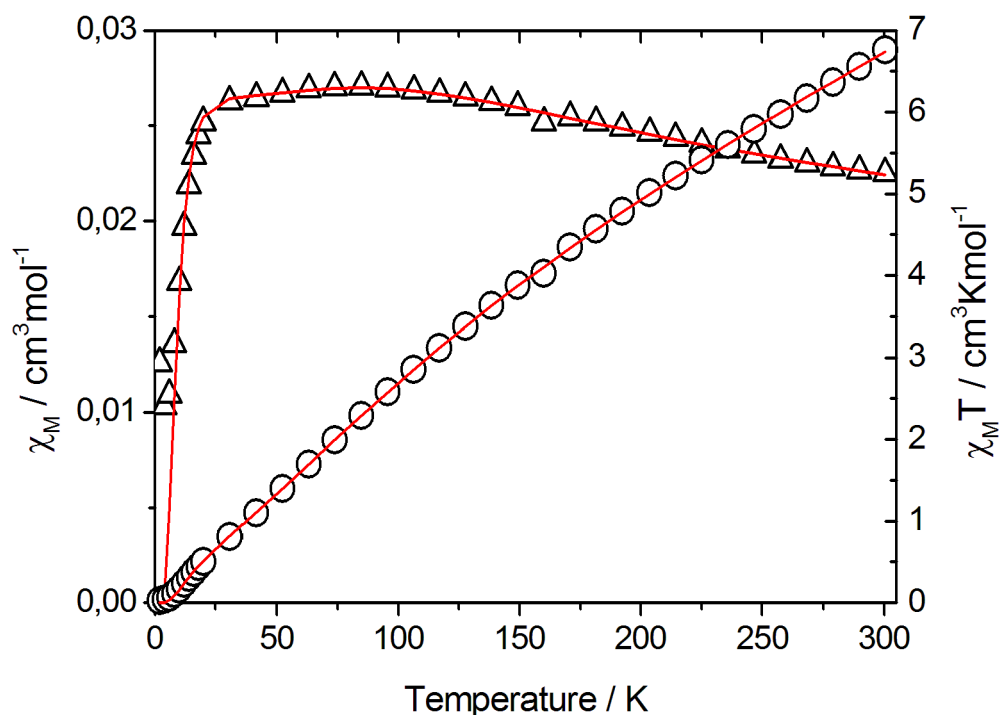


Abbildung 4.38: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(11)** in der Auftragung χ_M gegen T und $\chi_M T$ gegen T ; rote Linie Simulation. $B = 1$ T, $T = 2 - 300$ K

Neue Sechskerne

$[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{pic})_2]$ (**12**)

Durch Reaktion des Eisensechskerns **(10)** mit 2-Picolinsäure in Acetonitril kann Komplex **(12)** erhalten werden. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels kristallisiert das Produkt in Form roter Blöcke in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die apikalen Positionen werden durch zwei chelatisierende Picolinate substituiert. Somit sind auf beiden Seiten des Komplexes ein THF- und ein Pivalatligand ausgetauscht (siehe Abbildung 4.39). Die Picolinate verbrücken über den Carboxylatsauerstoff je zwei Eisen(III)-Ionen, somit führt die Einführung der Chelatliganden, im Vergleich zur Ausgangsverbindung, zu strukturellen Änderungen im Komplex. Diese äußern sich durch stark unterschiedliche Bindungslängen und -winkel. In den dreikernigen Einheiten existieren zwei kürzere Bindungslängen, sie sind durchschnittlich 1.9 Å lang (zwischen Fe2-O1 und Fe3-O1). Die Bindungslänge zwischen Fe1-O1 beträgt 1.97 Å und ist damit signifikant länger als die beiden anderen Bindungen. Die Bindungswinkel im dreikernigen Motiv weichen sehr stark vom Idealwinkel von 120° ab. Der größte Winkel zwischen Fe1-O1-Fe2 beträgt 140.5° . Danach folgt der Bindungswinkel zwischen Fe1-O1-Fe3 mit 117.8° und schließlich der kleinste Winkel zwischen Fe2-O1-Fe3 mit

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

98.1°. Die zwei bereits literaturbekannten Sechskerne, die im Abschnitt vorher vorgestellt sind, zeigen zum einen eine wannenartige zum anderen eine sesselförmige Anordnung der Eisen(III)-Ionen. In Komplex **(12)** bilden alle Eisen(III)-Ionen eine Ebene und die μ_2 -verbrückenden Hydroxygruppen beanspruchen den größtmöglichen Abstand voneinander. Eine Gruppe steht oberhalb, die andere unterhalb zu der durch die Eisen(III)-Ionen aufgespannten Ebene (siehe Abbildung 4.40). Die Picolinat-Liganden koordinieren in einem solchen Winkel, dass sie auch in der Ebene liegen. Die Pivalat-Liganden richten sich ober- und unterhalb der Ebene aus.

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O1	1.873(3)
Fe2-O1	1.973(3)
Fe3-O1	1.900(2)
Fe2-O9	2.008(4)
Fe3-O9	1.999(3)
Fe1-O2	1.972(2)
Fe2'-O2	1.940(3)
Fe3-N1	2.164(3)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O1-Fe2	140.5(2)
Fe1-O1-Fe3	117.8(1)
Fe2-O1-Fe3	98.1(1)
Fe2-O9-Fe3	93.8(1)
Fe1-O2-Fe2'	124.2(1)

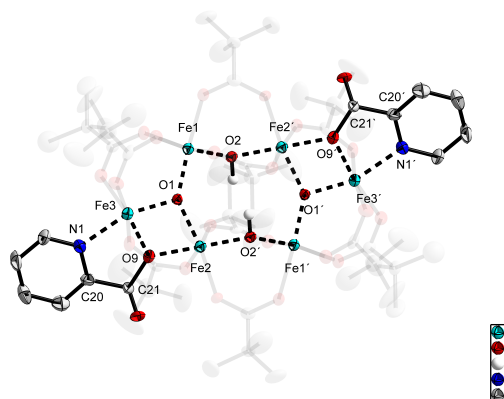


Abbildung 4.39: links: ausgewählte Bindungslängen, -winkel
rechts: Ellipsoide Darstellung der Molekülstruktur von **(12)**, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Übersichtsgründen nicht dargestellt

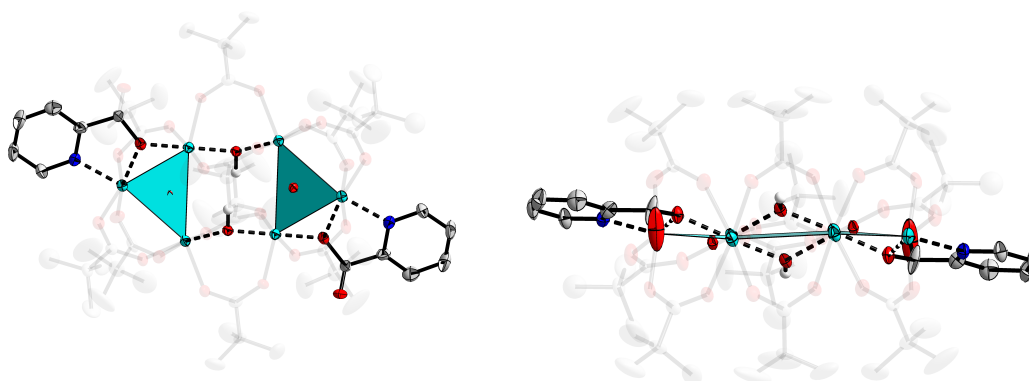


Abbildung 4.40: Darstellung der Kristallstruktur von **(12)**
links: Draufsicht des Moleküls mit Koordinationspolyedern
rechts: Seitenansicht des Moleküls

Durch bereits veröffentlichte Eisensechskerne ist bekannt, dass sich bei den Substitutionsreaktionen der diamagnetische Grundzustand von $S=0$ in einen paramagnetischen Grundzustand von $S=5$ verändert.^{91–93} Das zugrunde liegende Kopplungsschema ist in Abbildung 4.41 dargestellt. Durch die Einführung eines neuen Wechselwirkungspfades über den Carboxylatsauerstoff des Picolinats kommt es einerseits zu einer geometrischen Verzerrung im Komplex und andererseits zu einer Verschiebung der antiferromagnetischen Wechselwirkungsstärken. Es treten konkurrierende Wechselwirkungen auf. Der magnetische Austausch über den Carboxylatsauerstoff des Picolinats zeigt die schwächste antiferromagnetische Wechselwirkung. Der magnetische Austausch über die μ_3 -Oxo Brücke der restlichen Eisen(III)-Ionen ist somit dominierend, was zu einem Restmoment von $S=5$ führt.

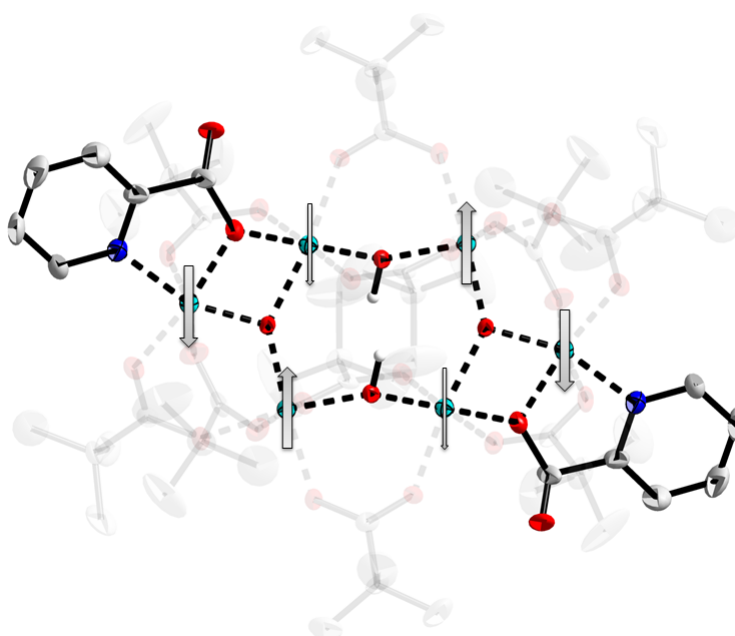


Abbildung 4.41: Kopplungsschema des substituierten Eisensechskerns (12)

Bei hohen Spingrundzuständen kann es bei der Messung der magnetischen Suszeptibilität χ bei tiefen Temperaturen zu Orientierungseffekten der Probe kommen. Aus diesem Grund ist es nötig eine spezielle Probenpräparation vorzunehmen, um diese Effekte zu minimieren. Bei der Fettpräparation wird die Probe in eine Fettmatrix eingebettet, sodass sich die einzelnen Kristallite im Magnetfeld nicht mehr ausrichten können. Zudem können bei zu hohen externen Magnetfeldern Sättigungseffekte in der magnetischen Suszeptibilität auftreten. Deshalb werden die Messungen zusätzlich zu der Messung bei 1 Tesla auch bei 0.1 Tesla durchgeführt.

Die $\chi_M T$ -Werte nehmen bei abnehmender Temperatur zu, bei 30.8 K ist das Maximum der Kurve mit $14.7 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ zu beobachten. Danach kommt es zu einem

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

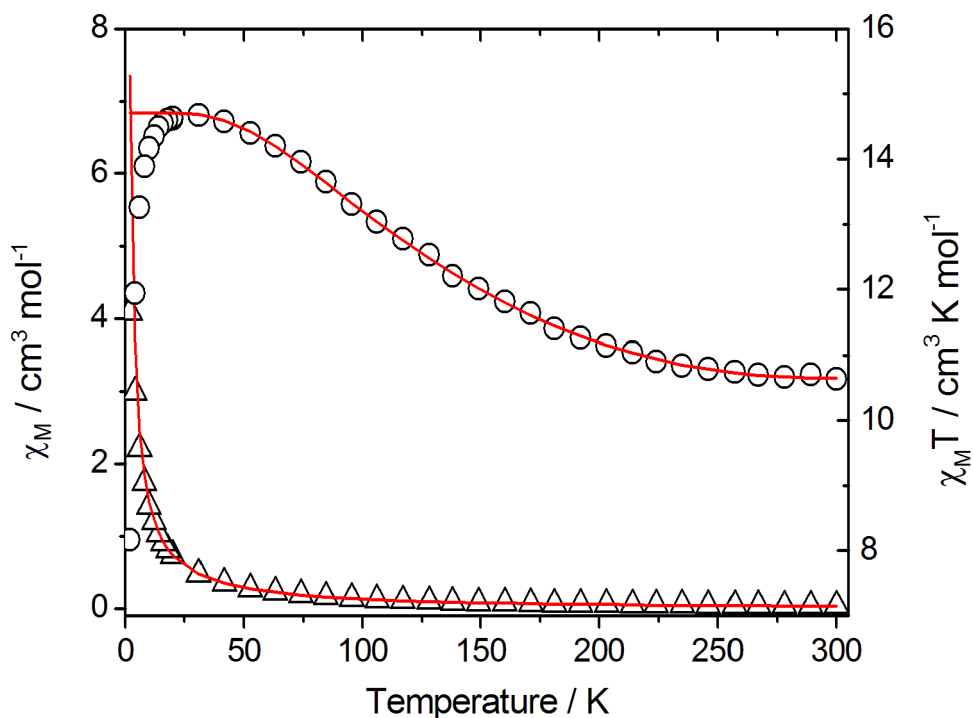


Abbildung 4.42: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(12)** in der Auftragung χ_M gegen T (schwarze Dreiecke) und $\chi_M T$ gegen T (schwarze Kreise); beste Simulationen (rote Linie); $B = 0.1$ T, $T = 2 - 300$ K

B / T	1
S	5/2
g-Wert	1.98
$J_1: J_{12}, J_{56} / \text{cm}^{-1}$	-50.1
$J_2: J_{13}, J_{45} / \text{cm}^{-1}$	-5.5
$J_3: J_{23}, J_{46} / \text{cm}^{-1}$	-25.1
$J_4: J_{24}, J_{36} / \text{cm}^{-1}$	-13.2

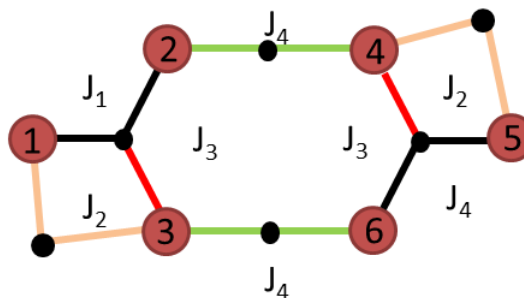


Abbildung 4.43: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von **(12)**; rechts: verwendetes Kopplungsschema

rapiden Abfall der Werte, die Kurve endet schließlich bei 2 K mit einem Wert von $8.2 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Der Wert für einen $S=5$ Grundzustand wird bei $8.7 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ erwartet, der experimentelle Wert ist etwas niedriger. Zur Simulation der magnetischen Suszeptibilität wird ein sechskerniges Modell verwendet (siehe Abbildung ??). Insgesamt existieren acht Kopplungen, dabei sind vier Kopplungskonstanten J zu unterscheiden. Zur Berechnung der besten Simulation wird das Programm CLUMAG¹⁰⁹ ($\hat{H} = -2J_{ij} \sum \hat{S}_i \hat{S}_j$ -Notation) verwendet. Durch die unterschiedlichen Bindungslängen in den dreikernigen Einheiten, können zwei unterschiedliche Kopplungen über die

μ_3 -Oxo Brücke beobachtet werden. Diese sind erwartungsgemäß die stärksten antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen, sie betragen -50.0 cm^{-1} (J_1) und -25.1 cm^{-1} (J_3). J_4 , die Austauschwechselwirkung über die μ_2 -Hydroxo Brücke beträgt -13.2 cm^{-1} . Die schwächste antiferromagnetische Kopplung wird zwischen den Eisen(III)-Ionen beobachtet, die über den Carboxylatsauerstoff des Picolinat-Liganden verbrückt sind, diese beträgt -5.5 cm^{-1} . Der g-Wert wird auf 2.0 fixiert.

Um den genauen Spingrundzustand zu ermitteln, werden Magnetisierungskurven aufgenommen (siehe Abbildung 4.44). Alle Magnetisierungskurven beschreiben bei den gemessenen Temperaturen zunächst stark ansteigende, dann aber flacher werdende Kurven, die bei sehr hohen Feldern zum Teil in Plateaus, der Sättigung, enden. Diese werden allerdings nur bei Temperaturen unterhalb von 6 K erreicht. Zudem nimmt auch der Wert der Sättigung mit zunehmender Temperatur ab. Bei 2 K wird ein Wert von $9.93 \mu_B$ erreicht, der bereits bei 10 K nur noch $8.85 \mu_B$ beträgt. Diese Abnahme wird durch die thermische Besetzung energetisch höher liegender Zustände erreicht. Zum einen können dies die aus der Zeeman-Aufspaltung resultierenden m_S Zustände des Grundzustandes, zum anderen die m_S Zustände der ersten angeregten Zustände sein. Sind nur die m_S Zustände des Grundzustandes an der Magnetisierung beteiligt, kann diese mittels einer Brillouin-Funktion beschrieben werden.

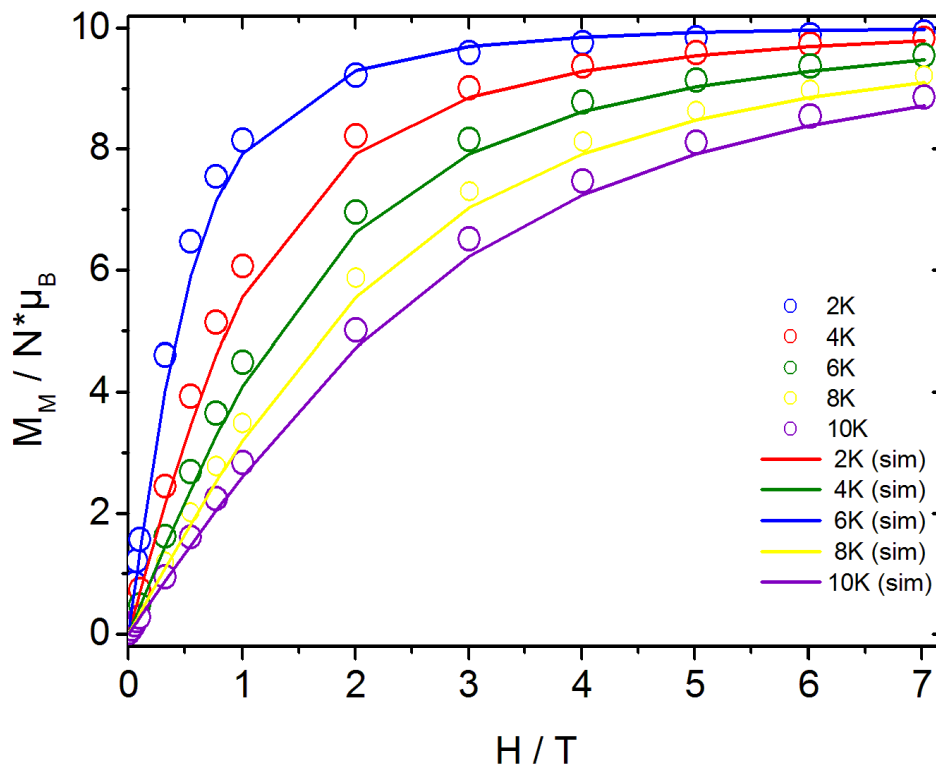


Abbildung 4.44: Magnetisierungsmessung von (12) bei unterschiedlichen Temperaturen (2 - 10 K) und variablem Feld (0.01 - 7T))

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Alle Magnetisierungskurven können hervorragend durch einen Brillouin-Funktion mit $S=5$ und einem g -Wert von 2.0 simuliert werden. Der Grundzustand mit $S=5$ ist sehr gut isoliert, die Energiedifferenzen zu den nächst höheren ($S=6$) und niedrigeren ($S=4$) Zuständen betragen über 100 cm^{-1} . Die Energiedifferenzen der möglichen m_s -Zustände der Grund- und angeregten Zustände werden aus der Simulation der $\chi_M T$ -Werte mittels des Programms CLUMAG (.ene Datei) erhalten. Die Verbindung zeigt in exzellenter Art und Weise, dass eine Substitution der apikalen Positionen im Sechskern durch verbrückende Chelatliganden einen Wechsel des Grundzustandes hervorruft. Der diamagnetische Grundzustand von Verbindung **(10)** geht in Verbindung **(12)** in einen paramagnetischen Grundzustand von $S=5$ über. Es liegen ausschließlich antiferromagnetische Wechselwirkungen im Komplex vor, durch die Einführung des verbrückenden Carboxylatsauerstoffs des Picolinatligandens wird eine Gruppe eingeführt, über die nur ein schwach antiferromagnetischer Austausch möglich ist. Der Grundzustand von $S=5$ liegt zudem perfekt separiert vor, sodass eine der Grundvoraussetzungen für das Erhalten von Einzelmolekülmagneten erfüllt ist.

[Fe₆O₂(O)₂(piv)₁₀(pic)₂(OH₂)₂] (13)

Bei Umsetzung des peroxoverbrückten Sechskerns **(11)** mit 2-Picolinsäure in Acetonitril können durch langsames Einengen des Lösungsmittels dunkelrote Kristalle erhalten werden. Die Verbindung **(13)** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $Pbn a$. Das Grundgerüst des Edukts ist auch im Produktkomplex erhalten, die Peroxobrücke ist intakt. Der deprotonierte Picolinatligand koordiniert hier mit dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom an ein Eisen(III)-Ion. Die Bindung zwischen den Peroxosauerstoffen beträgt 1.462 \AA und liegt somit in der gleichen Größenordnung wie bei Komplex **(11)**. In den dreikernigen Einheiten ist die Fe3-O9-Bindung mit 1.921 \AA etwas länger als die Fe1-O9 und die Fe2-O9-Bindungen mit durchschnittlich 1.889 \AA (siehe Abbildung 4.45). Bei näherer Betrachtung der Bindungswinkel wird auch in diesem Peroxokomplex die deutliche Abweichung von dem idealen 120° -Winkel in den dreikernigen Einheiten deutlich. Zum einen wird die große Abweichung durch die Koordination an das zentrale Peroxo-Ion begründet, zum anderen trägt auch die Koordination des 2-Picolinats zur Verzerrung der Bindungswinkel bei, da alle drei Winkel eine ähnlich große Abweichung von 120° zeigen. Im Gegensatz dazu zeigt im Ausgangskomplex der Bindungswinkel der Atome, die an das Peroxoion koordinieren, die größte Abweichung von 120° . Alle anderen Liganden, die koordinieren, sind Pivalate und beeinflussen die Bindungsverhältnisse im Komplex nicht wesentlich. Wie in Verbindung **(11)** liegt auch dieser Komplex in einer Wannenkongformation vor (siehe Abbildung 4.46). Das μ_2, μ_2 -verbrückende Peroxo-Ion liegt in der Ebene, die durch

Fe2, Fe3, Fe4 und Fe6 aufgespannt wird. Die Picolinate bilden die Spitzen der Wannenförmigkeit und zeigen nach oben.

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O9	1.883(4)
Fe2-O9	1.895(4)
Fe3-O9	1.922(4)
Fe1-N1	2.167(5)
Fe5-N2	2.143(5)
O17-O18	1.461(5)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O9-Fe2	117.5(2)
Fe1-O9-Fe3	127.2(2)
Fe2-O9-Fe3	114.9(2)

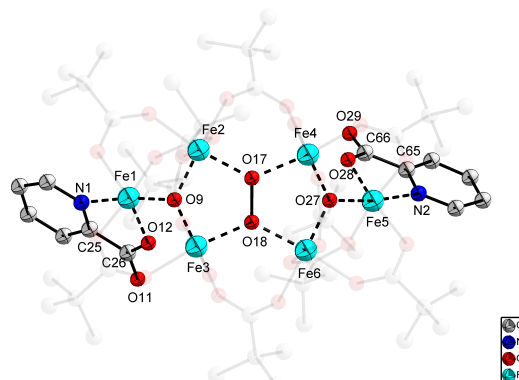


Abbildung 4.45: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Darstellung der Molekülstruktur von (13)

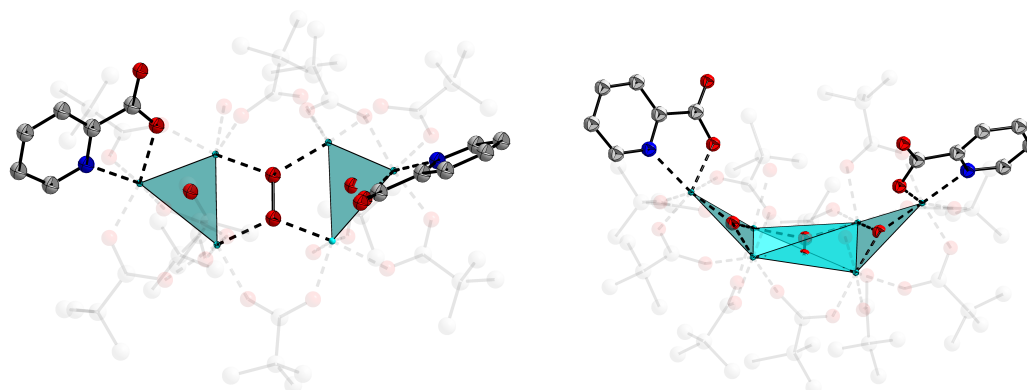


Abbildung 4.46: Darstellung der Kristallstruktur von (13)
links: Draufsicht des Moleküls mit Koordinationspolyedern
rechts: Seitenansicht des Moleküls (Wannenform)

Die magnetische Suszeptibilität wird in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K bei 1 Tesla aufgenommen. Die Kurve der molaren Suszeptibilität $\chi_M T$ gegen T (siehe Abbildung 4.47) zeigt bei abnehmender Temperatur einen typischen antiferromagnetischen Verlauf. Die Kurve nähert sich bei tiefen Temperaturen einem Wert von 0 was dem erwarteten Spingrundzustand von $S=0$ entspricht. Bei 300 K beträgt der $\chi_M T$ - Wert $7.0 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, der erwartete spin-only Wert von $28.62 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für sechs völlig „entkoppelte“ Spinzentren ($S=5/2$) liegt im Vergleich viel höher. Der spin-only Wert wird erst bei höheren Temperaturen erreicht werden. Zur Simulation der magnetischen Suszeptibilität wird ein sechskerniges Modell verwendet (siehe Abbildung 4.48). Insgesamt existieren acht Kopplungen, dabei sind nur drei zu unterscheiden. Durch die

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

unterschiedlichen Bindungslängen in den dreikernigen Einheiten, können zwei unterschiedliche Kopplungen über die μ_3 -Oxo Brücke postuliert werden. Die dritte Wechselwirkung tritt über die μ_2, μ_2 -Peroxo Brücke auf. Zur Berechnung der besten Simulation wird das Programm CLUMAG¹⁰⁹ ($\hat{H} = -2J_{ij} \sum \hat{S}_i \hat{S}_j$ - Notation) verwendet. Aus der Simulation werden die Werte für die magnetischen Austauschwechselwirkungen erhalten, dabei wird der g-Wert auf 2.0 fixiert. J_1 , welches die stärkste magnetische Kopplung ist und zwischen den Eisen(III)-Ionen mit den kürzesten Bindungen angenommen wird, beträgt -33.8 cm^{-1} . J_2 beschreibt den magnetischen Austausch über die längeren Bindungen und beträgt -28.3 cm^{-1} . Die dritte und schwächste Wechselwirkung, J_3 , findet über das μ_2, μ_2 -verbrückende Peroxo-Ion statt und liegt bei -21.1 cm^{-1} .

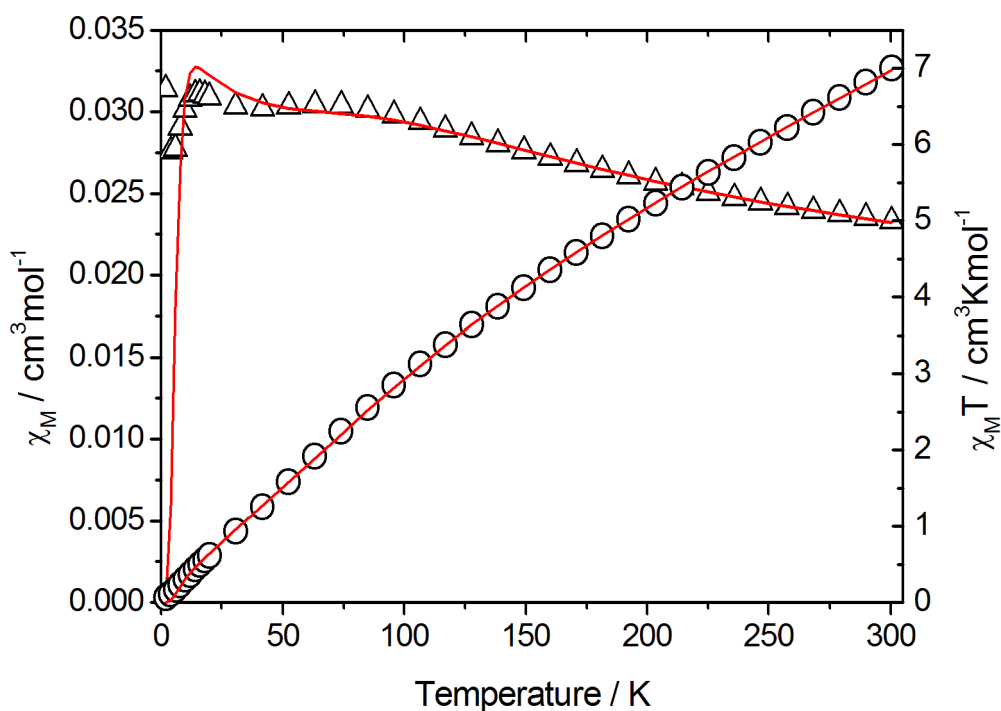


Abbildung 4.47: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(13)** in der Auftragung χ_M gegen T (schwarze Dreiecke) und $\chi_M T$ gegen T (schwarze Kreise); beste Simulationen (rote Linien); $B = 1 \text{ T}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$

{Fe₆O₂(OH)₂(piv)₁₀(OOC-Ph-COO)(Hpiv)(OH₂)₂ (14)

Der zwölkernige Komplex, der aus zwei verknüpften Eisensechskernen aufgebaut ist, kann durch Reaktion des Eisendreikerns **(1)** mit Terephthalsäure in Toluol erhalten werden. In der einstufigen Synthese bildet sich vermutlich in einem ersten Schritt ein Eisensechskern aus, dieser trägt zwei Terephthalate, die wie Spangen, Fe1 und Fe3

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{12}, J_{56} / \text{cm}^{-1}$	-33.8
$J_2: J_{13}, J_{23}, J_{45}, J_{46} / \text{cm}^{-1}$	-28.3
$J_3: J_{24}, J_{35} / \text{cm}^{-1}$	-21.1

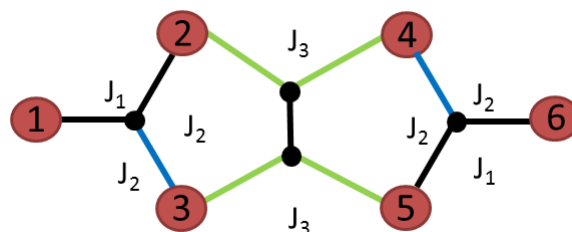


Abbildung 4.48: links: Werte der Simulation für die magnetische Suszeptibilitätsmessung von **(13)**
rechts: verwendetes Kopplungsschema

(bzw. Fe4 und Fe5) miteinander verbrücken. Anschließend kommt es durch Verknüpfung mittels der Terephthalate zur Dimerisierung zweier sechskerniger Komplexe. Die Verbindung kristallisiert in Form roter Blöcke in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. In den dreikernigen Einheiten gibt es wiederum eine Bindungslänge, die sich stark von den anderen unterscheidet. Bindung Fe2-O31 ist mit 1.86 Å signifikant kürzer als die Bindungen Fe1-O31 und Fe3-O31 mit 1.97 Å. Die Bindungswinkel in den dreikernigen Einheiten weichen nur geringfügig voneinander ab. Mit einer durchschnittlichen Abweichung von 1.2° liegen sie relativ nahe an dem idealen Dreieckswinkel von 120° .

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O31	1.9602(4)
Fe2-O31	1.8567(3)
Fe3-O31	1.9728(6)
Fe1-O12	2.0245(5)
Fe3-O18A	1.9541(5)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O31-Fe2	118.724(22)
Fe1-O31-Fe3	121.632(25)
Fe2-O31-Fe3	119.249(24)
Fe1-O12-Fe4	128.123(23)
Fe3-O18A-Fe5	133.132(23)

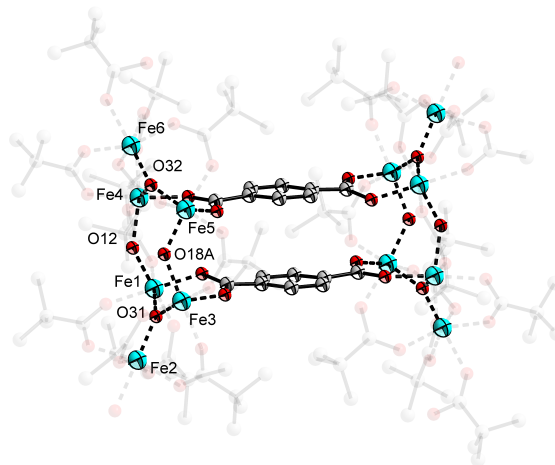


Abbildung 4.49: links: ausgewählte Bindungslängen, -winkel
rechts: Darstellung der Molekülstruktur von **(14)**

Die sechskernigen Einheiten des zwölkernigen Komplexes liegen beide in einer Wannenkonformation, ähnlich den Verbindungen **(10)** und **(13)**, vor. Dabei steht die Verbindung in Analogie zu dem „herkömmlichen“ Sechskern **(10)**, da auch in dieser Verbindung eine Ebene aus Fe1, Fe3, Fe4 und Fe5 besteht und die μ_2 -verbrückenden Hydroxide sich oberhalb dieser Eben befinden (siehe Abbildung 4.50). Die zur Dimerisierung benötigten Terephthalate stehen, ausgehend von der Ebene, entgegen-

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

setzt zu den Hydroxylgruppen. Die zwei Wannens zeigen deshalb voneinander weg und öffnen sich nach außen.

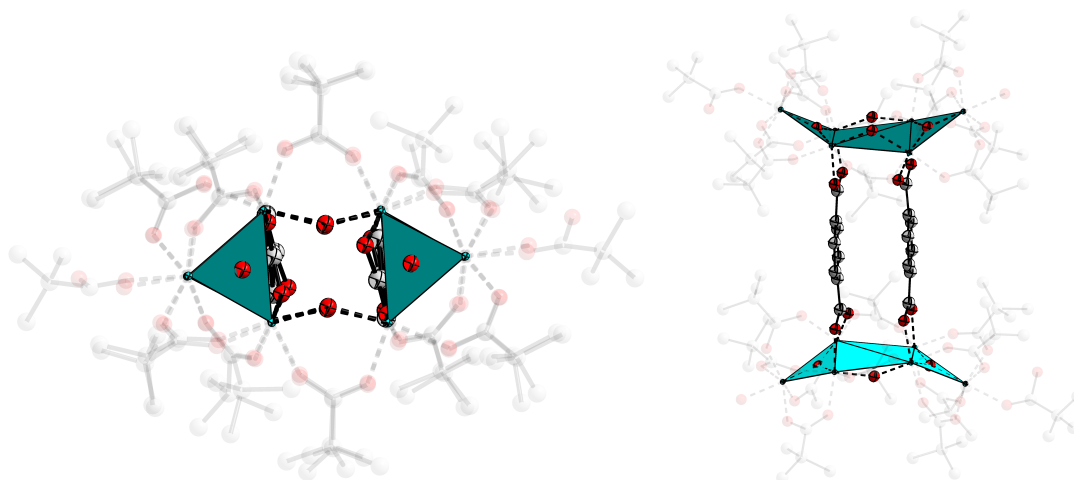


Abbildung 4.50: Darstellung der Molekülstruktur von **(14)**
links: Draufsicht auf die Molekülstruktur mit Polyedern
rechts: Seitenansicht mit Polyedern (Wannenkonformation)

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K und einem Magnetfeld von 1 T. Der Verlauf der $\chi_M T$ -Werte bei abnehmender Temperatur ist typisch für antiferromagnetisch wechselwirkende Systeme. Die Kurve endet bei niedrigen Temperaturen annähernd mit dem erwarteten Wert ($S=0$) von 0 (siehe Abbildung 4.52). Der Komplex besteht aus einer geraden Anzahl an Eisen(III)-Ionen, die alle antiferromagnetisch gekoppelt sind und somit kein Restspin resultiert. Der $\chi_M T$ -Wert beträgt bei 300 K $8.1 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ und liegt somit deutlich unter dem erwarteten spin-only Wert von $26.3 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für sechs unabhängige Spinzentren ($S=5/2$). Die $\chi_M T$ -Werte steigen noch an, diese werden erst bei höheren Temperaturen den spin-only Wert erreichen. Es ist keine Wechselwirkung zwischen den sechskernigen Einheiten über die verknüpfenden Terephthalate zu beobachten. Der bifunktionale Aromat ist ein zu großer Brückenligand. Außerdem befindet sich jeder der einzelnen Sechskerne in einem $S=0$ Spingrundzustand, sodass keine Restmomente vorhanden sind, die miteinander in Wechselwirkung treten könnten. Die Simulation der experimentellen Daten wird mit Hilfe des Programms CLUMAG¹⁰⁹ ($\hat{H} = -2J_{ij} \sum \hat{S}_i \hat{S}_j$ -Notation) vorgenommen. Es liegen insgesamt acht Kopplungen in einer sechskernigen Einheit vor, davon lassen sich drei Stück unterscheiden (Abbildung 4.51). Es gibt zwei unterschiedliche Wechselwirkungspfade über die μ_3 -Oxo Brücke in den dreikernigen Einheiten, begründet durch die signifikant unterschiedlichen Eisen-Sauerstoffbindungen. Bindung (Fe1-O31) ist kürzer, somit gibt es zwei stärkere Wechselwirkungen (J_1) von -29 cm^{-1} und eine schwächere (J_2) von -15 cm^{-1} . Die dritte Wechselwirkung (J_3), die eindeutig bestimmt werden kann, findet über die μ_2 -Hydroxo

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2.0
$J_1: J_{12}, J_{23}, J_{46}, J_{56} / \text{cm}^{-1}$	-29
$J_2: J_{13}, J_{45} / \text{cm}^{-1}$	-15
$J_3: J_{14}, J_{35} / \text{cm}^{-1}$	-11.5

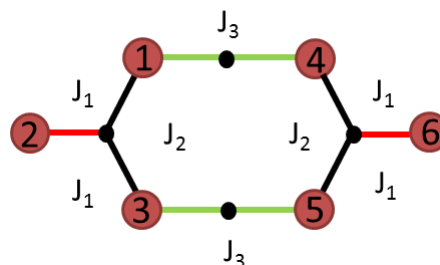


Abbildung 4.51: links: Parameter für die Simulation der magnetischen Suszeptibilität
rechts: verwendetes Kopplungsschema

Brücke statt. Diese ist die schwächste antiferromagnetische Kopplung mit -11.5 cm^{-1} .

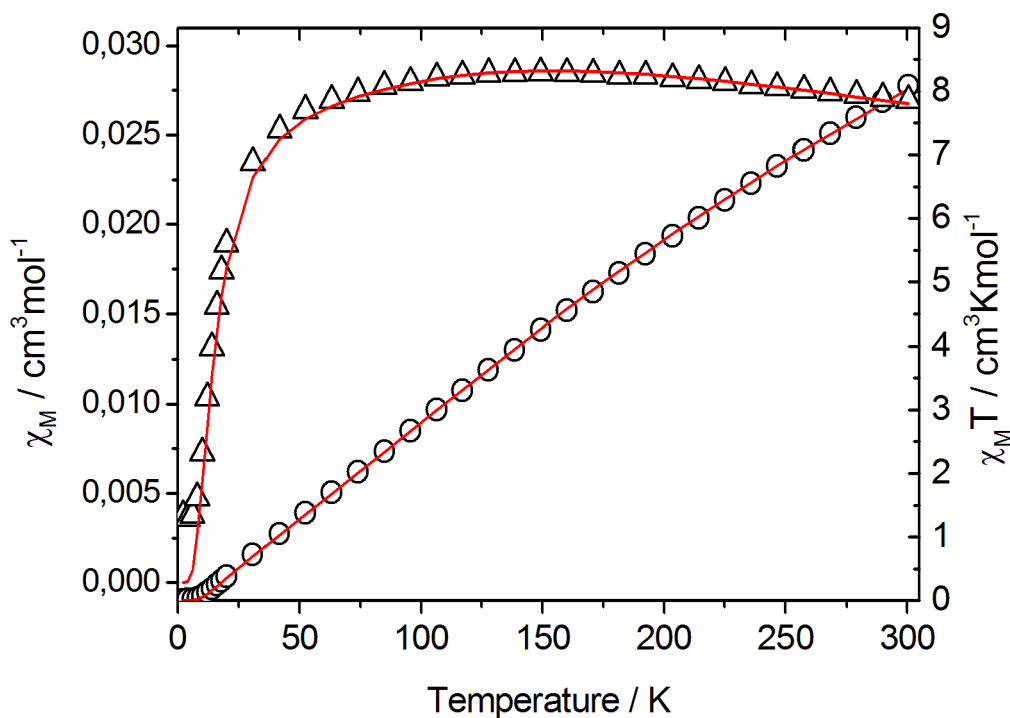


Abbildung 4.52: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(14)** in der Auftragung χ_M gegen T (schwarze Dreiecke) und $\chi_M T$ gegen T (schwarze Kreise); beste Simulationen (rote Linie); B = 1 T, T = 2 - 300 K

Das Mößbauerspektrum von Verbindung **(14)** wird bei Raumtemperatur aufgenommen. Es zeigt ein Dublett mit einer typischen Isomerieverschiebung für Eisen(III)-Ionen im h.s.-Zustand von 0.42 mms^{-1} , die Quadrupolaufspaltung beträgt 0.51 mms^{-1} .^{112,113}

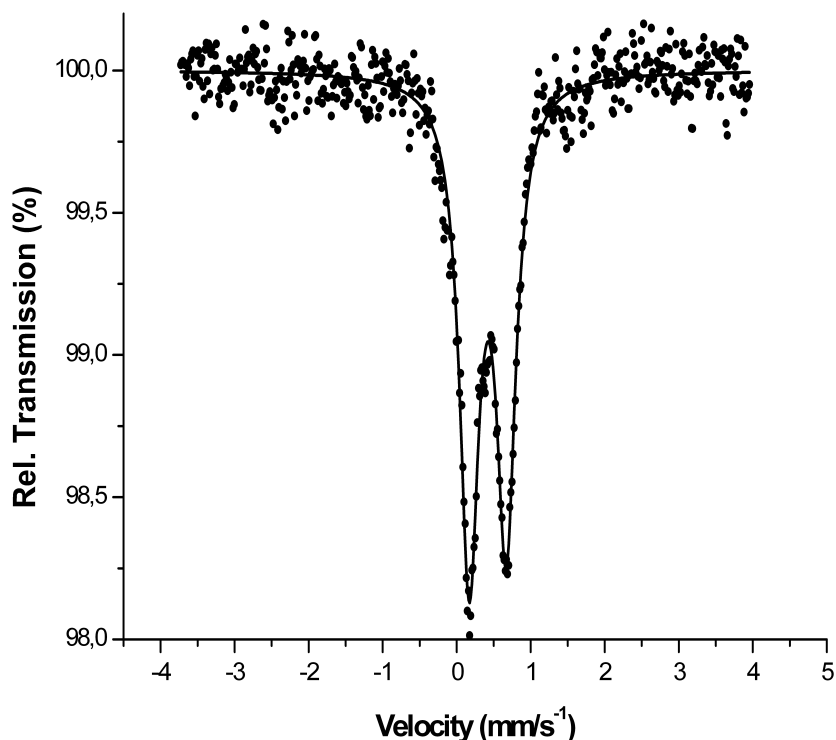


Abbildung 4.53: Mößbauerspektrum von (14); Raumtemperaturspektrum

4.1.3.1 Zusammenfassung sechskerniger Verbindungen

Es ist gelungen drei neuartige sechskernige Verbindungen mittels des „Bottom-Up“ Ansatzes zu synthetisieren und zu charakterisieren. Alle hier vorgestellten sechskernigen Verbindungen zeigen das Grundmotiv $\{\text{Fe}_6\text{O}_2\}^{14+}$, das aus der Dimerisierung des Eisendreikerns $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3]\text{piv}$ entstanden ist. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Substitution der apikalen Koordinationsstellen des Sechskerns, der die μ_2 -Hydroxo-Gruppen beinhaltet, sowie des Sechskerns, der die μ_2, μ_2 -Peroxo-Gruppe trägt, mit Hilfe von Chelatliganden möglich ist.

Beim strukturellen Vergleich der beiden μ_2 -Hydroxo verbrückten Verbindungen (10) und (12) ist zu beobachten, dass die Substitution der THF- und Pivalatliganden durch die zwei Picolinate zu einer enormen Verzerrung der Struktur führt. Die ursprüngliche Wannenkonformation des Ausgangskomplexes hat sich in eine ebene Konformation umgewandelt. Dadurch kommt es zu Veränderungen der Bindungslängen in den dreikernigen Einheiten. Diese haben sich im Vergleich zum Ausgangskomplex insgesamt über 0,01 Å verkürzt. Es existieren im Picolinat-substituierten Komplex zwei kürzere und eine lange Fe-O-Bindung (Typ 2: a) im Gegensatz zum THF-kordinierten

Ausgangskomplex, der zwei längere und eine kürzere Fe-O-Bindung (Typ 2: b) aufweist. Die Veränderung der Fe-O-Fe-Bindungswinkel zeigt noch deutlicher die Verzerrung des gesamten Komplexes. Die Abweichungen von über 20° vom idealen 120° -Dreieckswinkel erklären die andere Komplexkonformation der Picolinat-substituierten sechskernigen Verbindung (Ebene anstatt Wanne).

Strukturell unterscheiden sich auch die zwei sechskernigen Peroxokomplexe **(11)** und **(13)**. Die Eisen(III)-Ionen des Ausgangskomplexes formen einen Sessel, während die Eisen(III)-Ionen des Picolinat-substituierten Komplexes eine Wannenkongformation bevorzugen. Die Bindungslängen in den dreikernigen Einheiten des neuartigen Sechskerns sind durchschnittlich über 0.01 \AA kürzer geworden, die Einheiten lassen sich aber noch immer Typ 2: a zuordnen. Der Konformationswechsel lässt sich noch deutlich an den Änderungen der Fe-O-Fe-Bindungswinkel erklären. Im Picolinat-substituierten Sechskern liegt die größte Abweichung zum idealen 120° -Dreieckswinkel bei 7.2° (durchschnittliche Abweichung von 4.9°). Im THF-substituierten Peroxokomplex beträgt die maximale Abweichung lediglich 4.4° (durchschnittliche Abweichung von 2.9°).

Der aus zwei sechskernigen Verbindungen dimerisierte zwölkernige Komplex **(14)** ist als einziger der hier vorgestellten Verbindungen direkt aus dem dreikernigen Precursor **(1)** entstanden. Eine sechskernige Zwischenstufe konnte nicht isoliert werden. Deshalb wird postuliert, dass sich in situ eine sechskernige Zwischenstufe bildet, diese aber sofort mit den in Lösung vorhandenen Terephthalatmolekülen zum Dimerisierungsprodukt weiterreagiert. Die dreikernigen Einheiten im Zwölkern können auch Typ 2: b zugeordnet werden, da eine kurze Fe-O-Bindung und zwei längere existieren. Die Fe-O-Fe-Bindungswinkel weichen geringfügig vom idealen 120° -Dreieckswinkel ab (durchschnittlich 1.2°). Die Eisen(III)-Ionen eines Sechskerns liegen jeweils in einer Wannenkongformation vor, deren offene Seiten aus sterischen Gründen voneinander wegzeigen.

Das magnetische Verhalten der sechskernigen Komplexe ist sehr ähnlich. Wie schon bei den dreikernigen Verbindungen gesehen, wird auch hier der antiferromagnetische Austausch der Eisen(III)-Ionen primär über die μ_3 -Oxo Brücke vermittelt. Desweiteren findet der antiferromagnetische Austausch auch über die μ_2 -Hydroxo Brücken statt, die die dreikernigen Einheiten miteinander verknüpfen. Dabei ist der antiferromagnetische Austausch über die μ_3 -Oxo Brücke stärker als der über die μ_2 -Hydroxo Brücke, was mit Hilfe der GKA-Regeln³³ begründet werden kann. Außer Verbindung **(12)** zeigen alle hier vorgestellten Komplexe drei unterschiedliche Kopplungskonstanten. Es existieren zwei stärkere Kopplungen (J_1 und J_2 ; Typ 2: a / Typ 2: b) über die μ_3 -Oxo Brücke und eine schwächere Kopplung (J_3) über die μ_2 -Hydroxo Brücken zwischen

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

den dreikernigen Einheiten. Diese lassen sich über eine Simulation der experimentellen Daten mit dem Programm Clumag¹⁰⁹ bestimmen. Die Verbindungen zeigen alle einen Spingrundzustand von $S=0$.

Verbindung $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{pic})_2]$ bildet eine Ausnahme, da hier der Picolinat-Ligand zwei Eisen(III)-Ionen verbrückend koordiniert. Somit wird ein zusätzlicher Wechselwirkungspfad über den Carboxylatsauerstoff des Liganden geschaffen. Wie oben erwähnt, kommt es dadurch zu einer starken Verzerrung der Bindungslängen bzw. -winkel. Dadurch unterscheiden sich die vorherrschenden antiferromagnetischen Wechselwirkungen so stark, dass eine Austauschwechselwirkung über die anderen dominiert. Es kommt zu einer bevorzugten Spinausrichtung der einzelnen $S=5/2$ Spins, sodass ein Spingrundzustand von $S=5$ resultiert. Dieser ist energetisch sehr gut von den nächst höher liegenden Zuständen ($S=4$, $S=5$) separiert.

Die Zusammenfassung über die sechskernigen Verbindungen ist nochmals in Abbildung 4.54 aus Seite 75 tabellarisch zusammengestellt.

Abbildung 4.54: Vergleich der Bindungslängen, -winkel und der magnetischen Austauschwechselwirkungen der sechskernigen Verbindungen

Verbindung	(10) [(OH) ₂ , THF]	(11) [(O) ₂ , THF]	(12) [(OH) ₂ , pic]	(13) [(O) ₂ , pic]	(14) [(OH) ₂ , TTS]
Raumgruppe	P 1	P 1	P1	P b n a	P 1
Fe1-O Bindungslängen / Å	1.954	1.983	1.873	1.883	1.960
Fe2-O Bindungslängen / Å	1.856	1.907	1.973	1.895	1.857
Fe3-O Bindungslängen / Å	1.975	1.862	1.900	1.922	1.973
Dreieckstyp	Typ 2: b	Typ 2: a	Typ 2: a	Typ 2: a	Typ 2: b
Konformationstyp	Wanne	Sessel	Ebene	Wanne	Wanne
Fe1-O-Fe2 Bindungswinkel / °	119.11	122.7	140.5	117.5	118.7
Fe1-O-Fe3 Bindungswinkel / °	121.57	121.6	117.8	127.2	121.6
Fe2-O-Fe3 Bindungswinkel / °	118.91	115.6	98.1	114.9	119.3
Fe2-O-Fe5 Bindungswinkel / °	131.04	127.7	124.2	129.2	128.1
Fe3-O-Fe6 Bindungswinkel / °	139.5	127.7	124.2	129.6	133.1
J ₁ / cm ⁻¹	-36.3	-35.6	-50.1	-33.8	-29
J ₂ / cm ⁻¹	-30.9	-31.2	-5.5	-28.3	-15
J ₃ / cm ⁻¹	-7.4	-18.0	-25.1	-21.1	-11.5
J ₄ / cm ⁻¹			-13.2		
Spingrundzustand	S = 0	S = 0	S = 5	S = 0	S = 0
g-Wert	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0

4.2 1-Dimensionale Systeme

4.2.1 $\{\{\text{Fe}_3\text{O}\}^{7+}\}_n$: Verknüpfung über sauerstoffhaltige bifunktionale Liganden

$\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6(\text{HO-Ph-CHO})(\text{O-Ph-CHO})\}_n$ (15)

Die Reaktion des Eisensechskerns (**10**) mit 4-Hydroxybenzaldehyd (4-Hhba) in Dichlormethan führt zu einer klaren roten Lösung. Nach einiger Zeit entstehen aus dieser Kristalle in Form roter Blöcke, die röntgenographisch untersucht werden: $\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6(\text{HO-Ph-CHO})(\text{O-Ph-CHO})\}_n$. Die eindimensionale Kettenverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Vermutet wird, dass durch Angriff des deprotonierten Liganden (4-hba^-) an den Sechskern dieser in zwei Dreikerne überführt wird. Die dreikernigen Einheiten werden dann mit Hilfe des bifunktionalen Liganden in einer Raumrichtung zu Verbindung (**15**) verknüpft. Es erfolgt sowohl eine Koordination über das Sauerstoffatom der Phenolatgruppe, als auch über das Sauerstoffatom der Aldehydfunktion an die apikalen Positionen der Dreikerne. Die dritte apikale Position wird durch einen protonierten Liganden besetzt. Der Ligand koordiniert hierbei über das Sauerstoffatom der Aldehydfunktion am Aromaten. Die in para-Position befindliche Hydroxygruppe ist protoniert und bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen der Phenolate der nächsten Kette in der Elementarzelle aus (siehe Abbildung 4.56, Seite 78). Dass der Ligand mit dem Sauerstoffatom der Aldehydgruppe anstatt der Hydroxygruppe koordiniert ist folgendermaßen zu begründen: Der Ligand kann dadurch in ungeladener Form vorliegen. Somit wird erreicht, dass die Kette aus neutralen dreikernigen Einheiten aufgebaut ist. In aprotischen Lösungsmitteln ist die Ausbildung neutraler Verbindungen gegenüber geladenen Verbindungen bevorzugt. Die ausschließliche Koordination über das Sauerstoffatom einer Aldehydgruppe an Übergangsmetalle, ohne Beteiligung weiterer chelatisierender Donor-Atome ist in der Literatur selten publiziert.^{114–118} Die Kettenwachstumsrichtung verläuft in der Elementarzelle entlang der c-Achse. Die Ketten sind zick-zack-artig aus den dreikernigen Einheiten aufgebaut (siehe Abbildung 4.56, Seite 78). Die Bindungsverhältnisse in den dreikernigen Einheiten haben sich im Vergleich zu denen der Ausgangsverbindung (**10**) verändert. Es liegen hier zwei kürzere Bindungen mit 1.879 Å (Fe1-O1 und Fe2-O1) und eine längere Bindung mit 1.951 Å (Fe3-O1) vor (Typ 2: a). In der sechskernigen Ausgangsverbindung (**10**) existieren hingegen zwei längere mit 1.965 Å und eine kürzere Bindung 1.856 Å (Typ 2: b). Die Bindungswinkel besitzen im Gegensatz zu dem verwendeten Precursor annähernd ideale Dreieckswinkelmaße von

120 ° (Abweichung: 0.28 °).

Bindung	Bindungslänge / Å
Fe1-O1	1.8784(7)
Fe2-O1	1.8790(3)
Fe3-O1	1.9510(4)
Fe1-O4	2.1279(7)
Fe2-O3	2.0930(4)
Fe3-O2	1.9901(4)
Bindung	Bindungswinkel / °
Fe1-O1-Fe2	119.575(41)
Fe1-O1-Fe3	120.163(20)
Fe2-O1-Fe3	120.253(12)

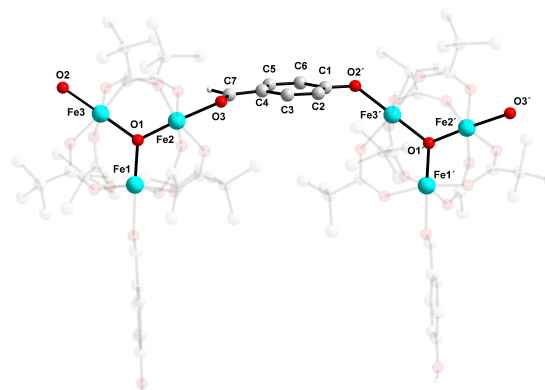


Abbildung 4.55: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Darstellung der Molekülstruktur von **(15)**, aus Übersichtsgründen werden Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt bei einer Feldstärke von 1 T und in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K. Im Diagramm sind die χ_M - und die $\chi_M T$ -Werte gegen die Temperatur sowie deren beste Simulationen als rote Linien aufgetragen (siehe Abbildung 4.57). Bei abnehmender Temperatur fallen die $\chi_M T$ -Werte ab, was antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen entspricht. Bei 2 K beträgt der $\chi_M T$ -Wert $0.438 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$, somit ist dieser etwas höher als der erwartete spin-only Wert für einen Grundzustand von $S=1/2$ ($0.375 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$). Im Hochtemperaturbereich der Kurve steigen die $\chi_M T$ -Werte noch immer linear an. Der zu erwartende spin-only Wert von $13.13 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ ist deutlich höher als der tatsächliche Wert von $4.17 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$. Daraus folgt, dass bei 300 K die thermische Energie noch nicht ausreicht um alle Spinzentren unabhängig voneinander betrachten zu können. Die Simulation der magnetischen Daten wird mit JulX¹⁰² durchgeführt, das verwendete Kopplungsschema ist in Abbildung 4.58 veranschaulicht. Als Modell wird ein dreikerniger Komplex angenommen, der durch zwei verschiedene antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen beschrieben werden kann. Desweiteren wird eine Theta-Weiss Temperatur eingeführt um die Wechselwirkungen entlang der 1D-Kette zu beschreiben. Diese schwache Wechselwirkung entsteht durch die Verknüpfung der Dreikerne über den aromatischen Liganden. Die unterschiedlichen Bindungslängen in den dreikernigen Einheiten, die röntgenographisch belegt sind, führen zu unterschiedlich stark ausgeprägten J-Kopplungen. Die zwei schwächeren Kopplungen J_1 , zwischen Fe1-O1-Fe3 und Fe2-O1-Fe3, betragen -26.82 cm^{-1} . Die stärkere Kopplung J_2 beträgt 37.28 cm^{-1} . Die intramolekulare Wechselwirkungen entlang der einzelnen Ketten wird mit einer Theta-Weiss-Temperatur von -0.6 K (-0.4 cm^{-1}) be-

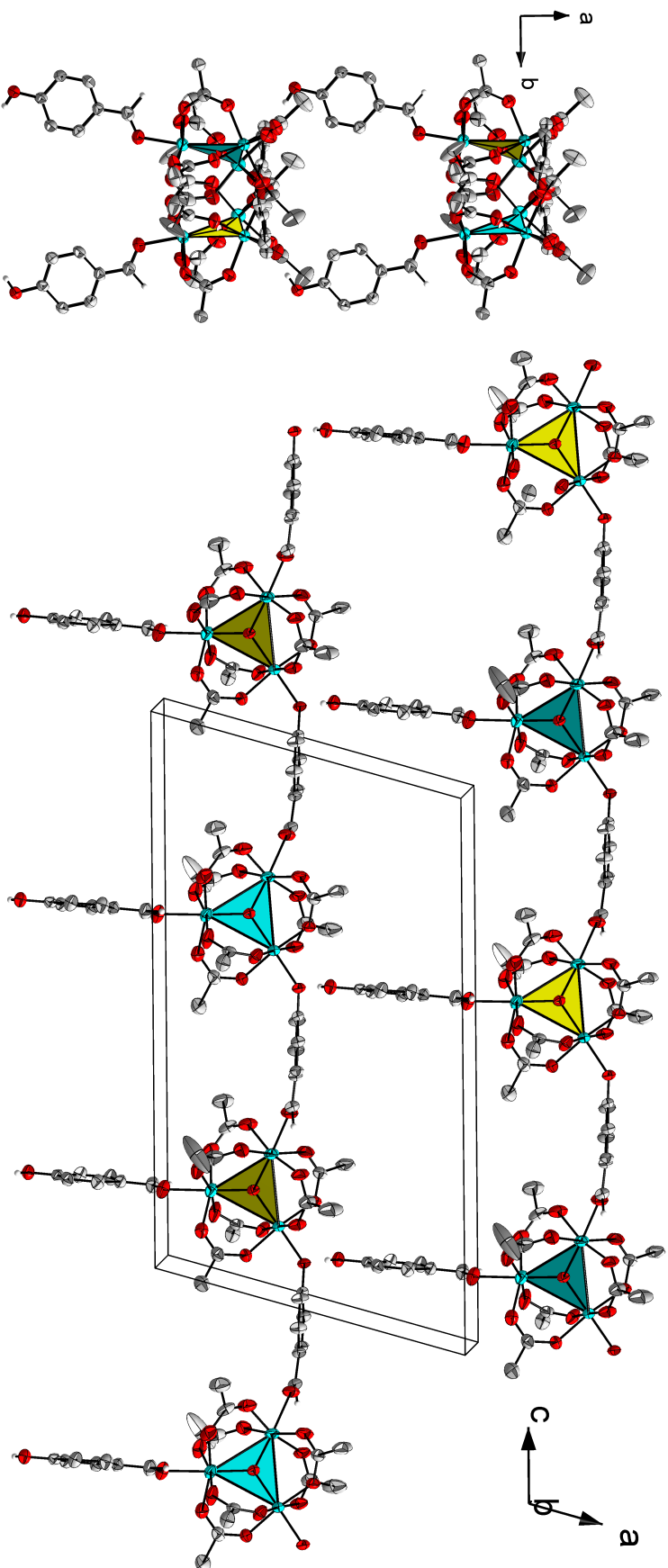


Abbildung 4.56: Darstellung der Molekülstruktur von (15) aus Übersichtsgründen werden t-Bu-Gruppen, Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt

links: Darstellung zweier Ketten entlang der c-Achse (Zick-Zack-Anordnung)

rechts: Darstellung zweier Ketten entlang der b-Achse (Wasserstoffbrückenbindungen) zwischen den Ketten

stimmt. Zudem wird bei der Simulation eine paramagnetische Verunreinigung (PI) mit einem Spin von $S=5/2$ von 3.5% angenommen.

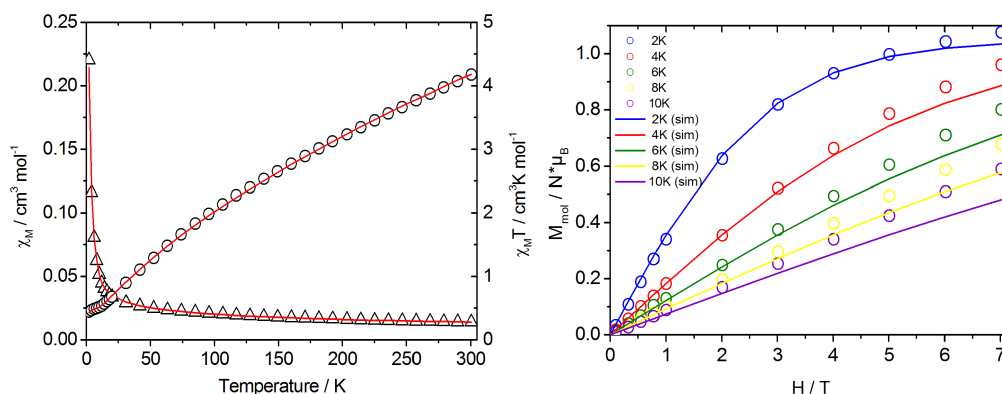


Abbildung 4.57: Messung der magnetischen Suszeptibilität von **(15)** in der Auftragung χ_M gegen T (schwarze Dreiecke) und $\chi_M T$ gegen T (schwarze Kreise); beste Simulationen (rote Linie); $B = 1$ T, $T = 2 - 300$ K
links: Magnetisierungsmessungen von **(15)** bei variablem Magnetfeld (0.01 - 7 T) und verschiedenen Temperaturen (2 - 10 K)

Um eine genauere Aussage über den Spingrundzustand der Verbindung treffen zu können, werden Magnetisierungsmessungen bei variablem Magnetfeld durchgeführt. Insgesamt werden fünf Kurven aufgenommen (2 - 10 K) jeweils in einem Magnetfeldbereich von 0.01 - 7 T (siehe Abbildung 4.57). Die Kurve bei 2 K folgt dem charakteristischen Verlauf: Die Werte für das magnetische Moment steigen erst sprunghaft an und werden bei hohen Feldern flacher. Würde ein isolierter Grundzustand vorliegen, würden die Magnetisierungsdaten bei sehr hohen Feldern in einem Plateau, der Sättigung, enden. Die Kurve für 2 K lässt sich mit der Brillouin-Funktion mit Hilfe des Programms Matlab simulieren. Dabei stimmen die experimentellen Daten mit der Simulation bis zu einem Magnetfeld von 5 T sehr gut überein. Bei höheren Magnetfeldern steigen die experimentellen Werte jedoch noch weiter an und erreichen kein Plateau. Daraus folgt, dass der Grundzustand von $S=1/2$ nicht gut isoliert vorliegt und höhere Zustände schon bei niedrigen Temperaturen mit in den Grundzustand mischen. Die verwendeten Parameter für die Simulation sind ein Spingrundzustand von $S=1/2$, ein g-Wert von 2.0 und eine PI von 3.5%, die zuvor den experimentellen Daten abgezogen wurde.

Das Mößbauerspektrum dieser Verbindung wird bei Raumtemperatur aufgenommen. Es zeigt ein Dublett mit einer typischen Isomerieverschiebung für Eisen(III)-Ionen im h.s.-Zustand von 0.43 mms^{-1} , die Quadrupolaufspaltung beträgt 0.47 mms^{-1} .^{112,113}

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

B / T	1
S	5/2
g-Wert	2
$J_1 = J_{23}, J_{13} / \text{cm}^{-1}$	-26.82
$J_2 = J_{12} / \text{cm}^{-1}$	-37.28
Theta-Weiss / K	-0.6
PI (S = 2.5) / %	3.5

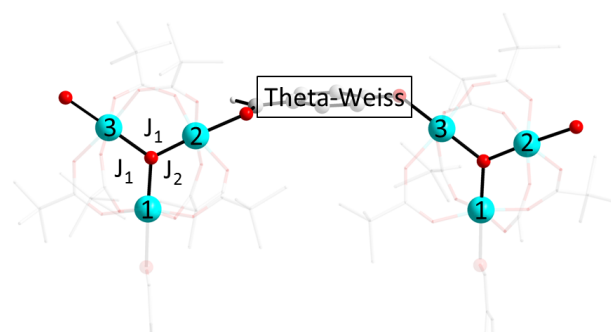


Abbildung 4.58: links: Werte der Simulation der Suszeptibilitätsmessung
rechts: verwendetes Kopplungsmodell der Kettenverbindung

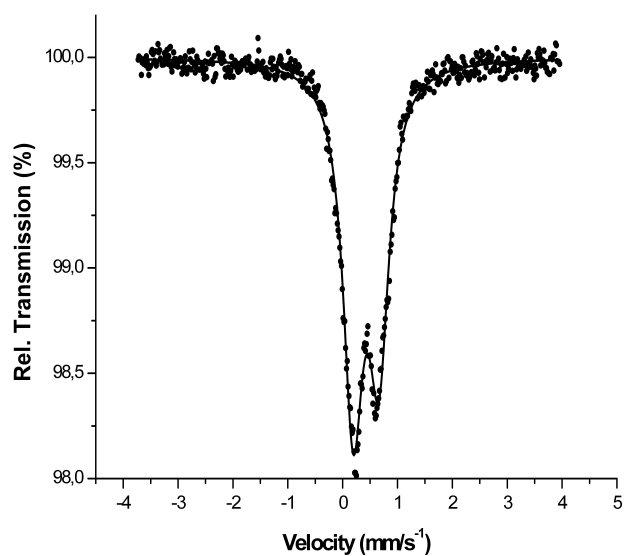


Abbildung 4.59: Mößbauerspektrum von (15); Raumtemperaturspektrum

4.2.1.1 Zusammenfassung 1-dimensionaler Verbindungen

Die Synthese der 1D-Kettenverbindung (**15**) zeigt die erfolgreiche Umsetzung des im Kapitel 3, Motivation, vorgestellten Bottom Up Ansatzes. Die dreikernigen Einheiten $\{\text{Fe}_3\text{O}_7\}^{7+}$ können mit Hilfe des bifunktionalen Liganden 4-Hydroxybenzaldehyd in einer Dimension verknüpft werden. Es wird einerseits eine Koordination über das Sauerstoffatom der deprotonierten Hydroxygruppe und andererseits über das Sauerstoffatom der Aldehydgruppe beobachtet. In der Literatur ist nur ein weiterer Komplex (1D-Kette) bekannt, der den Liganden 4-Hydroxybenzaldehyd als verknüpfende Einheit zwischen zwei 3d-Übergangsmetallionen beinhaltet.¹¹⁴

Strukturelle Vergleiche zu den 0-dimensionalen dreikernigen Verbindungen zeigen auch hier die Existenz unterschiedlicher Fe-O-Bindungslängen. Die vorliegenden Bindungswinkel sind annähernd ideal und zeigen keine weitere geometrische Verzerrung der dreikernigen Einheit.

Durch ähnliche strukturelle Eigenschaften sind natürlich auch die magnetischen Eigenschaften der Kettenverbindung vergleichbar zu denen der Dreikerne, die in Kapitel 4.1 vorgestellt wurden. Die antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen in den dreikernigen Baueinheiten liegen in der gleichen Größenordnung wie die der 0-dimensionalen Systeme (Typ 2: a). Die 1D-Kette zeigt darüber hinaus eine schwache Wechselwirkung entlang der Ketten über den aromatischen Brückenliganden.

Der durch die Suszeptibilitätsmessung vermutete Spingrundzustand von $S=1/2$ wird durch Magnetisierungsmessungen überprüft. Die Tieftemperaturkurve bei 2 K zeigt bis zu einer Magnetfeldstärke von 5 T eine sehr gute Übereinstimmung zu der Simulation eines Grundzustands von $S=1/2$. Bei höheren Magnetfeldern steigt diese jedoch weiter an, daraus folgt, dass der Spingrundzustand von $S=1/2$ nicht vollständig separiert vorliegt und höhere Zustände schon bei tiefen Temperaturen populiert sind.

4.3 3-Dimensionale Systeme

4.3.1 ${}^3_{\infty}\{\{\text{Ni}_2\text{OH}_2\}^{4+}\}$: Verknüpfung über stickstoffhaltige polyfunktionale Liganden

${}^3_{\infty}[\text{Ni}_2(\text{OH}_2)(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{tmdp})_2]$ (**16**)

Durch die Reaktion der dimeren Nickelverbindung $[\text{Ni}_2(\text{OH}_2)(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$ (**17**) mit 3,5,3',5'-Tetramethyl-1H,1'H-[4,4']bipyrazolyl (H_2tmdp) und N,N-Diethylmethylamin in Ethanol kann das 3D Netzwerk (**16**) erhalten werden (siehe Abbildung 4.63). Die Verbindung kristallisiert in grünen Plättchen in der hexagonalen Raumgruppe $R\bar{3}c$.

Bindung	Bindungslänge / Å
Ni1-O5	2.1096(8)
Ni1-N1	2.073(2)
Ni1-N3	2.094(2)
Bindung	Bindungswinkel / °
Ni1-O5-Ni1'	116.7(1)

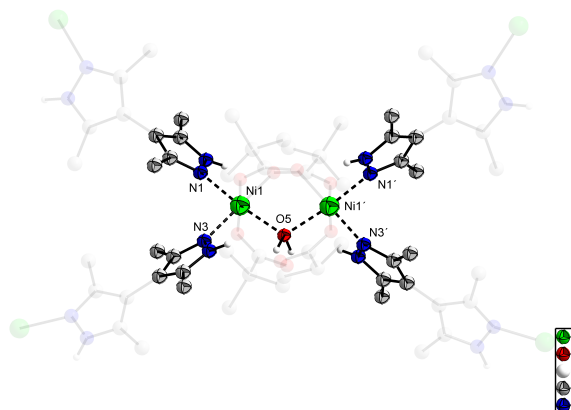


Abbildung 4.60: links: ausgewählte Bindungslängen und -winkel
rechts: Darstellung der Molekülstruktur von (**16**)

Der Vergleich zur Ausgangsverbindung (**17**) zeigt, dass alle vier apikalen Pivalinsäureliganden erfolgreich gegen vier H_2tmdp -Liganden substituiert werden können. Die dimeren Einheiten bestehen aus zwei Nickel(II)-Ionen, die über einen Wasserliganden und zwei Pivalate verbrückt sind. Zusätzlich koordiniert noch jeweils ein Pivalatmolekül über ein Sauerstoffatom der Carboxylatgruppe an ein Ni(II)-Ion, das zweite Sauerstoffatom bildet eine Wasserstoffbrücke zum μ_2 -verbrückenden Wasserliganden im Zentrum der dimeren Einheit aus. Die apikalen Koordinationsstellen werden von dem H_2tmdp -Liganden besetzt. Bei dem eingesetzten Liganden handelt es sich um einen symmetrischen Liganden der aus zwei Pyrazolringen und vier Methylgruppen aufgebaut ist. Dieser ist somit in der Lage die Nickeldimere miteinander zu verknüpfen. Der Brückenligand koordiniert jeweils nur über das Iminstickstoffatom des Pyrazolrings, der zweite Stickstoff ist protoniert und steht für eine Koordination nicht zur Verfügung. Die zwei Pyrazolringe des Liganden sind um 66.8° gegeneinander verdreht, die Methylgruppen nehmen so den größtmöglichen Abstand zueinander ein. Die Pyrazolrin-

ge des Liganden liegen als zwei isolierte Aromaten vor ($4n+2$ Elektronen). Durch die Verdrillung der Ringe kommt es zu keiner Überlappung der pi-Orbitale. Bei genauerer Betrachtung der Elementarzelle finden sich in den Lücken einige Wassermoleküle, die wahrscheinlich aus dem nicht getrockneten eingesetzten Lösungsmittel kommen. Die vorhandene Restelektronendichte, die durch die Strukturverfeinerung bestimmt wurde, lässt vermuten, dass es sich um insgesamt 13 Wassermoleküle handelt.

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgt in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K und bei einem externen Magnetfeld von 1 T. Aufgetragen gegen die Temperatur sind in Abbildung 4.61 einerseits die χ_M - und andererseits die $\chi_M T$ -Werte, sowie die bestmöglichen Simulationen der beiden Kurven. Bei sinkender Temperatur zeigen die $\chi_M T$ Werte einen abfallenden Verlauf, der typisch für antiferromagnetische Wechselwirkungen ist. Der $\chi_M T$ -Wert bei 2 K beträgt $0.21 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$. Durch die antiferromagnetische Kopplung der Nickel(II)-Ionen liegt der $\chi_M T$ -Wert bei 2 K annähernd bei 0. Im Hochtemperaturbereich, bei 300 K, beträgt der $\chi_M T$ -Wert $2.23 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$.

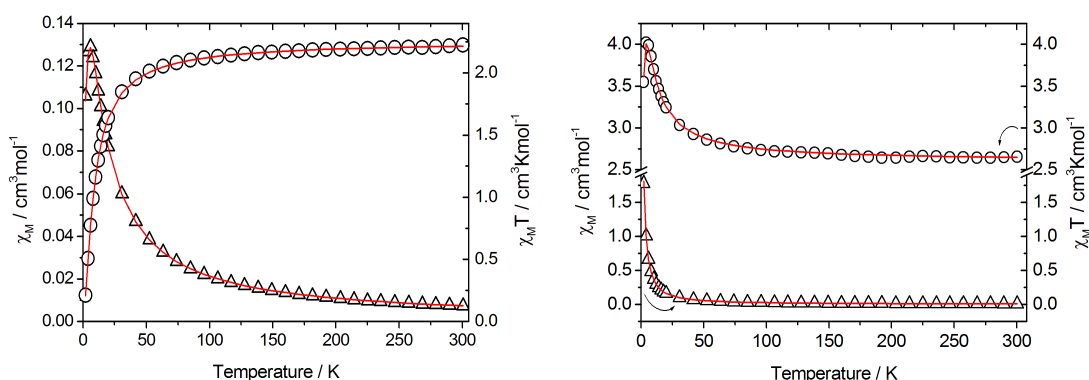


Abbildung 4.61: Messung der magnetischen Suszeptibilität von (16) in der Auftragung χ_M gegen T (schwarze Dreiecke) und $\chi_M T$ gegen T (schwarze Kreise); beste Simulationen (rote Linie); $B = 1 \text{ T}$, $T = 2 - 300 \text{ K}$
links: Ni-Netzwerk (16)
rechts: Ni-Dimer (17)

Unter Einbeziehung des etwas erhöhten g-Werts entspricht dieser dem erwarteten spin-only Wert für zwei unabhängige Spinzentren ($S=1$). Der $\chi_M T$ -Wert hat bereits bei etwa 100 K dieses Plateau erreicht hat, was durch die sehr schwachen antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren ($-2.45 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) zu erklären ist. Für die Simulation wird ein g-Wert von 2.127 erhalten, zusätzlich wird eine magnetische Wechselwirkung durch den Raum (Theta-Weiss) angenommen. Die Theta-Weiss Temperatur beträgt -1.45 K (-1.01 cm^{-1}).

Beim Vergleich zur dimeren Ausgangsverbindung ist auffällig, dass sich die magnetischen Eigenschaften beider Verbindungen wesentlich unterscheiden (siehe Abbil-

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

B / T	1	B / T	1
S	1	S	1
g-Wert	2.13	g-Wert	2.28
J_1 / cm^{-1}	-2.41	J_1 / cm^{-1}	2.69
$\Theta_{\text{Weiss}} / \text{K}$	-1.45	$\Theta_{\text{Weiss}} / \text{K}$	0.4

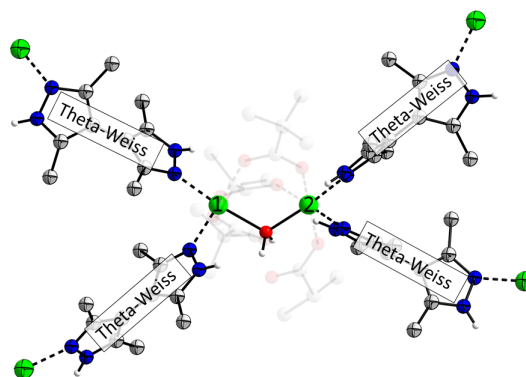


Abbildung 4.62: links: Parameter aus der Simulation der magnetischen Daten des Netzwerks und des Dimers
rechts: verwendetes Kopplungsmodell (16)

dung 4.61). Im Fall der 3-dimensionalen Netzwerkverbindung liegt eine schwach antiferromagnetische Wechselwirkung von -2.41 cm^{-1} zwischen den Metallzentren über den μ_2 -verbrückenden Wasserliganden vor. Die Wechselwirkung im dimeren Nickel-pivalatkomplex ist hingegen schwach ferromagnetisch und beträgt 2.28 cm^{-1} . Zu erklären sind die Unterschiede der magnetischen Austauschwechselwirkungen durch die unterschiedlichen Bindungswinkel (Ni-O-Ni). In der 3D-Netzwerkverbindung beträgt der Ni1-O5-Ni1'-Winkel 116.7° , hingegen in der Ausgangsverbindung der Winkel mit 111° etwas spitzer ist. Ein qualitativer Ansatz zur Vorhersage über die Art der magnetischen Wechselwirkungen in einer Verbindung wurde von Goodenough, Kanamori und Anderson entwickelt. Dieser Ansatz beschreibt die Korrelation der magnetischen Austauschwechselwirkungen in Bezug auf die Winkelgröße der beteiligten überlappenden Orbitale.³³⁻³⁵ Auf die hier vorliegenden Verbindungen übertragen gilt: Der Verbückungswinkel über den Wasserliganden in dem Nickeldimer liegt näher an 90° und ist damit schwach ferromagnetisch. In der 3-dimensionalen Verbindung weicht der Verbückungswinkel bereits zu stark von 90° ab, sodass schwach antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zu beobachten sind.

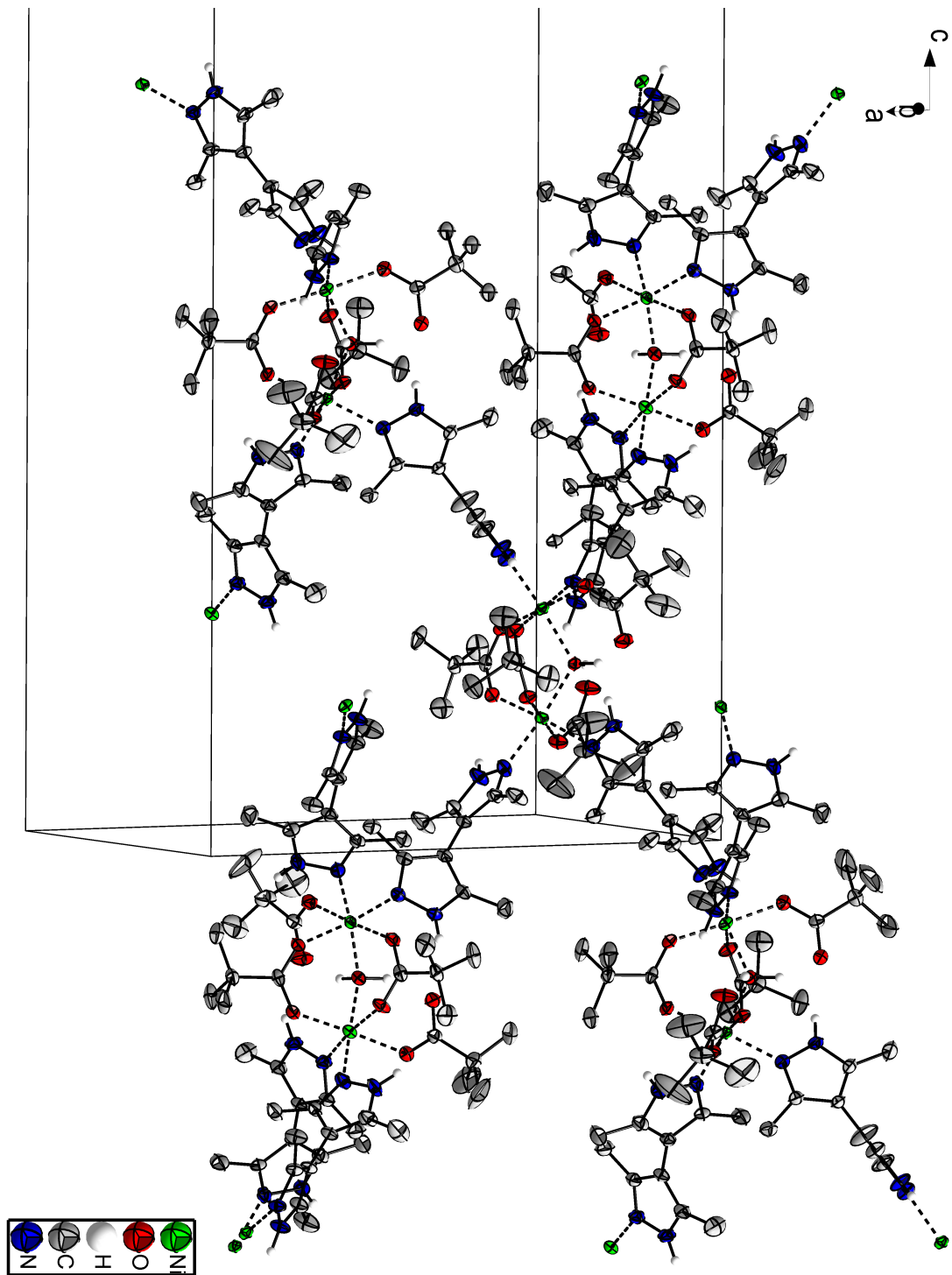


Abbildung 4.63: Ellipsoide Darstellung der Molekülstruktur von (16) in der 2. Koordinationsphäre (40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)

4.3.1.1 Zusammenfassung 3-dimensionaler Verbindungen

Durch die erfolgreiche Substitution der apikalen Liganden der dimeren Nickelverbindung (**17**) durch vier polyfunktionale Liganden konnte mittels des Bottom Up Ansatzes ein dreidimensionales Netzwerk erhalten werden. Aufgebaut ist das 3-dimensionale Netzwerk aus dimeren Nickelpivalateinheiten, die jeweils über vier H₂tmdp Liganden mit weiteren dimeren Einheiten verknüpft sind.

Strukturell betrachtet hat sich der Bindungswinkel zwischen den Nickel(II)-Ionen über das zentral μ_2 -verbrückende Wassermolekül durch die Substitutionsreaktion verändert. Im Nickeldimer beträgt der Verbrückungswinkel 111 °, im Gegensatz dazu ist er in der Netzwerkverbindung um etwa 5 ° größer. Diese strukturellen Unterschiede wirken sich auf die magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Nickel(II)-Ionen aus. In der Ausgangsverbindung findet ein schwach ferromagnetischer Austausch statt, der sich in einem Grundzustand von S=2 bestätigt.¹¹⁹ Wohingegen in Verbindung (**16**) eine schwach antiferromagnetische Wechselwirkung vorliegt, die einen Spingrundzustand von S=0 zur Folge hat.

5

Zusammenfassung

Ziel der hier vorliegenden Dissertation war es, Übergangsmetallpivalate durch gezielte Substitution monodentater Donorliganden in apikalen Positionen, unter Erhalt ihrer Grundstruktur, zu höherdimensionalen Verbindungen zu verknüpfen.

In Abhängigkeit, der in den Reaktionen eingesetzten Liganden, entstanden symmetrisch oder antisymmetrisch substituierte dreikernige Verbindungen. Im ersten Teil der Arbeit wurden die strukturellen und magnetischen Eigenschaften dreikerniger Verbindungen diskutiert.

Bei Umsetzung des dreikernigen Komplexes $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3]\text{piv}$ (**1**) mit einzähligen Liganden (Imidazol, Methylimidazol und Benzimidazol) entstanden symmetrisch substituierte Dreikerne. Dadurch wurde erfolgreich gezeigt, dass die vollständige Substitution der apikalen Wasserliganden durch neutrale Liganden möglich ist.

Durch die Verwendung eines bifunktionalen Liganden, 4-Cyanophenol, wird die asymmetrisch substituierte dreikernige Verbindung $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6(\text{OPhCN})(\text{OH}_2)_2]$ (**2**) erhalten. Hier ist ein neutraler Wasserligand durch einen negativ geladenen Liganden (NC-Ph-O^-) ersetzt, es bildet sich ein neutraler dreikerniger Komplex.

Die Reaktion des Dreikerns (**1**) mit dem zweizähligen Chelatliganden 2-Hpic führt zu einer Substitution zweier apikaler Wasser- und einem Pivalatliganden durch zwei Picolinate. Der asymmetrisch substituierte Dreikern $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_5(\text{pic})_2(\text{OH}_2)]$ (**8**) trägt

5. ZUSAMMENFASSUNG

noch einen weiteren Wasserliganden und liegt durch die Substitution ungeladen vor. Ähnlich verläuft die Reaktion von **(1)** mit dem polyfunktionalen Liganden H_2pdt , dieser ersetzt einen apikalen Wasser- und einen Pivalatliganden. Die asymmetrisch substituierte dreikernige Verbindung $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_5(\text{pdt})(\text{OH}_2)_2]$ (**(7)**) ist ungeladen, da der zweifach deprotonierte Ligand, pdt^{2-} , koordiniert.

Die dreikernigen Verbindungen zeigen abhängig von ihren Bindungslängen in den μ_3 -Oxo verbrückten Einheiten unterschiedlich starke antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen.

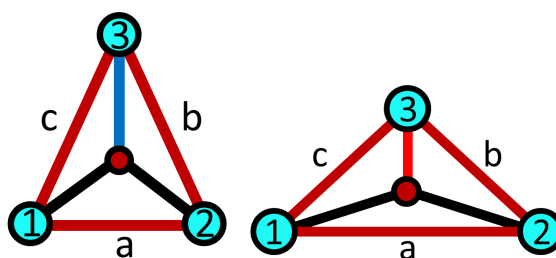


Abbildung 5.1: links: gleichschenkliges Dreieck: Typ 2:a, rechts: gleichschenkliges Dreieck: Typ 2:b

In den Verbindungen, die Typ 2: a zugeordnet werden können, existieren eine längere Fe-O-Bindung und zwei kürzere Fe-O-Bindungen. Daraus folgt, dass die Daten der magnetischen Suszeptibilität mit zwei unterschiedlich starken magnetischen Austauschwechselwirkungen (J-Kopplungen) zu simulieren sind. Es liegen eine stärkere J-Kopplung über die kurzen Fe-O-Bindungen und zwei schwächere über die lange Fe-O-Bindung vor ($J_1 > J_2$). Existieren hingegen eine kürzere Fe-O-Bindung und zwei längere Fe-O-Bindungen (Typ 2: b) ist es nur möglich die magnetischen Suszeptibilitätsdaten mit zwei stärkeren und einer schwächeren Kopplung zu simulieren ($J_1 < J_2$). Die erhaltenen magnetostrukturellen Korrelationen werden auf die später vorgestellten mehrkernigen bzw. höherdimensionalen Verbindungen übertragen.

Die fünfkernige Verbindung $\text{HDEMA}_3[\text{Fe}_5\text{O}_2(\text{piv})_8(\text{pdc})_2]$ (**(9)**) konnte durch Umsetzung des dreikernigen Komplexes **(1)** mit dem Chelatliganden Pyrazin-3,5-dicarbonsäure erhalten werden. Diese kann als Dimer, welches aus zwei dreikernigen Verbindungen aufgebaut ist, beschrieben werden. Die dimeren Einheiten teilen sich dabei das zentrale Eisen(III)-Ion. Die Austauschwechselwirkungen der Eisen(III)-Ionen, über das μ_3 -verbrückende Sauerstoffatom in den dreikernigen Einheiten, können mittels zwei unterschiedlicher Wechselwirkungen bestimmt werden (Typ 2: b). Dazu existiert noch eine dritte Kopplung, der Wechselwirkungspfad verläuft über die N-N Einheit des koordinierenden Pyrazolatligandens. Dieser verbrückt die äußeren Eisen(III)-Ionen der beiden dreikernigen Einheiten.

Die bisher vorgestellten Verbindungen zeigen alle einen Spingrundzustand $S \neq 0$, der durch konkurrierende Wechselwirkungen der Spinzentren in Dreieckssituationen begründet ist. Quantenchemisch ist das Phänomen der Spinfrustration gut untersucht, real jedoch kaum in Verbindungen zu finden, da Verzerrungen der Systeme, wann immer räumlich möglich, zu Energieerniedrigung führen. Dennoch tritt auch in verzerrten Dreiecksanordnungen von Spinzentren ein ähnliches Phänomen auf, soweit die Abweichung von der idealen gleichseitigen Dreiecksform nur gering ist. Durch Magnetisierungsmessungen konnte gezeigt werden, dass der erwartete Spingrundzustand von $S=1/2$ nicht separiert vorliegt und bereits bei tiefen Temperaturen höhere Zustände populiert sind.

Die gezielte Dimersierung des dreikernigen Komplexes **(1)** konnte durch geeignete Wahl des Lösungsmittels (THF und MeCN) realisiert werden. Die sechskernige Verbindungen $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{12}(\text{thf})_2]$ **(10)** und $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{O})_2(\text{piv})_{12}(\text{thf})_2]$ **(11)**, in denen die dreikernigen Grundmotive über μ_2 -verbrückende Hydroxo- bzw. μ_2, μ_2 -verbrückende Peroxogruppen verknüpft sind, konnten synthetisiert werden. Die Substitution der apikalen Liganden von **(10)** und **(11)** durch 2-Picolinsäure führte zu den neuen sechskernigen Verbindungen $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{pic})_2]$ **(12)** und $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{pic})_2(\text{OH}_2)_2]$ **(13)**.

In Komplex **(12)** führt die verbrückende Koordination des Picolinat-Liganden zu einer starken Verzerrung der Bindungslängen und -winkel. Zudem wird durch die zusätzliche Verbrückung des Sauerstoffatoms der Carboxylatgruppe des Picolinat-Liganden ein neuer Wechselwirkungspfad geschaffen. Diese Kopplung zeigt den schwächsten antiferromagnetischen Austausch. Die Wechselwirkungen, die über die μ_3 -Oxo Brücke vermittelt werden, sind stärker antiferromagnetisch und dominieren über die schwächere. Es resultiert ein Spingrundzustand $S \neq 0$, der mittels Magnetisierungsmessungen als ein Grundzustand von $S=5$ bestimmt wird. Dieser liegt sehr gut isoliert vor. Anhand dieser Verbindung kann erfolgreich gezeigt werden, dass die Substitutionsreaktion von Verbindung **(10)** mit dem Chelatliganden 2-Picolinsäure ein Wechsel des diamagnetischen Grundzustands von $S=0$ zu einem paramagnetischen Grundzustand von $S=5$ zur Folge hat.

Die Austauschwechselwirkungen der sechskernigen Verbindungen $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{O})_2(\text{piv})_{10}(\text{pic})_2(\text{OH}_2)]$ **(13)** und $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{tts})_2(\text{OH}_2)(\text{Hpiv})]$ **(14)** können in Abhängigkeit der Bindungslängen, die in den dreikernigen Einheiten vorliegen, bestimmt werden. Die Verbindungen zeigen einen diamagnetischen Spingrundzustand von $S=0$.

Die Synthese der 4-Hydroxybenzaldehyd verbrückten Kettenverbindung $\{\text{Fe}_3\text{O}(\text{piv})_6(\text{HO-Ph-CHO})(\text{O-Ph-CHO})\}_n$ **(15)** zeigt die erfolgreiche Umsetzung des Bottom Up

5. ZUSAMMENFASSUNG

Ansatzes. Durch die Wahl des bifunktionalen Liganden und des aprotischen Lösungsmittels CHCl_3 ist es gelungen, eine neutrale 1D Kette zu synthetisieren. Der bifunktionale Ligand ist sehr gut geeignet, dreikernige Einheiten über die apikalen Positionen in einer Raumrichtung zu verknüpfen. Der aromatische Ligand verfügt über zwei koordinierende Gruppen, eine Hydroxy- und eine Aldehydgruppe. Dabei ist die ausschließliche Koordination über das Sauerstoffatom einer Aldehydgruppe, ohne Beteiligung weiterer chelatisierender Donor-Atome, selten in der Literatur beschrieben.^{114–118} Die 1D Kettenverbindung (**15**) zeigt in den dreikernigen Einheiten, abhängig von den vorhandenen Fe-O-Bindungslängen, antiferromagnetische Wechselwirkungen (Typ 2: b). Diese liegen in der erwarteten Größenordnung. Zudem wird eine schwache Wechselwirkung durch den Raum über den bifunktionalen aromatischen Liganden beobachtet. Dieser wird in der Simulation der magnetischen Daten über einen Störungsansatz, mit Hilfe der Theta-Weiss Temperatur, Rechnung getragen. Zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Ketten kommt es durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Diese werden durch Hydroxygruppen des Liganden und Phenolatgruppen der in der Elementarzelle darunterliegenden Ketten ausgebildet. Der durch die magnetische Suszeptibilitätsmessung erwartete Spingrundzustand von $S=1/2$, kann durch Magnetisierungsmessungen nicht als isoliert bestätigt werden. Bereits bei tiefen Temperaturen sind weitere Zustände populiert, die mit in den Grundzustand von $S=1/2$ mischen.

Ein weiteres Beispiel für die gelungene Umsetzung des Bottom Up Ansatzes ist die Substitutionsreaktion der dimeren Nickelverbindung $[\text{Ni}_2(\text{OH}_2)(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$ (**17**) mit dem neutralen polyfunktionalen Liganden 3,5,3',5'-Tetramethyl-1H,1'H-[4,4']bipyrazolyl (H_2tmpd). Das entstehende 3-dimensionale Netzwerk ${}^3_\infty[\text{Ni}_2(\text{OH}_2)(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{tmpd})_2]$ ist aus dimeren Nickeleinheiten aufgebaut, die jeweils durch vier H_2tmpd -Liganden in allen Raumrichtungen miteinander verknüpft sind. Im Gegensatz zur Ausgangsverbindung (**17**), die ferromagnetischen Austausch zwischen den Ni(II)-Ionen zeigt, ist die magnetische Austauschwechselwirkung über den μ_2 -verbrückenden Wasserliganden hier antiferromagnetisch. Die antiparallele Ausrichtung der Spinzentren ($S=1$) führt zu einem diamagnetischen Grundzustand von $S=0$. Der Verbrückungswinkel über das Sauerstoffatom des Wassers ist in der 3-dimensionalen Verbindung größer als in der dimeren Verbindung.

Abschließend lässt sich zusammenfassen, dass der Bottom Up Ansatz eine hervorragende Syntesestrategie für den Aufbau höherdimensionaler Verbindungen, ausgehend von zwei- bzw. dreikernigen Übergangsmetallkomplexen, darstellt. Durch die gezielte Umsetzung der Ausgangskomplexe mit mono-, di- bzw. polyfunktionalen Ligan-

den in entsprechenden Lösungsmitteln konnten symmetrisch und asymmetrisch substituierte 0-dimensionale Verbindungen, eine 1-dimensionale Kettenverbindung und eine 3-dimensionale Netzwerkverbindung erhalten werden.

Durch die Untersuchungen der magnetischen und strukturellen Eigenschaften der dreikernigen Verbindungen, konnten die magnetostrukturellen Korrelationen auf die der mehrkernigen Verbindungen übertragen werden. Denn alle der hier vorgestellten Verbindungen, konnten unter Erhaltung des jeweiligen Ausgangsmotivs synthetisiert werden. Es war somit möglich die magnetischen Austauschwechselwirkungen den unterschiedlichen Bindungslängen durch vorherige Bindungslängenanalyse zuzuordnen. Dadurch konnte schon im Vorfeld der Simulationen der magnetischen Suszeptibilitätsdaten eine Aussage über die Größenordnung der magnetischen Austauschwechselwirkungen getroffen werden.

6

Apparativer Teil

Allgemeine Arbeitstechnik

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Acros, Fisher-Scientific, Fluka, Merck, Riedel-de-Haën, Roth und Sigma-Aldrich bezogen. Lösungsmittel wurden soweit erforderlich unter Standardverfahren destillativ getrocknet und nach dem Destillieren unter Argon aufbewahrt. Bei luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurde mit der Standardschlenktechnik gearbeitet. Hierzu wurde Argon der Reinheit 4.6 eingesetzt.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium der Johannes-Gutenberg-Universität Mainz an einem vario EL der Firma Heraeus durchgeführt. Es wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt.

Infrarot-Transmissionsspektroskopie

Theorie:^{120–123}

Infrarotaktiv sind nur Schwingungen von solchen Molekülen, die entweder ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweisen oder bei denen sich während des Schwingungsvorgangs das Dipolmoment ändert. Bei der Transmissionsspektroskopie wird die Durchlässigkeit (Transmission) der Probe gemessen.

6. APPARATIVER TEIL

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (6.1)$$

Für die Messung der Absorption gilt:

$$A = -\lg\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\lg T \quad (6.2)$$

Die Gesamtenergie des schwingenden Systems setzt sich aus den Beiträgen der potentiellen und der kinetischen Energie zusammen.

$$E_v = h\nu_0\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \quad (6.3)$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}; \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \quad (6.4)$$

$$(6.5)$$

dabei ist ν_0 ist die Schwingungsfrequenz, k die Kraftkonstante und μ die reduzierte Masse. Die Anregung der Molekülschwingung erfolgt, wenn das Molekül durch Aufnahme von Lichtquanten von einem Schwingungszustand in den nächst höheren übergeht (Auswahlregel $\Delta\nu = \pm 1$). Die Intensität der Absorptionsbanden (S) im IR-Spektrum verhält sich in etwa direkt proportional zum Quadrat der Dipoländerung ($\Delta\mu$) bei der Schwingung.

$$S \cong \Delta\mu^2 \quad (6.6)$$

Messung und Auswertung:

Die Infrarotspektren wurden auf einem JASCO FT/IR-4200 durchgeführt. Die Proben wurden mit Kaliumbromid verrieben und bei Raumtemperatur als Pressling vermessen. Die Auswertung erfolgte mit dem JASCO Spectra Manager.

Kernresonanz-Spektroskopie

Theorie:^{121–123}

Eine besondere Art der Absorptionsspektroskopie ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie, kurz NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance). Das Resonanzspektrum entsteht dabei durch Absorption elektromagnetischer Strahlung durch magnetische Atomkerne, die sich in einem statischen äußeren Magnetfeld befinden. Ein magnetisches Moment besitzen solche Atomkerne, die eine ungerade Zahl von Neutronen oder Protonen aufweisen.

Für den Fall des Wasserstoffkerns gibt es einen zweifach entarteten Grundzustand mit $m_s = \pm 1/2$. Bei Anlegen eines externen Magnetfelds spaltet sich dieser in einen energetisch günstigen mit $m_s = +1/2$ (parallel zum Magnetfeld) und einen ungünstigeren mit $m_s = -1/2$ (antiparallel zum Magnetfeld) auf. Die Energiedifferenz ΔE der beiden Zustände ist abhängig von der Magnetfeldstärke (H) und beträgt bei 1 T nur 0,017 J/mol.

$$\Delta E = h\nu = \frac{\mu_I H_0}{I} \quad (6.7)$$

Wobei μ_I das magnetische Kernmoment und I den Kernspin darstellen.

Die magnetischen Momente liegen nicht exakt parallel zur H-Feld Achse, sondern präzidieren um diese. Mit dem Anlegen eines zum ersten Feld H_0 senkrechten zweiten Feldes H_1 mit geringer Stärke kann bei passender Frequenz ein Kern aus dem Grund- in den angeregten Zustand angehoben werden. Der wichtigste Effekt der NMR-Spektroskopie ist die Tatsache, dass die elektronische Umgebung der Kerne einen Einfluss auf die Aufspaltung hat. Das Magnetfeld beeinflusst die Bewegung der Elektronen, welche nach der Lenz'schen Regel ein schwaches Gegenfeld erzeugen, wodurch das H_0 zu H_{eff} am Kern abgeschwächt wird (magnetische Abschirmung σ).

$$H_{eff} = H_0 - \sigma H_0 \quad (6.8)$$

Das Resonanzsignal erscheint also erst bei einer gegenüber dem nicht abgeschirmten Kern größeren äußeren Feldstärke. Dieser Effekt wird als chemische Verschiebung bezeichnet, weil er von der elektronischen Umgebung des Kerns abhängt. Deshalb wird die Energieabsorption gegen die leicht variierende Feldstärke eines der angelegten Felder gemessen. Die Abweichung des tatsächlichen vom theoretischen H_I wird gegen einen Standard als chemische Verschiebung δ in ppm angegeben.

6. APPARATIVER TEIL

$$\delta_i = \frac{H_S - H_i}{H_0} \quad (6.9)$$

Um eine von der Feldstärke des angelegten Magnetfeldes unabhängige Maßzahl für die chemische Verschiebung zu erhalten, teilt man die Feldstärke noch durch H_0 . δ_i ist dimensionslos und liegt in der Größenordnung von 10^{-5} bis 10^{-7} , daher wird es in Einheiten von 10^{-6} , ppm (parts per million) angegeben.

Die Zahl der durch Spin-Spin Wechselwirkung auftretende Signale (Multiplizität M) hängt von der Zahl n_1, n_2, \dots und dem Kernspinmoment I der magnetische nicht äquivalenten Kerne ab, die die Aufspaltung verursachen. Es gilt folgende Beziehung:

$$M = (2n_1I + 1)(2n_2I + 1) \quad (6.10)$$

bzw. für nur eine Art koppelnder Kerne:

$$M = 2nI + 1 \quad (6.11)$$

und für Wasserstoff ($I=1/2$)

$$M = n + 1 \quad (6.12)$$

Eine CH-Gruppe spaltet also die Absorption benachbarter äquivalenter Protonen in ein Dublett (d) auf, die CH_2 -Gruppe führt zu einem Triplett (t) und eine CH_3 -Gruppe zu einem Quadruplett (q).

Messung und Auswertung:

Die NMR-Spektren wurden durch Dr. Bernd Mathiasch und Herrn Dr. Mihail Mondeshki an einem Bruker DRX 400 bei Raumtemperatur aufgenommen (^1H bei 400,13 MHz). Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgte gegen Tetramethylsilan. Die Signale der Lösungsmittel wurden als interner Standard benutzt. Zur Auswertung und graphischen Darstellung der NMR-Spektren wurde das Programm *mestReNova-6.0.4* von Mestrelab research verwendet.

Messung der magnetischen Suszeptibilität

Theorie:^{25,124–126}

Platziert man eine Probensubstanz in ein äußeres Magnetfeld H_0 , so ist die Feldstärke innerhalb der Probe (magnetische Flussdichte B) entweder größer oder geringer als die des äußeren Feldes, wobei die Differenz als Magnetisierung (M) der Probe bezeichnet wird. Ist die molare Magnetisierung positiv, so wird die Probensubstanz als paramagnetisch bezeichnet. Ist sie negativ, so ist die untersuchte Probe diamagnetisch. Die Abhängigkeit der molaren Magnetisierung (auf 1 Mol bezogen) vom äußeren magnetischen Feld wird als molare magnetische Suszeptibilität (χ) bezeichnet, diese ist definiert durch:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (6.13)$$

Für geringe Feldstärken ist χ unabhängig vom Magnetfeld. Es gilt folgende Beziehung:

$$M = \chi H \quad (6.14)$$

Die magnetische Flussdichte B innerhalb des Materials ergibt sich mit μ_0 als Permeabilität des Vakuums ($4\pi \cdot 10^{-7}$ Vs/Am) aus:

$$B = \mu_0(H + M) \quad (6.15)$$

Einsetzen von Gleichung (6.14) in Gleichung (6.15) ergibt:

$$B = \mu_0(1 + \chi)H = \mu_0\mu_r H \quad (6.16)$$

μ_r entspricht der relativen Permeabilität (dimensionslos).

Umrechnung der Volumensuszeptibilität χ_v auf die Massensuszeptibilität χ_g (Einheit m^3/kg) und die molare Suszeptibilität χ_{mol} (Einheit m^3/mol) erfolgt durch folgende Gleichungen:

$$\chi_g = \frac{\chi}{\rho} \quad (6.17)$$

6. APPARATIVER TEIL

$$\chi_{mol} = \chi_g M_r \quad (6.18)$$

ρ ist die Dichte (Einheit kg/m³) und M_r die Molmasse (kg/mol).

Das Messsignal des Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)-Magnetometers ergibt sich aus der Induktion eines Stroms I (Einheit A) in eine Leiterschleife mit dem Radius r (m) und gibt das magnetischen Moment μ_{mag} an:

$$I = \frac{\mu_{mag}}{\pi r^2} \quad \mu_{mag} = I \pi r^2 \quad (6.19)$$

Für Metallionen, für die die Russell-Saunders- oder LS-Kopplung (Gesamtspin S und Gesamtbahndrehimpuls L addieren sich zum Gesamtdrehimpuls J ; gilt für zu vernachlässigende Spin-Bahn-Kopplung) eine gute Näherung darstellt, ergibt sich:

$$\mu_{mag}^2 = g^2 S(S+1) \mu_B^2 \quad (6.20)$$

g entspricht hier dem gyromagnetischen Verhältnis. μ_B ist das Bohr'sche Magneton und lässt sich aus der Masse eines Elektron m_e (9.109×10^{-31} kg), der Elementarladung e (1.602×10^{-19} C) und dem Planck'schen Wirkungsquantum h (6.626×10^{-34} Js) berechnen:

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \frac{J}{T} \quad (6.21)$$

Die Umrechnung des magnetischen Moments in χ_{mol} der Probe berechnet sich wie folgt:

$$\chi_{mol} = \frac{\mu_{mag}}{Hm} M_{mol} = \frac{\mu_{mag}}{Hm} \frac{m}{N_A} = \frac{\mu_{mag}}{HN_A} \quad (6.22)$$

m (Einheit kg) beschreibt die Probenmasse und N_A die Avogadro-Zahl ($6,022 \times 10^{23}$ mol⁻¹).

Es ist noch eine Korrektur des Messsignals um das magnetische Moment des Halters μ_{Halter} und die diamagnetischen Beiträge χ_{dia} nötig, um die molare Suszeptibilität der Probe korrekt zu bestimmen:

$$\mu_{Halter} = \frac{\mu_{mag} + \mu_{Halter}}{Hm} M_{mol} + \chi_{dia} \quad (6.23)$$

Der Wert der Halterkorrektur berechnet sich aus der Masse des Halters m_{Halter} (Einheit kg) und der Temperatur (Einheit K):

$$\mu_{Halter} = m_{Halter} \left\{ x_1 B + x_2 BT + \frac{x_3 B 4.2 K}{T} \right\} \quad (6.24)$$

wobei x_1 , x_2 und x_3 empirische Konstanten sind, die sich aus Kalibrationsmessungen für die jeweils verwendeten Halter ergeben. (hier $x_1 = -2,89 \times 10^{-6}$: 10^{-6} emu/(mgT), $x_2 = -1,14 \times 10^{-6}$: $1/(\text{mg } 1000\text{K } T)$, $x_3 = 4,19 \times 10^{-7}$: $1/(\text{mg } 1000\text{ T})$). Die diamagnetische Korrektur kann korrekterweise aus den Pascal-Konstanten für die Bestandteile der Verbindung errechnet werden.¹²⁷⁻¹²⁹ In dieser Arbeit wurden die Werte jedoch aus dem halben Molekulargewicht in 10^{-6} emu/mol berechnet.¹³⁰

Zu einem weiteren Ausdruck für χ_{mol} gelangt man auch über die Betrachtung von N_A magnetischen Dipolen die sich zum Magnetfeld in den Winkeln Θ_n ausrichten ausrichten und so zu einer molaren Magnetisierung M_{mol} von

$$M_{mol} = \mu \sum_{n=1}^{N_A} \cos\Theta_n \quad (6.25)$$

Unter Berücksichtigung der potentiellen Energie eines magnetischen Dipols (μ) im Feld ergibt sich folgende Gleichung:

$$E = -\mu \cdot B = -\mu B \cos\Theta_n \quad (6.26)$$

Die Besetzung der Zustände N_n , die je nach Ausrichtung zum B-Feld unterschiedliche Energien besitzen, kann mit Hilfe der Boltzmann-Statistik berechnet werden:

$$N_n = N_A \frac{\exp(-E_n/k_B T)}{\sum_{n=1}^{N_A} \exp(-E_n/k_B T)} = N_A \frac{\exp(\mu B \cos\Theta_n/k_B T)}{\sum_{n=1}^{N_A} \exp(\mu B \cos\Theta_n/k_B T)} \quad (6.27)$$

Aus Gleichung (6.25) folgt für die Magnetisierung:

$$N_n \cos\Theta_n = N_A \frac{\mu \cos\Theta_n \exp(\mu B \cos\Theta_n/k_B T)}{\sum_{n=1}^{N_A} \exp(\mu B \cos\Theta_n/k_B T)} \quad (6.28)$$

6. APPARATIVER TEIL

Aus den einzelnen Beiträgen der Dipolmomente in den einzelnen Winkelzuständen ergibt sich die Gesamtmagnetisierung aus der Summation/Integration über alle Zustände (klassische Betrachtung: über alle Raumwinkel (Langevin-Funktion); quantenmechanische Betrachtung: über die möglichen Zustände aus der Betrachtung der Quantenzahlen (Brillouin-Funktion)). Aus der Langevin-Funktion ergibt sich unter der Annahme schwacher Magnetfelder und nicht zu tiefen Temperaturen für die molare Magnetisierung (M_{mol}) bzw. die molare Suszeptibilität (χ_{mol}) der Ausdruck:

$$M_{mol} = \frac{N_A \mu^2 B}{3k_B T} \quad \chi_{mol} = \frac{M_{mol}}{H} = \mu_0 \frac{N_A \mu_r \mu^2}{3k_B T} \quad (6.29)$$

unter Ausnutzung von Gleichung (6.16).

Für paramagnetische Stoffe gilt normalerweise, dass μ_r nur gering von dem Wert 1 abweicht, durch Einsetzen von μ_r wird das Curie-Gesetz erhalten:

$$\chi_{mol} = \mu_0 \frac{N_A \mu^2}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (6.30)$$

Anschaulich betrachtet, bedeutet das Curie-Gesetz, dass paramagnetische Materialien unter den getroffenen Annahmen bei einer Auftragung $1/\chi_{mol}$ gegen die Temperatur durch den Nullpunkt verlaufen und eine konstante Steigung zeigen, die der Curie Konstante (C) entspricht (siehe Abbildung 6.1).

Beim Einsetzen von Gleichung (6.20) in die Gleichung des Curie Gesetzes (6.29) kann ein weiterer Ausdruck für χ_{mol} erhalten werden:

$$\chi_{mol} = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)}{3k_B T} \quad (6.31)$$

Daraus lässt sich χT näherungsweise bestimmen, es resultiert folgende Faustformel:

$$\chi_{mol} T = \frac{g^2 S(S+1)}{8} \quad (6.32)$$

Für Materialien die kooperative Wechselwirkungen zeigen, kann das Curie-Gesetz

nicht angewendet werden. Deshalb wird es um eine spezifische Temperatur Θ erweitert. Diese wird bei ferromagnetischer und antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung, ohne dass ein $S=0$ Grundzustand resultiert, als Curie Temperatur bezeichnet ($\Theta > 0$). Falls bei antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung ein Spingrundzustand von $S=0$ vorliegt, wird die Konstante als Néel-Temperatur ($\Theta < 0$) bezeichnet. Die erweiterte Formel wird als Curie-Weiss-Gesetz bezeichnet:

$$\chi_{mol} = \frac{C}{T - \Theta_p} \quad (6.33)$$

Die temperaturabhängigen χ -, $1/\chi$ - und χT -Verläufe von diamagnetischen und paramagnetischen Materialien sowie von Substanzen mit antiferromagnetischer und ferromagnetischer Kopplung sind in Abbildung 6.1 dargestellt.

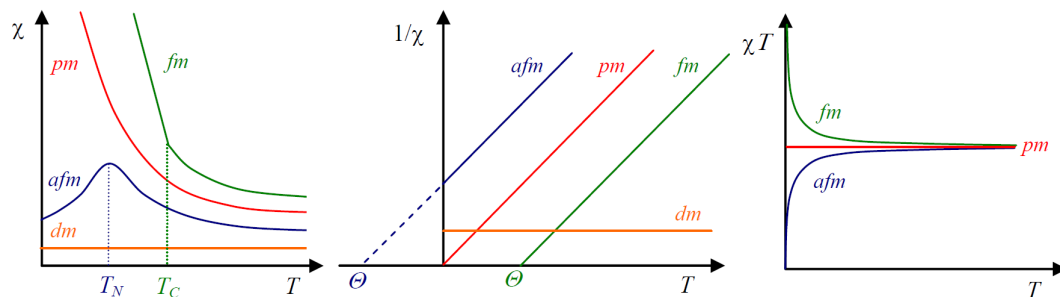


Abbildung 6.1: Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität
 pm = paramagnetisch, dm = diamagnetisch, fm = ferromagnetisch,
 afm = antiferromagnetisch
 Θ = Weiss-Temperatur T_C = Curie-Temperatur T_N = Néel-Temperatur

Mit Hilfe der Van Vleck Gleichung ist es möglich die molare Suszeptibilität austauschgekoppelter Systeme zu berechnen. Dafür wird der Einfluss des Magnetfelds auf die Lage der Energien (E_n) als Störung betrachtet:

$$E_n = E_n^{(0)} + HE_n^{(1)} + HE_n^{(2)} + \dots \quad (6.34)$$

$E_n^{(0)}$ ist dabei die Energie von Zustand n im Nullfeld. $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ sind die Bezeichnungen für die Zeemann-Koeffizienten 1. und 2. Ordnung.

Unter Annahme von nicht zu hohen Feldern und nicht zu tiefen Temperaturen kann die obige Taylor-Reihe (Gleichung (6.34)) nach dem 2. Glied abgebrochen werden. Wie beim Ansatz zur Berechnung der Magnetisierung (siehe Gleichung (6.27)) wird

6. APPARATIVER TEIL

die Boltzmann-Verteilung angewendet und über den Beitrag der $\chi_{mol,n}$ der einzelnen Zustände zum gesamten χ_{mol} summiert, was die Van-Vleck Gleichung ergibt:

$$\chi_{mol} = N \frac{\sum_n (E_n^{(1)2} / k_B T - 2E_n^{(2)}) \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n^{(0)} / k_B T)} \quad (6.35)$$

Weitere mathematischen Umformungen, auf die hier nicht näher eingegangen werden, führen zu folgender Gleichung:

$$\chi_{mol} = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k_B T} \frac{\sum_S S(S+1)(2S+1) \exp(-E_S^{(0)} / k_B T)}{\sum_S (2S+1) \exp(-E_S^{(0)} / k_B T)} + N\alpha \quad (6.36)$$

$N\alpha$ ist ein Parameter, in dem sich Beiträge wie beispielsweise der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP, van Vleck-Paramagnetismus), der aus der Störung des Grundzustands durch das Magnetfeld verursacht wird, vereinen. Für nicht wechselwirkende Systeme mit gut separiertem Grundzustand ($E_{S,0}=0$) ergibt sich hieraus das Curie-Gesetz (siehe Gleichung (6.29)).

Für die Kopplung zweier spintragender Zentren A und B kann die Energie des Spinaustauschs mit dem phänomenologischen Heisenberg-Dirac-van Vleck Hamilton Operator (\hat{H}_{HDVV}) beschrieben werden:

$$\hat{H}_{HDVV} = -2J_{AB} \hat{S}_A \hat{S}_B \quad (6.37)$$

aus dem die Energien für die möglichen Gesamtspins nach

$$E(S) = -JS(S+1) \quad (6.38)$$

berechnet und in Gleichung (6.36) eingesetzt werden können.

Negative J-Werte bedeuten, dass antiferromagnetische Wechselwirkungen vorliegen, positive Werte sprechen für ferromagnetische Wechselwirkungen. Um den Spingrundzustand einer Verbindung zu bestimmen, eignen sich Magnetisierungsmessungen bei konstanter Temperatur und variablem Magnetfeld. Die Simulationen der Magnetisierungskurven können unter anderem durch die Brillouin Funktion berechnet werden. Die molare Magnetisierung berechnet sich wie folgt:

$$M_{mol} = \mu_B N S g B_S(y) \quad (6.39)$$

$B_S(y)$ beschreibt dabei die Brillouin Funktion

$$B_S(y) = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S}y\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S}y\right) \quad (6.40)$$

mit

$$y = \frac{g\beta SH}{k_B T} \quad (6.41)$$

Bei hohen Magnetfeldern läuft die Magnetisierung in ein Plateau, die Sättigung (M_S) aus der sich nach

$$M_S = \mu_B N S g \quad (6.42)$$

der Spingrundzustand berechnen lässt.

Messung und Auswertung:

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte auf einem SQUID-Magnetometer MPMS XL der Firma Quantum Design. Die gepulverten Proben wurden in ovale Gelatine kapseln gefüllt und in einem Plastikröhrchen befestigt. Die Messung erfolgte im Temperaturbereich 2 bis 300 K bei 1 oder 0.1 Tesla und auf einer Länge von 4 cm an 24 Messpunkten. Die aus der Responsefunktion berechnete Volumenmagnetisierung wurde um den diamagnetischen Anteil von Halter (siehe Gleichung (6.24)) und Kapsel korrigiert, und über das Molekulargewicht in die Molsuszeptibilität umgerechnet. Die Simulation der Daten erfolgten mittels der Programme JulX¹⁰² und CLUMAG.¹⁰⁹

Das Programm JulX basiert auf der „full matrix diagonalization“ und verwendet zur Berechnung der relativen Energien den Hamilton Operator:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ex} + \hat{H}_{Zee} + \hat{H}_{ZFS} \quad (6.43)$$

mit

$$\hat{H}_{ex} = -2 \sum_i^{ns-1} = 1 \sum ns_j = i + 1 J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j \quad (6.44)$$

$$\hat{H}_{ZFS} = \sum_{i=1}^{ns} D_i \left[S_{z,i}^2 - \frac{1}{3} \hat{S}_i (\hat{S}_i + 1) + \frac{E_i}{D_i} (S_{x,i}^2 - S_{y,i}^2) \right] \quad (6.45)$$

$$\hat{H}_{Zee} = \sum_{i=1}^{ns} g \mu_B \hat{S}_i \cdot H \quad (6.46)$$

Das Programm hat eine Limitierung auf maximal vier Zentren. Der begrenzender Faktor ist der Rechenaufwand, der exponentiell mit steigender Anzahl an paramagnetischen Zentren und deren Spinquantenzahl wächst. So besitzt ein System mit zwei $S=1/2$ Zentren eine 2×2 Matrix mit 4 Elementen, wohingegen ein System mit zwei $S=5/2$ Zentren bereits eine 6×6 Matrix mit 36 Elementen besitzt. Die Anzahl der zu berechnenden Elemente ergibt sich aus $(2S+1)^n$. Bei der zur Verfügung stehenden Rechenleistung liegt das Maximum bei einem System von vier Zentren mit $S = 5/2$.

Für die Simulationen größerer Systeme ($>$ vier Zentren) ist eine erhebliche Reduzierung des Rechenaufwandes erforderlich. Das Programm CLUMAG bedient sich der irreduziblen Tensor-Operator Technik (ITO).^{109,131} Zur Berechnung der relativen Energien der Zustände werden Tensoren verwendet, deren Unterräume nicht mehr durch Symmetrieoperationen ineinander überführbar sind. Somit verringert sich der Rechenaufwand beträchtlich und Systeme mit bis zu 16 Zentren und Matrizen mit ca. 500000 Elementen können simuliert werden. Des weitern wird zur Berechnung der magnetischen Suszeptibilität die Van-Vleck-Gleichung verwendet (siehe Gleichung (6.35)). Damit die irreduzible Tensor-Operator Technik zum Einsatz kommen kann, müssen alle Spins isotrop vorliegen (globaler g -Wert). Dies kann sich nachteilig auf die Genauigkeit der Simulation auswirken. Jedoch sind die Abweichungen zumeist sehr gering, sodass die simulierten Ergebnisse gut mit den realen Werten übereinstimmen.

⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Die Messungen erfolgten an verschiedenen Mössbauergeräten bei 300 K und wurden von Teuta Gashi vorgenommen. Es handelte sich immer um Transmissionsmessungen. Als Quelle diente ⁵⁷Co. Die Geschwindigkeit der Quelle betrug $1v_0$ bzw. $3v_0$ und wurde abhängig von der Auflösung verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Recoil.

Röntgenstrukturanalysen

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. Dieter Schollmeyer und Regine Jung-Pothmann an einem SMART CCD-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Die Lösung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe des Programms SIR 97 und der Verfeinerung durch das Programm SHELX-97.

7

Präparativer Teil

7.1 Komplexsynthesen

7.1.1 Precursorsynthesen

[Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]piv (1)

REN-JM-004-01

(μ₃-oxo)-hexakis(μ₂-pivalato)-triaqua-tri-iron(III) pivalate

Literatur: Kiskin et al. *Russian Chemical Bulletin* **2004**, 53, 2508.¹³²

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / g	V / mL
Eisen(III)nitrat Nonahydrat	404.09	74	30	
Pivalinsäure	102.13	882	90.13	
Ethanol	46.07			360
Wasser	18.02			90
Toluol	92.14			50
Hexan	86.18			50

7. PRÄPARATIVER TEIL

Das Eisen(III)nitrat Nonahydrat und die Pivalinsäure werden in einem offenen Gefäß etwa zweieinhalb Stunden auf 160 °C erhitzt, wobei nitrose Gase frei werden. Nach dem Abkühlen auf 76 °C wird Ethanol gefolgt von Wasser in kleinen Portionen zugegeben. Es wird solange langsam Wasser zu der Reaktionslösung gegeben (max. 1/4 der EtOH-Menge), dass sich der an der Eintropfstelle bildende Niederschlag immer wieder auflöst. Nach 24 Stunden haben sich rote hexagonale Kristalle gebildet, die abfiltriert, mit Toluol und Hexan gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Aus der Mutterlauge fällt nach einiger Zeit weiteres Produkt aus.

Ausbeute: $M_W = 945.45 \text{ g/mol}$, $n = 14.6 \text{ mol}$, $m = 13.85 \text{ g}$, 59%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.1, Seite 148

IR (KBr, cm^{-1}): 3401 (w, ν -OH), 2964 (m, ν -CH), 2929 (m, ν -CH), 2872 (m, ν -CH), 1695, 1591 (s, ν_{as} -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1458, 1426 (s, ν_s -COO), 1379 (m, δ -C(CH₃)₃), 1363 (m, δ -C(CH₃)₃), 1230, 1035, 939, 898, 789, 607 (s, ν_{as} Fe-O), 445, 441 (s, ν_s Fe-O).

[Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]ClO₄ (18)

REN-XC-351-01

(μ_3 -oxo)-hexakis(μ_2 -pivalato)-triaqua-tri-iron(III) perchlorate

Literatur: Habilitationsschrift Eva Rentschler, MPI für Strahlenchemie Mühlheim, Juni 2002¹⁰⁴

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
Eisen(III)perchlorat Monohydrat	354.2	50	17.14	
Pivalinsäure	102.13	100	10.17	
Natriumhydrogencarbonat	83.9	100	8.42	
Wasser	18.02			ca. 100

Die Pivalinsäure wird in einem 100 mL Becherglas unter Zugabe von 50 mL destilliertem Wasser durch Erhitzen und Rühren gelöst. Die Zugabe von Natriumhydrogencarbonat erfolgt portionsweise. Das Eisenperchlorat Monohydrat wird in einem 500 mL Becherglas in 30 mL destilliertem Wasser gelöst. Die Pivalinsäure-Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird langsam zu der rührenden Eisenperchlorat-Lösung getropft. Die Reaktionslösung schäumt sehr stark, es fällt sofort ein orange-farbener Feststoff aus. Dieser wird abgesaugt, mit destilliertem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über P₂O₅ mehrere Tage lang getrocknet.

Ausbeute: $M_W = 943.77$ g/mol, $n = 10.13$ mmol, $m = 9.56$ g, 61%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.2, Seite 148

IR (KBr, cm^{-1}): 3448 (b, ν (-OH)), 2964 (m, ν -CH), 2931 (m, ν -CH), 2873 (m, ν -CH), 1570 (s, ν_{as} -COO), 1486 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1425 (s, ν_s COO), 1381 (m, δ -C(CH₃)₃), 1364 (m, δ -C(CH₃)₃), 1145-1115-1091 (s, ν -ClO₄), 1229, 787, 626, 606.

[Fe₆O₂(OH)₂(piv)₁₂(THF)₂] (19)

REN-XC-411-03

bis(μ_2 -hydroxo)-bis(μ_3 -oxo)-dodecakis(μ_2 -pivalato)-bis(tetrahydrofuran)-hexa-iron(III)

Literatur: Gerbeleyeu et al. *Akad. Nauk SSSR* **1987**, 293, 364.¹³³

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	106	10.02	
Tetrahydrofuran	72.11			33
Acetonitril	41.05			67

Der dreikernige Eisenkomplex wird im THF/MeCN-Gemisch (1:2) gelöst. Die tiefrote Lösung wird von wenig ungelöstem Edukt durch Filtrieren abgetrennt, nach 24 Stunden bilden sich rötlich-schwarze Kristalle, die mit THF/MeCN (1:3) gewaschen werden. Nach einiger Zeit werden weitere aus der Mutterlauge ausgefallene Kristalle filtriert, gewaschen und mit den bereits ausgefallenen vereint.

Ausbeute: $M_W = 1758.78$ g/mol, $n = 2.85$ mmol, $m = 5,13$ g, 27%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.3, Seite 149

IR (KBr, cm^{-1}): 3429 (w, ν (-OH)), 2964 (m, ν -CH), 2929 (m, ν -CH), 2872 (m, ν -CH), 1572 (m, ν_{as} -COO), 1550 (s, ν_s (C=O)), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1424 (s, ν_s COO), 1377 (m, δ -C(CH₃)₃), 1362 (m, δ -C(CH₃)₃), 1229, 1033, 896, 789, 605 (s, ν_{as} (Fe-O)), 441 (s, ν_s s(Fe-O)).

7. PRÄPARATIVER TEIL

[Fe₆O₂(O)₂(piv)₁₂(THF)₂] (20)

REN-XC-410-01

bis(μ₂-peroxo)-bis(μ₃-oxo)-dodecakis(μ₂-pivalato)-bis(tetrahydrofuran)-hexa-iron(III)

Literatur: Batsanov et al. *Koord. Khim* **1988**, 14, 266.¹³⁴

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / g	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	10.6	10.01	
Tetrahydrofuran	72.11			100
Acetonitril	41.05			100
Wasserstoffperoxid (30%ig)	34.02			2

Die dreikernige Verbindung [Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]piv wird in THF gelöst. Anschließend werden Acetonitril und Wasserstoffperoxid zu der tiefroten Lösung gegeben, nach 24 Stunden fallen schwarz-rote Kristalle aus, die mit Acetonitril/THF 5:1 gewaschen werden. Nach einiger Zeit werden weitere aus der Mutterlauge ausgefallene Kristalle abfiltriert, gewaschen und mit den bereits ausgefallenen vereint.

Ausbeute: M_W = 1756.76 g/mol, n = 4.17 mmol, m = 7.64 g, 40%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.4, Seite 149

IR (KBr, cm⁻¹): 2964 (m, ν -CH), 2928 (m, ν -CH), 2872 (m, ν -CH), 1600 (m, ν_{as} -COO), 1548 (s, ν_s (C=O)), 1484 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1426 (s, ν_s COO), 1377 (m, δ -C(CH₃)₃), 1361 (m, δ -C(CH₃)₃), 1230, 1039, 893, 789, 662, 604 (s, ν_{as} (Fe-O)), 441 (s, ν_s s(Fe-O)).

[Mn₃O(Oac)₆(py)₃]ClO₄ (21)

REN-PH-003-01

hexakis(μ₂-acetate)-(μ₃-oxo)-tris(pyridine)-manganese(III) perchlorate

Literatur: Vincent et al. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, 109, 5703.¹³⁵

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / g	V / mL
Mn(OAc) ₃	232.07	8.15	2.00	
N(n-Bu) ₄ MnO ₄	158.03	5.65	0.65	
Natriumperchlorat	122.44			
Eisessig	60.05			12
Ethanol	46.07			20
Pyridin	79.10			3

Zu einer Lösung aus Ethanol, Eisessig und Pyridin wird das Manganacetat gegeben. Dann wird portionsweise das Permanganat hinzugegeben, anschließend das Natriumperchlorat. Nach drei Stunden wird filtriert, der braune Rückstand mit Ethanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M_W = 871.83$ g/mol, $n = 2.17$ mmol, $m = 1.9$ g, 80%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.5, Seite 150

IR (KBr, cm^{-1}): 1606 (s, ν_{as} -COO), 1486 (w, ν_{as} -CH₃), 1449 (w, Aromat), 1400 (s, δ -CH₃), 1343 (m, ν_s -COO), 1221, 1098-1071-1023 (s, ν -ClO₄).

[Ni₂(OH₂)(piv)₄(Hpiv)₄] (17)

REN-JM-019-01

bis(μ_2 -pivalato)-bis(pivalato)-(μ_2 -aqua)-tetrakis(pivalic acid)-di-nickel(II)

Literatur: Chaboussant et al. *Dalton Transactions* **2004**, 2758.¹¹⁹

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
2Ni(CO ₃) ₂ ·3Ni(OH) ₂ ·3H ₂ O	587.59	10.6	12.12	
Pivalinsäure	102.13	245.0	36.77	
Diethylether	74.12			20
Acetonitril	41.05			50

Das basische Nickelcarbonat wird in Pivalinsäure gegeben und unter Rückfluss erhitzt bis eine hell grüne homogene Lösung entstanden ist. Diese wird auf 30 °C abgekühlt und mit 20 mL Diethylether verdünnt. Nach Filtration werden zusätzlich 50 mL Acetonitril hinzugegeben. Nach einigen Tagen entstehen hell grüne rhombische Kristalle, die abfiltriert und mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: $M_W = 948.42$ g/mol, $n = 10.3$ mmol, $m = 9.75$ g, 97%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.6, Seite 150

IR (KBr, cm^{-1}): 3424 (b, ν -OH), 2978 (m, ν -CH), 2930 (m, ν -CH), 2873 (m, ν -CH), 1675 (s, ν_{as} -COO), 1605 (s, ν_s (C=O)), 1483 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1375 (m, δ -C(CH₃)₃), 1361 (m, δ -C(CH₃)₃), 1211, 787, 615.

7. PRÄPARATIVER TEIL

[Co₂(OH₂)(piv)₄(Hpiv)₄] (22)

REN-XC-385-01

bis(μ₂-pivalato)-bis(pivalato)-(μ₂-aqua)-tetrakis(pivalic acid)-di-cobalt(II)

Literatur: Aromí et al. *Chemistry - A European Journal* **2003**, 9, 5142. ¹³⁶

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / g	V / mL
Co(CO ₃)·xH ₂ O	117.64	67.26	8.0	
Pivalinsäure	102.13	392.86.0	40.15	
Acetonitril	41.05			50
Wasser	18.02			3

Das Cobaltcarbonat wird mit 3 mL H₂O in Pivalinsäure gegeben und für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wird die noch warme violette Lösung in 50 mL Acetonitril gegeben. Die Lösung wird filtriert. Nach 12 Stunden bei 4 °C entstehen Kristalle in Form violetter Rhomben, diese werden abfiltriert mit eiskaltem Acetonitril gewaschen und an der Luft getrocknet.

Ausbeute: M_W = 949.48 g/mol, n = 11.9 mmol, m = 11.3 g, 35%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.7, Seite 151

IR (KBr, cm⁻¹): 3428 (b, ν -OH), 2979 (m, ν -CH), 2932 (m, ν -CH), 2874 (m, ν -CH), 1677 (s, ν_{as} -COO), 1608 (s, ν_s (C=O)), 1483 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1374 (m, δ -C(CH₃)₃), 1361 (m, δ -C(CH₃)₃), 1208, 794, 607.

[Cu₂(piv)₄(EtOH)₂] (23)

REN-XC-491-02

tetrakis(μ₂-pivalato)-bis(ethanol)-di-copper(II)

Literatur: Denisova et al. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2006** 51, 1020. ¹³⁷

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / g	V / mL
CuCl ₂ ·2H ₂ O	170.48	4.0	0.681	
Kaliumpivalat	140.1	8.0	1.12	
Acetonitril	41.05			50
Wasser	18.02			3

Zu 25 ml Ethanol werden beide Edukte gegeben. Nach kurzer Reaktionszeit wird fil-

triert. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur entstehen grüne nadelförmige Kristalle, die abfiltriert mit eiskaltem Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: $M_W = 673.72$ g/mol, $n = 11.9$ mmol, $m = 0.95$ g, 71%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.8, Seite 151

IR (KBr, cm^{-1}): 3450 (b, ν -OH), 2963 (m, ν -CH), 2932 (m, ν -CH), 2873 (m, ν -CH), 1693 (w, ν_{as} -COO), 1589 (s, ν_s -COO), 1484 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1419, 1377 (m, δ -C(CH₃)₃), 1364 (m, δ -C(CH₃)₃), 1226, 896, 790, 622.

[Zn(piv)₂]_n (24)

REN-LC-084-01

catena-(bis(μ_2 -pivalato)-zink(II))

Literatur: Clegg et al. *Inorganica Chimica Acta* **1991** 186, 51.¹³⁸

Substanz	M_W / gmol^{-1}	n / mmol	m / g	V / mL
Zink (Pulver)	65.41	5.0	0.327	
Pivalinsäure	102.13	49.0	5.0	
Ethanol	46.07			50

Beide Edukte werden in 25 ml Ethanol gegeben. Nach kurzer Reaktionszeit wird filtriert. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur entstehen grüne nadelförmige Kristalle, die abfiltriert mit eiskaltem Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Ausbeute: $M_W = 267.63$ g/mol, $n = 1.34$ mmol, $m = 0.36$ g, 27%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.9, Seite 152

IR (KBr, cm^{-1}): 3446 (b, ν -OH), 2964 (m, ν -CH), 2930 (m, ν -CH), 2870 (m, ν -CH), 1611 (s, ν_{as} -COO), 1537 (s, ν_s -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1429, 1380 (m, δ -C(CH₃)₃), 1362 (m, δ -C(CH₃)₃), 1230, 793, 611.

7.1.2 Dreikernige Verbindungen

[Fe₃O(piv)₆(OPhCN)(OH₂)₂]Hpiv·CH₃CN (2)**REN-XC-544I***(μ₃-oxo)-hexakis(μ₂-pivalato)-(cyanophenolato)-diaqua-tri-iron(III)acetonitrile solvate*

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	0.529	500	
4-Cyanophenol	119.12	3.72	443	
Acetonitril	41.05			25

[Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]piv wurde in 25 mL MeCN gelöst, es entstand eine klare rote Lösung. Dazu wurde 4-Cyanophenol gegeben und bei RT eine Stunde gerührt, die Lösung verfärbte sich schwarz-braun. Nach einigen Wochen fielen aus der dunkelroten Lösung dunkelrote Kristalle in Form roter Blöcke aus, die röntgenographisch als **(2)** charakterisiert werden konnten.

Ausbeute: M_W = 1087.60 g/mol, n = 0.13 mmol, m = 141 mg, 24.5%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.10, Seite 152

IR (KBr, cm⁻¹) = 3679 (w, ν -OH (Phenol)), 3371 (b, ν -OH), 2962 (m, ν -CH), 2931 (m, ν -CH), 2873 (m, ν -CH), 2221 (m, ν -C≡N), 1679 (s, ν -C=C- (aromat.)), 1583 (b, Ringschwingung, ν_{as} -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1424 (s, ν_s COO), 1380, 1363 (m, δ -C(CH₃)₃), 1289 (m, ν -C-O(Phenol)).

[Fe₃O(piv)₆(Himi)]ClO₄·CHCl₃ (3)**REN-XC-358-01***(μ₃-oxo)-hexakis(μ₂-pivalato)-tri(imidazol)-tri-iron(III)perchlorate acetonitrile solvate*

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]ClO ₄	943.7	0.21	198	
Imidazol	68.08	1.19	81	
Acetonitril	41.05			50

Der Eisendreikern [Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]ClO₄ wurde in etwa 50 mL MeCN gelöst. Auf die Zugabe des Imidazols färbte sich die Reaktionslösung direkt grün. Es fiel ein gel-

ber Feststoff aus, der sich nach kurzer Zeit wieder löste. Es wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach langsamen Einengen des Lösungsmittels fiel ein grünes Pulver aus, das auch Chloroform umkristallisiert wurde. Nach einigen Wochen fielen Kristalle in Form grüner Nadeln aus, die röntgenographisch untersucht werden konnten.

Ausbeute: $M_W = 1213.34$ g/mol, $n = 0.084$ mmol, $m = 0.102$ g, 40%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.11, Seite 153

IR (KBr, cm^{-1}) = 3138 (m, ν -NH), 3090 (m, ν -NH), 2961 (m, ν -CH), 2930 (m, ν -CH), 2867 (m, ν -CH), 1594 (b, Ringschwingung, ν_{as} -COO)), 1532 (w, δ NH), 1484 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1457 (w, Ringschwingung), 1426 (s, ν_s COO), 1379, 1362 (m, δ -C(CH₃)₃), 1328 (m, ν -C-N), 1068 (s, ν -ClO₄).

[Fe₃O(piv)₆(Hmeimi)]piv·CH₃CN (5)

REN-JM-078-01

(μ_3 -oxo)-hexakis(μ_2 -pivalato)-tri(methylimidazol)-tri-iron(III)pivalate acetonitrile solvate

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	0.21	200	
4-Methylimidazol	82.11	0.63	58	
Triethylamin	101.19	0.63	64	
Acetonitril	41.05			40

4-Methylimidazol wurde in MeCN gelöst, anschließend wurde die äquivalente Menge an TEA hinzugegeben. Dann wurde der Eisendreikern hinzugegeben und das Gemisch bei RT gerührt. Die rote Lösung verfärbte sich dabei braun grünlich. Nach zwei Stunden wurde die Lösung filtriert, aus dem Filtrat bildeten sich innerhalb weniger Tage Kristalle in Form grüner Nadeln, die röntgenographisch untersucht werden konnten.

Ausbeute: $M_W = 1178.76$ g/mol, $n = 0.083$ mmol, $m = 0.165$ g, 67%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.12, Seite 153

IR (KBr, cm^{-1}) = 3153 (m, ν -NH), 3091 (m, ν -NH), 2961 (m, ν -CH), 2930 (m, ν -CH), 2869 (m, ν -CH), 1596 (b, Ringschwingung, ν_{as} -COO)), 1502 (w, δ NH), 1484 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1458 (w, Ringschwingung), 1425 (s, ν_s COO), 1376, 1362 (m, δ -C(CH₃)₃).

7. PRÄPARATIVER TEIL

[Fe₃O(piv)₆(Hbimi)]piv (6)

REN-JM-318-01

(μ₃-oxo)-hexakis(μ₂-pivalato)-tri(benzimidazol)-tri-iron(III)pivalate

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	0.21	200	
Benzimidazol	118.14	0.63	74	
Acetonitril	41.05			40

Benzimidazol wurde in MeCN gelöst und anschließend wurde der Eisendreikern hinzugegeben und das Gemisch bei RT gerührt. Die rote Lösung verfärbte sich dabei grünlich. Nach zwei Stunden wurde die Lösung filtriert, aus dem Filtrat fiel quantitativ ein grünes mikrokristallines Pulver aus.

Ausbeute: M_W = 1245.81 g/mol, n = 0.112 mmol, m = 0.139 g, 53%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.13, Seite 154

IR (KBr, cm⁻¹) = 3153 (m, ν -NH), 3090 (m, ν -NH), 2961 (m, ν -CH), 2929 (m, ν -CH), 2869 (m, ν -CH), 1598 (b, Ringschwingung), 1596 (s, ν_{as} -COO), 1504 (w, δ NH), 1483 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1457 (w, Ringschwingung), 1425 (s, ν_s COO), 1379, 1363 (m, δ -C(CH₃)₃).

[Fe₃O(piv)₅(pic)₂OH₂]·CH₃CN (8)

REN-JM-080-10

(μ₃-oxo)-pentakis(μ₂-pivalato)-bis(picolinato)-aqua-tri-iron(III)acetonitrile solvate

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	0.42	400	
2-Pyridincarbonsäure	123.11	1.27	136	
Acetonitril	41.05			100

[Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]ClO₄ wurde unter kurzem Erwärmen in 100 mL MeCN gelöst, es entstand eine klare rote Lösung. Dazu wurden 2-Pyridin-carboxaldehyd gegeben und bei RT fünf Stunden gerührt, die Lösung wurde etwas dunkler. Nach einigen Tagen fiel aus der orangen Lösung ein oranger pulverartiger Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltriert, aus dem Filtrat entstanden orange Nadeln, die röntgenographisch als **(8)**

charakterisiert werden konnten.

Ausbeute: $M_W = 992.42$ g/mol, $n = 0.099$ mmol, $m = 0.098$ g, 24%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.14, Seite 154

IR (KBr, cm^{-1}) = 2963 (m, ν -CH), 2938 (m, ν -CH), 2865 (m, ν -CH), 1671 (s, ν -C=C- (aromat.)), 1590 (s, Ringschwingung), 1565 (m, ν_{as} -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1426 (s, ν_s COO), 1379, 1361 (m, δ -C(CH₃)₃).

Wie der unten stehenden Tabelle zu entnehmen ist, stimmt die prozentuale Zusammensetzung der Verbindung, die mittels Elementaranalyse bestimmt wird, sehr gut mit der theoretisch berechneten überein. Es wird angenommen, dass sich in der kleinsten asymmetrischen Einheit ein Molekül des Komplexes (**8**), sowie 0.75 Moleküle MeCN und 2.5 Moleküle Wasser befinden.

Elementaranalyse:

CHN	%C	%H	%N
gefunden	44.93	5.56	3.76
berechnet (2.5 H ₂ O, 0.75 MeCN)	45.02	6.11	3.75

[Fe₃O(piv)₅(pdt)(OH₂)₂·CH₃CN (25)

REN-JM-188-20

(μ_3 -oxo)-pentakis(μ_2 -pivalato)-(pyrazin-2,3-ditetrazolato)-(bis)aqua-tri-iron(III)acetonitrile solvate

Substanz	M_W / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₆ O ₂ (OH) ₂ (Piv) ₁₂ (THF) ₂]	1758.78	0.11	200	
Pyrazin-2,3-ditetrazol	216.16	0.22	48	
Acetonitril	41.05			30

[Fe₆O₂(OH)₂(Piv)₁₂(THF)₂] und H₂dtp wurden in ca. 30 mL MeCN gegeben und für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die rot-orange Lösung färbte sich nach einiger Zeit braun, am Ende war diese braun-grün gefärbt. Es wurde filtriert, der entstandene orange-braune Rückstand wurde verworfen. Das orange-braune Filtrat wurde in drei Schnappdeckelgläsern gefüllt. Nach ca. vier Wochen bildeten sich blassrosa Kristalle, die röntgenographisch vermessen werden konnten.

Ausbeute: $M_W = 939.33$ g/mol

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.15, Seite 155

7. PRÄPARATIVER TEIL

IR (KBr, cm^{-1})= 3389 (sb, ν -OH), 2964 (m, ν -CH), 2930 (m, ν -CH), 2873 (m, ν -CH), 1559 (s, ν_{as} -COO), 1538 (s, Aromat), 1484 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1424 (s, ν_{s} -COO), 1379 u 1363 (m, δ -C(CH₃)₃), 1227, 1033, 787, 605.

7.1.3 Fünfkernige Komplexe

HDMEA₃[Fe₅O₂(piv)₈(pdc)₂] \cdot 3Toluol (9)

REN-JM-218-01

Dimethylethylammonia bis(μ_3 -oxo)-octakis(μ_2 -pivalato)-bis(pyrazolatodicarbonato)-bis(aqua)-tri-ferrat(III) toluene solvate

Substanz	M _W / g mol ⁻¹	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	0.21	200	
Pyrazol-3,5-dicarbon säure	156.1	0.22	34	
Triethylamin	101.19	0.66	67	30
Toluol	92.14			30

[Fe₃O(piv)₆(OH₂)₃]piv und H₃pdc wurden in ca. 30 mL Toluol unter Rückfluss fünf Stunden erhitzt. Nach drei Stunden bildete sich eine trübe orange Lösung, der Ligand hatte sich noch nicht gelöst. Aus diesem Grund wurde TEA hinzugegeben und für weitere zwei Stunden erhitzt. Nach beendeter Reaktion bildete sich ein feiner Niederschlag, der filtriert wurde. Nach drei Wochen fielen kleine rote Kristalle aus, die röntgenographisch vermessen werden konnten.

Ausbeute: M_W = 1967.29 g/mol, n = 0.067 mmol, m = 0.132 g, 32%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.16, Seite 155

IR (KBr, cm^{-1}): 2963 (m, ν -CH), 2938 (m, ν -CH), 2865 (m, ν -CH), 1671 (s, ν -C=C- (aromat.)), 1590 (s, Ringschwingung), 1565 (m, ν_{as} -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1426 (s, ν_{s} COO), 1379, 1361 (m, δ -C(CH₃)₃).

7.1.4 Sechskernige Komplexe

[Fe₆O₂(O)₂(piv)₁₀(pic)₂(OH₂)₂] (13)**REN-JM-138-01***bis(μ₃-oxo)-bis(μ₂-peroxo)-decakis(μ₂-pivalato)-bis(picolinato)-bis(aqua)-hexa-iron(III)*

Substanz	M _W / gmol ⁻¹	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₆ O ₂ (O) ₂ (piv) ₁₂ (OH ₂) ₂]	1756.76	0.11	200	
2-Picolinsäure	123.1	0.33	40	
Acetonitril	92.14			30

2-Pyridincarbonsäure wird in Acetonitril unter Erhitzen gelöst. Anschließend wird [Fe₆-O₂(O)₂(piv)₁₂] hinzugegeben und für weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die trübe rote Lösung filtriert. Nach vier Tagen bilden sich rote Kristalle, die röntgenkristallographisch untersucht werden.

Ausbeute: M_W = 1690.54 g/mol

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.17, Seite 156

IR (KBr, cm⁻¹): 3384 (b, ν -OH), 2963 (m, ν -CH), 2930 (m, ν -CH), 2871 (m, ν -CH), 1695 (s, ν Aromat), 1567 (s, ν_{as} -COO), 1543 (s, ν_{as} -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1427 (s, ν_s COO), 1380 u 1363 (m, δ -C(CH₃)₃), 1231, 788, 603.

[Fe₆O₂(OH)₂(piv)₁₀(pic)₂] (12)**REN-JM-092-50***bis(μ₃-oxo)-bis(μ₂-hydroxo)-decakis(μ₂-pivalato)-bis(μ₂-picolinato)-hexa-iron(III)*

Substanz	M _W / gmol ⁻¹	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₆ O ₂ (OH) ₂ (piv) ₁₂]	1758.78	0.135	245	
2-Pyridincarboxaldehyd	107.11	0.54	58	
Dichlormethan	84.93			30

[Fe₆O₂(OH)₂(piv)₁₂] wird in Dichlormethan gelöst. Zu der klaren roten Lösung wird 2-Pyridincarboxaldehyd gegeben und für 17 Stunden bei RT gerührt. Nach einer Woche bildet sich ein brauner Niederschlag, dieser wird abfiltriert. Nach einiger Zeit fallen aus dem Filtrat rote Kristalle aus.

7. PRÄPARATIVER TEIL

Ausbeute: $M_W = 1641.53$ g/mol

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.18, Seite 156

IR (KBr, cm^{-1}): 3454 (b, ν -OH), 2961 (m, ν -CH), 2927 (m, ν -CH), 2871 (m, ν -CH), 1591 (m, Ringschwingung), 1561 (m, ν_{as} -COO), 1539 (m, ν_{as} -COO), 1483 (s, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1458 (w, ν_s COO), 1422 (s, ν_s COO), 1377 u 1360 (m, δ -C(CH₃)₃), 1228, 1102, 189, 606.

Die durch Elementaranalyse erhaltene chemische Zusammensetzung (CHN) des Komplexes stimmt sehr gut mit der theoretisch berechneten überein. Als theoretische Zusammensetzung wird der Komplex **(12)** ohne Berücksichtigung der in der Kristallstruktur vorhandenen Lösungsmittelmoleküle angenommen.

CHN	%C	%H	%N
gefunden	45.12	6.43	1.68
berechnet	44.95	6.08	1.69

7.1.5 Zwölfkernige Komplexe

{Fe₆O₂(OH)₂(piv)₁₀(OOC-Ph-COO)₂(Hpiv)(OH₂)₂ (14)

REN-XC-295-10

bisbis(μ_3 -oxo)-bis(μ_2 -hydroxo)-decakis(μ_2 -pivalato)-bis(terephthalato)-hexa-iron(III)

Substanz	M_W / g mol^{-1}	n / mmol	m / mg	V / mL
[Fe ₃ O(piv) ₆ (OH ₂) ₃]piv	945.45	0.21	200	
Terephthalsäure	166.13	0.2	33	
Toluol	92.14			20

[Fe₃O(piv)₆(H₂O)₃]piv wird in Toluol gegeben, es entsteht eine klare rote Lösung mit dunkel-rottem Feststoff. Diese Suspension wird mit Terephthalsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 22 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Nach einigen Wochen fallen dunkelrote Kristalle aus.

Ausbeute: $M_W = 3393.17$ g/mol

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.19, Seite 157

IR (KBr, cm^{-1}): 3430 (b, ν -OH), 2962 (m, ν -CH), 2929 (m, ν -CH), 2872 (m, ν -CH), 1698 (s, arom. -COO), 1600 (s, Ringschwingung), 1551 (m, ν_{as} -COO), 1485 (s, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1426 (s, ν_s COO), 1395 u 1380 (m, δ -C(CH₃)₃), 1363, 1230, 603.

7.1.6 Mehrdimensionale Strukturen



REN-JM-025-01

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
$[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{12}]$	1758.78	0.52	0.91	
4-Hydroxybenzaldehyd	122.13	16.39	2	
Dichlormethan	84.93			200

Das 4-Hydroxybenzaldehyd wird in Dichlormethan gelöst und zu der Lösung aus Sechskern und Dichlormethan gegeben. Es wird für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach einigen Tagen entstehen kleine rote Kristalle, die röntgenographisch untersucht werden können.

Ausbeute: $M_W = 1033.23 \text{ g/mol}$, $n = 0.27 \text{ mmol}$, $m = 274 \text{ mg}$, 26%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.21, Seite 158

IR (KBr, cm^{-1}): 3428 (b, ν -OH), 2962 (m, ν -CH), 2929 (m, ν -CH), 2871 (m, ν -CH), 1566 (s, ν_{as} -COO), 1544 (m, Aromat), 1502 (m, Aromat), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1425 (s, ν_s COO), 1379 u 1363 (m, δ -C(CH₃)₃), 1308 (m, ν -CO (Phenol)), 1229, 1152 (m, ν -CO (EtOH)), 604.

Elementaranalyse:

CH	%C	%H
gefunden	51.54	6.61
berechnet	51.45	6.66

7. PRÄPARATIVER TEIL

$^3_{\infty}[\text{Ni}_2(\text{OH}_2)(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{tmdp})_2]$ (16)

REN-XC-504-02

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / mg	V / mL
$[\text{Ni}_2(\text{OH}_2)(\text{piv})_4(\text{Hpiv})_4]$	948.42	0.21	200	
H ₂ tmdp (26)	190.24	0.63	120	
Diethylmethylamin	87.17	1.26	110	
Ethanol	46.07			20

Das Nickelpivalat wird in Ethanol gelöst, es entsteht eine hellgrüne Lösung. Parallel dazu wird der Ligand und das N,N-Diethylmethylamin in Ethanol gelöst und zu der Metallkomplexlösung gegeben. Es wird bei Raumtemperatur zwei Stunden lang gerührt. Anschließend wird die Lösung filtriert, nach einer Woche bilden sich grüne dünne Plättchen, die röntgenographisch untersucht werden können.

Ausbeute: $M_W = 920.39 \text{ g/mol}$, $n = 0.19 \text{ mmol}$, $m = 175 \text{ mg}$, 90%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.22, Seite 158

IR (KBr, cm^{-1}): 3406 (b, ν -NH), 3289 (b, ν -NH), 3094 (m, ν =C-H (aromat.)), 2958 (m, ν -CH), 2925 (m, ν -CH), 2870 (m, ν -CH), 1619 (s, ν_{as} -COO), 1531 (s, Ringschwingung), 1482 (s, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1458 (m, δ -CH₃), 1416 (s, ν_s COO), 1373 u 1360 (m, δ -C(CH₃)₃), 1288, 1254, 1226, 1186, 1029, 903, 883, 788, 695, 661, 605, 555, 500, 412.

Elementaranalyse:

CHN	%C	%H	%N
gefunden	43.48	6.19	10.23
berechnet	43.65	7.88	10.18

7.2 Ligandensynthesen

7.2.1 N,O-Donoren

Pyrazin-2,5-dicarbonsäure (27)

REN-JM-150-01

Reaktion:

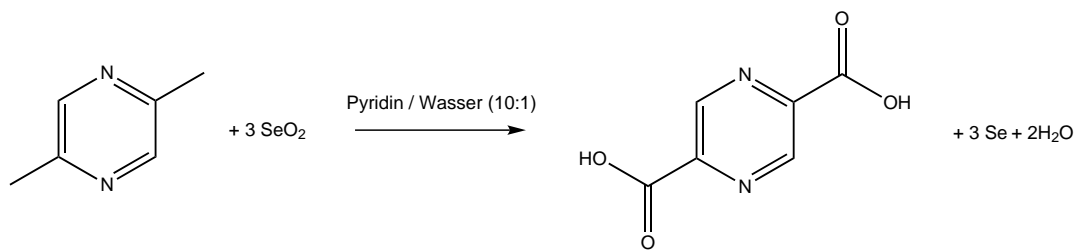


Abbildung 7.1: Synthese von Pyrazin-2,5-dicarbonsäure

Literatur: Zhang, et al. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121,8783. ¹³⁹

Substanz	M _W / gmol ⁻¹	n / mmol	m / g	V / mL
Dimethylpyrazol	108.14	46	4.95	
Selendioxid	110.96	223	24.76	
Pyridin	79.1			90
Wasser	18.02			10
Ammoniaklösung (2 N)	35.13			380
Salzsäure (2 N)	36.46			5
Salzsäure (konz)	36.46			10
Aktivkohle				

Selendioxid wird in einer Pyridin/ Wassermischung (10:1) gelöst, dazu 2,5-Dimethylpyrazin gegeben und für 12 Stunden auf 100-110°C unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung verfärbt sich bei Erreichen des Siedepunktes braun und es fällt ein grüner Feststoff aus. Nach beendeter Reaktion wird auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und der Feststoff filtriert. Der grau-braun-gelbe Rückstand wird in ca. 50 mL 2 N Ammoniumhydroxidlösung gelöst und mit Filtrat vereint, anschließend wird die Lösung bis zur Trockene eingengt. Der verbleibende beige-rot-braune Rückstand wird in 250 mL warmer 2 N Ammoniumhydroxidlösung gelöst, es bildet sich eine orange Lösung mit noch wenig ungelöstem Feststoff. Diese Flüssigkeit wird über eine mit Aktivkohle

7. PRÄPARATIVER TEIL

gepackte Säule filtriert (Höhe: 6cm, Breite 3cm). Es wird eine farblose Flüssigkeit erhalten, die unter vermindertem Druck eingengt (bis ca. 20 mL) wird. Beim Einengen bildet sich bereits ein farbloser Feststoff am Kolbenrand. Mit Zugabe konzentrierter HCl wird die Fällung vervollständigt. Die Suspension wird filtriert und der farblose Feststoff mit 2N HCl gewaschen.

Ausbeute: $M_W = 167.12 \text{ g/mol}$, $n = 19.75 \text{ mmol}$, $m = 3.32 \text{ g}$, 43%

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie: Abbildung 9.29, Seite 162

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, DMSO-d_6 : (δ ppm): 14.03 (s, 2H, Ha); 9.27 (s, 2H, Hb); 3.34 (s, H_2O); 2.50 (s, DMSO).

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.24, Seite 159

IR (KBr, cm^{-1}): 3475 (w, ν -OH), 3102 (w, ν - CH_{arom}), 2782, 2623, 2492, 1901, 1714 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1404, 1340, 1276, 1175, 1044, 934, 757, 485.

7.2.2 N-Donoren

2,3-Bis-(1H-tetrazol-5-yl)-pyrazin (28)

REN-JM-184-01

Literatur: Jian-Rong, et al. *Chemistry - A European Journal* **2008**, 14, 2771.¹⁰⁶

Reaktionsschema:

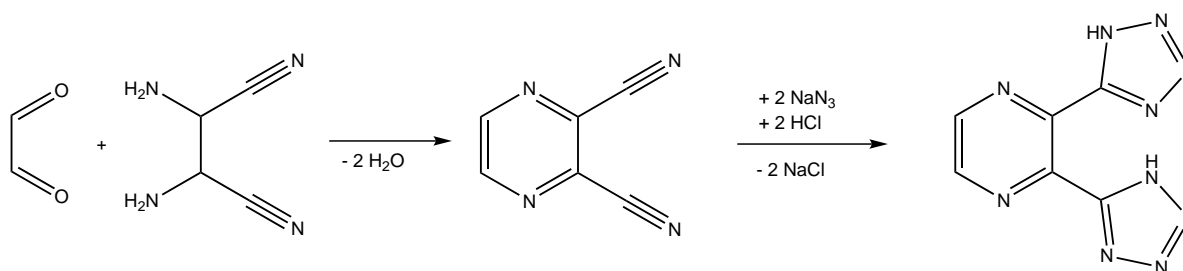


Abbildung 7.2: Syntheseroute von 2,3-Bis-(1H-tetrazol-5-yl)-pyrazin

1. Stufe: Pyrazin-2,3-dicarbonitril (29)

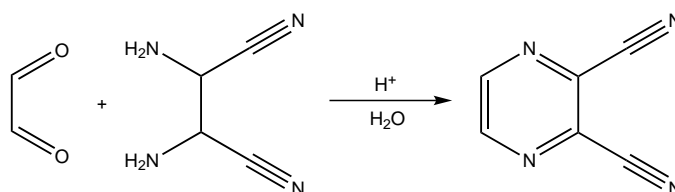


Abbildung 7.3: Synthese von Pyrazin-2,3-dicarbonitril

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
Diaminomaleodinitril	108.10	170	18.6	
Glyoxallösung (40 wt-%)	58.04	170	25	
Oxalsäure	90.04	90	8.1	91
Wasser	18.02			9
Salzsäure (konz. und ca. 2 N)	36.46			5

Das Diaminomaleodinitril wird in 480 mL siedendem Wasser gelöst. Die Lösung wird mit der 40%-wt-igen Glyoxallösung sowie der Oxalsäurelösung (8.1g in 10 mL Wasser) versetzt und unter Rückfluss über einen Zeitraum von 4.5 Stunden erhitzt. Beim Abkühlen auf RT fällt ein Niederschlag aus, die braunen Nadeln werden abgesaugt und zuerst mit konz. Salzsäure, anschließend mit halb konz. Salzsäure gewaschen.

Ausbeute: $M_W = 130.11 \text{ g/mol}$, $n = 132 \text{ mmol}$, $m = 17.2 \text{ g}$, 78%

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie: Abbildung 9.30, Seite 162

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, DMSO- d_6 : (δ : ppm): 9.11 (s, 2H, $H_{a,b}$); 3.32 (DMSO); 2.5 (H_2O).

2. Stufe: (28)

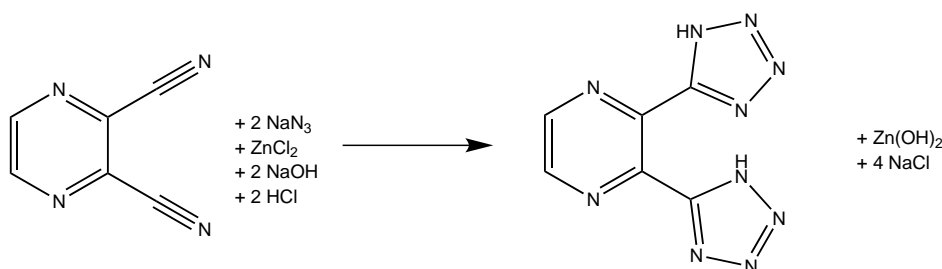


Abbildung 7.4: Synthese von 2,3-Bis-(1H-tetrazol-5-yl)-pyrazin

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
Pyrazin-2,3-dicarbonitril	130.11	77	10.06	
Natriumazid	65.01	170	11	
Zink(II)chlorid	136.3	150	21	91
Wasser	18.02			462
NaOH (1 N)	40			539
Salzsäure (3 N)	36.46			ca. 400

7. PRÄPARATIVER TEIL

2,3-Dicyanopyrazin, NaN_3 und ZnCl_2 werden in 462 mL Wasser gelöst und für 19.5 Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein rosafarbener Niederschlag bildet. Nach dem Abkühlen auf RT wird das Gemisch mit 1 N NaOH-Lösung (385 mL) versetzt und bei RT für sechs Stunden gerührt, es entsteht Zn(OH)_2 . Der gebildete Rückstand wird abgesaugt und mit einer 1 N NaOH-Lösung (154 mL) gewaschen. Das erhaltene Filtrat wurde mit 3 N HCl (308 mL) angesäuert um das Produkt auszufällen. Dieses wird abgesaugt und mit 3 N HCl gewaschen.

Ausbeute: $M_W = 216.16 \text{ g/mol}$, $n = 64.4 \text{ mmol}$, $m = 13.28 \text{ g}$, 80%

Schmelzpunkt: $m_p = 268 \text{ }^\circ\text{C}$ (unter Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie: Abbildung 9.31, Seite 163

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, DMSO-d_6 : (δ : ppm) = 9.12 (s, 2H, $\text{H}_{a,b}$); 3.3 (H_2O); 2.5 (H_2O).

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.31, Seite 163

IR (KBr, cm^{-1}): 2963 (m, ν -CH), 2938 (m, ν -CH), 2865 (m, ν -CH), 1671 (s, ν -C=C (aromat.)), 1590 (s, Ringschwingung), 1565 (m, ν_{as} -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH₃)₃), 1426 (s, ν_s COO), 1379, 1361 (m, δ -C(CH₃)₃).

3,5,3',5'-Tetramethyl-1H,1'H-[4,4']bipyrazolyl (26)

REN-XC-479-02

Literatur: Kruger et al. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 713.¹⁴⁰

Reaktionsschema:

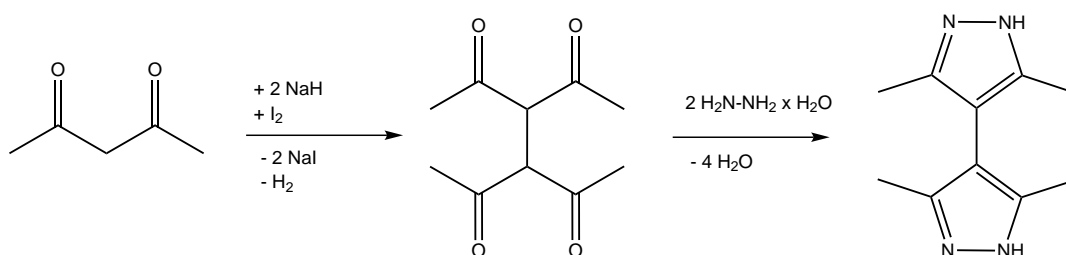


Abbildung 7.5: Syntheseroute von 3,5,3',5'-Tetramethyl-1H,1'H-[4,4']bipyrazolyl

1. Stufe: 3,4-Diacetyl-hexane-2,5-dion (**30**)

REN-XC-459-02

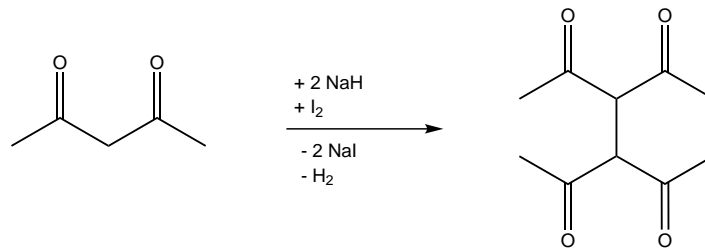


Abbildung 7.6: Synthese von 3,4-Diacetyl-hexane-2,5-dion

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mol	m / g	V / mL
Acetylaceton	100.12	0.40	40	41.11
Natriumhydrid	23.99	0.40	9.6	
Iod	253.81	0.20	50.8	
Diethylether (tr.)	74.12			500
Essigsäure (konz)	60.05			ca. 100

Zu einer Lösung aus Natriumhydrid und trockenem Diethylether wird unter Argonatmosphäre innerhalb von drei Stunden das 2,5-Pentandion tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wird die Reaktion mit ca. 400 mL Diethylether versetzt, dieser auf 50 °C erhitzt und mittels einer Soxhlet-Extraktion das Iod nach und nach in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und der Feststoff aus konzentrierter Essigsäure umkristallisiert.

Ausbeute: $M_W = 198.11 \text{ g/mol}$, $n = 25.9 \text{ mmol}$, $m = 5.13 \text{ g}$, 13%

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.25, Seite 160

IR (KBr, cm^{-1}): 3499 (b, ν -OH), 2958 (w, ν -CH), 2854 (w, ν -CH), 1681 (s, ν -C=O), 1664 (s, ν -C=O), 1591, 1569, 1412 (s, δ -CH₃), 1377 (s, δ -CH₃), 1357 (s, δ -CH₃), 1308, 1213, 1176, 1077, 1059, 979, 959, 939, 757 (s, ν -CH), 665 (s, ν -CH).

2. Stufe: (**26**)

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
3,4-Diacetylhexan-2,5-dion	198.11	25.9	5.13	
Hydrazinhydrat (85%)	32.05	260	8.33	7.78
Methanol	32.04	150	21	91

7. PRÄPARATIVER TEIL

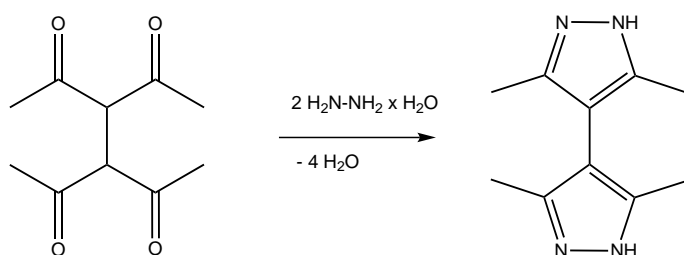


Abbildung 7.7: Synthese von 3,5,3',5'-Tetramethyl-1H,1'H-[4,4']bipyrazolyl

Das 3,4-Diacetylhexan-2,5-dion wird schnell zum Hydrazin hinzugegeben. Es bildet sich eine weiße schaumartige Suspension, die nach dem Abfiltrieren mit Eiswasser gewaschen wird. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol, wird zu dieser Lösung Wasser hinzugegeben. Nach einer Woche im Kühlschrank fällt ein weißer pulverartiger Niederschlag aus.

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie: Abbildung 9.32, Seite 163

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, DMSO-d_6 : (δ : ppm)= 12.15 (s, 2H, NH); 3.3 (H_2O); 2.5 (DMSO); 1.94 (s, 12H, CH_3).

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.26, Seite 160

IR (KBr, cm^{-1}): 2963 (m, ν -CH), 2938 (m, ν -CH), 2865 (m, ν -CH), 1671 (s, ν -C=C- (aromat.)), 1590 (s, Ringschwingung), 1565 (m, ν_{as} -COO), 1485 (m, ν_{as} -C(CH_3) $_3$), 1426 (s, ν_{s} COO), 1379, 1361 (m, δ -C(CH_3) $_3$).

Ausbeute: $M_W = 190.24$ g/mol, $n = 18.31$ mmol, $m = 3.48$ g, 71%

Schmelzpunkt: $m_p = 299$ °C

2-(1H-Tetrazol-5-yl)-pyrimidin (31)

REN-XC-451-01

Literatur: Rodriguez-Dieguez et al. *Dalton Transactions* **2007**, 1821.¹⁴¹

1. Stufe:

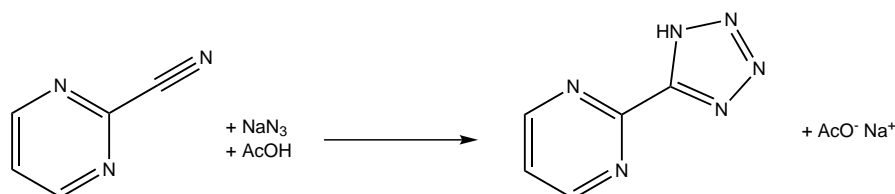


Abbildung 7.8: Synthese von 2-(1H-Tetrazol-5-yl)-pyrimidin

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
Pyrimidin-2-carbonitril	105.1	47.57	5.0	
Natriumazid	65.01	55.42	3.6	
Essigsäure	60.05		21	13.3
Isopropanol	60.1			22

Eine Mischung aus Pyrimidin-2-carbonitril und Natriumazid wird in Essigsäure und Isopropanol für 108 Stunden zum Sieden erhitzt. Während der Zeit färbt sich die Lösung langsam milchig trüb. Es entsteht eine farblose Lösung und farbloser Feststoff. Zur vollständigen Fällung wird der Kolben über Nacht bei 4° C in den Kühlschrank gestellt. Anschließend wird die Lösung filtriert, wobei ein farbloser Feststoff im Filter zurück bleibt. Der Rückstand wird in etwa 290 mL Wasser gelöst. Die wässrige Lösung wird mit Chloroform extrahiert, wobei die Chloroformphase farblos bleibt. Die wässrige Phase wird daraufhin mit Salzsäure auf einen pHWert von ca. 2 angesäuert und nochmal mit Chloroform extrahiert. Aus der wässrigen Phase fallen nach einiger Zeit farblose, leicht gelbliche Kristalle aus, diese werden abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingeeengt.

Ausbeute: $M_W = 148.13 \text{ g/mol}$, $n = 22.48 \text{ mmol}$, $m = 3.33 \text{ g}$, 47%

Schmelzpunkt: $m_p = 227 \text{ °C}$

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie: Abbildung 9.33, Seite 164

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, CDCl_3 : (δ : ppm) = 9.07 (d, 1H, N-H); 7.73 (t, 3H, Pyrimidyl-H).

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.27, Seite 161

IR (KBr, cm^{-1}): 3437 (ν N-H), 3064, 2858, 2602, 1876, 1663 (ν C=N), 1577 (δ N-H), 1528, 1497, 1441, 1394, 1347, 1268, 1219, 1190, 1172, 1086, 1039, 996, 826, 740, 636, 474, 372.

Elementaranalyse:

CHN	%C	%H	%N
gefunden	40.49	2.28	56.8
berechnet	40.54	2.72	56.74

4,5-bis(5-Tetrazoyl)imidazol (32)

REN-XC-534-01

Literatur: Doerwald et al. *Patent: WO2006/5667 A2, 2006.*¹⁴²

1. Stufe:

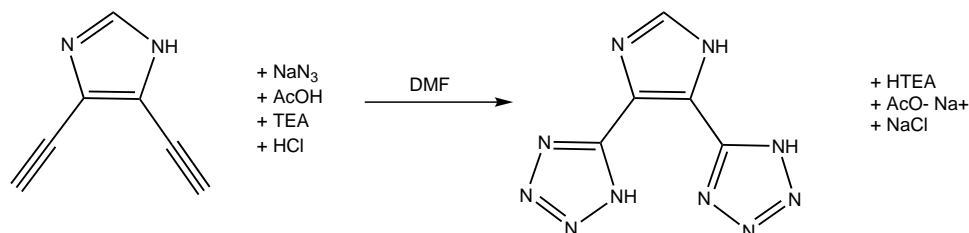


Abbildung 7.9: Synthese von 2-(1H-Tetrazol-5-yl)pyrimidine

Substanz	$M_W / \text{g mol}^{-1}$	n / mmol	m / g	V / mL
4,5-Dicyanoimidazol	118.1	21.17	5.0	
Natriumazid	65.01	55.42	3.6	
Dimethylformamid	73.1	(1.) 67, (2.) 75		(1.) 5.2, (2.) 5.8
Triethylamin	101.19	21.35	3.6	29.24
Essigsäure	60.05	223.5	21	13.5
Acetonitril	41.05	47.57	5.0	65
Salzsäure	36.46			7.8

Die Suspension aus 4,5-Dicyanoimidazol, Dimethylformamid, Essigsäure, Triethylamin und Natriumazid wird bei 140 °C 20 Stunden lang gerührt. Danach wird mit einer zusätzlichen Menge DMF verdünnt, nach weiteren 44 Stunden mit ca. 100 mL Wasser aufgefüllt und zur vollständigen Fällung mit Salzsäure angesäuert. Anschließend wird das Produkt abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: $M_W = 204.06 \text{ g/mol}$, $n = 2.19 \text{ mmol}$, $m = 447 \text{ mg}$, 10%

$^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie: Abbildung 9.34, Seite 164

$^1\text{H-NMR}$, 400MHz, DMSO-d_6 : (δ : ppm)= 13.44 (s, 1H, N-H (Imi)); 7.89 (s, 1H, C-H (Imi)).

IR-Spektroskopie: Abbildung 9.28, Seite 161

IR (KBr, cm^{-1}): 3397 (b, ν -OH), 3285 (b, ν -NH), 3164 (b, ν -NH), 3061 (b, ν H-C=), 3018 (b, ν H-C=), 2857 (b, ν -CH), 1637 (s, δ -NH), 1575 (s, δ -NH), 1469, 1407, 1320 (s, ν C-N).

Literaturverzeichnis

- [1] IBM, *IBM press release* **1956**, *September 1956*.
- [2] Thompson, D. A.; Best, J. S. *IBM Journal of Research and Development* **2000**, *44*, 311.
- [3] Nobelprize.Org, The Nobel Prize in Physics 2007 - <http://nobelprize.org/nobelprizes/physics/laureates/2007/>. 2011.
- [4] Buchal, C.; Bürgler, D. *Jülich Forschungszentrum* **2007**, *PETER GRÜNBERG - Nobelpreis für Physik 2007*.
- [5] Bean, C. P. *Journal of Applied Physics* **1955**, *26*, 1381.
- [6] Néel, L. *Cr. Acad. Sci. Paris* **1949**, *228*, 604.
- [7] Hayes, B. *Spektrum der Wissenschaft* **2007**, *Dossier 2/07: Supercomputing*, 46.
- [8] Divincenzo, D. P. The Physical Implementation of Quantum Computation [de.arXiv.org](http://arXiv.org) > quant-ph > arXiv:quant-ph/0002077v3. 2011.
- [9] Haffner, H.; Hansel, W.; Roos, C. F.; Benhelm, J.; Chek-Al-Kar, D.; Chwalla, M.; Korber, T.; Rapol, U. D.; Riebe, M.; Schmidt, P. O.; Becher, C.; Guhne, O.; Dur, W.; Blatt, R. *Nature* **2005**, *438*, 643.
- [10] Pan, J.-W.; Bouwmeester, D.; Daniell, M.; Weinfurter, H.; Zeilinger, A. *Nature* **2000**, *403*, 515.
- [11] Zhao, Z.; Chen, Y.-A.; Zhang, A.-N.; Yang, T.; Briegel, H. J.; Pan, J.-W. *Nature* **2004**, *430*, 54.
- [12] Sackett, C. A.; Kielpinski, D.; King, B. E.; Langer, C.; Meyer, V.; Myatt, C. J.; Rowe, M.; Turchette, Q. A.; Itano, W. M.; Wineland, D. J.; Monroe, C. *Nature* **2000**, *404*, 256.

- [13] Roos, C. F.; Riebe, M.; Häffner, H.; Hänsel, W.; Benhelm, J.; Lancaster, G. P. T.; Becher, C.; Schmidt-Kaler, F.; Blatt, R. *Science* **2004**, *304*, 1478.
- [14] Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **2007**, *6*, 174.
- [15] Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Troiani, F.; Affronte, M. *Physical Review B* **2007**, *76*, 024408.
- [16] Bogani, L.; Wernsdorfer, W. *Nature Materials* **2008**, *7*, 179.
- [17] Feynman, R. P. In *Miniaturization*; Gilbert, D. H., Ed.; Reinhold: New York, 1961; p 282.
- [18] Adleman, L. M. *Science* **1994**, *266*, 1021.
- [19] Mac Dónaill, D. A. *Journal of Universal Computer Science* **1996**, *2*, 87.
- [20] Head, T. *Bulletin of Mathematical Biology* **1987**, *49*, 737.
- [21] Roweis, S. E.; Winfree, E.; Burgoyne, R.; Chelyapov, N. V.; Goodman, M.; Rothmund, R.; Adleman, L. *Proc. 2nd Ann. DIMACS* **1996**, *1*.
- [22] Kari, L. *The Mathematical Intelligencer* **1997**, *19*, 9.
- [23] Kari, L.; Paun, G.; Rozenberg, G.; Salomaa, A.; Yu, S. *Acta Informatica* **1998**, *35*, 401.
- [24] Soreni, M.; Yogev, S.; Kossoy, E.; Shoham, Y.; Keinan, E. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3935.
- [25] Kahn, O. *Molecular Magnetism*; VCH Publishers: New York, 1993.
- [26] Miller, J. S.; Drillon, M. *Magnetism: Molecules to Materials*; Wiley-VCH: Weinheim, 2001-2005; Vol. Vol. I-IV.
- [27] Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Rommelmann, H.; Chittipeddi, S. R.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M.; Epstein, A. J. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 769.
- [28] Miller, J. S.; Calabrese, J. C.; Epstein, A. J.; Bigelow, R. W.; Zhang, J. H.; Reiff, W. M. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1986**, 1026.
- [29] Manriquez, J. M.; Yee, G. T.; Mclean, R. S.; Epstein, A. J.; Miller, J. S. *Science* **1991**, *252*, 1415.

- [30] Holmes, S. M.; Girolami, G. S. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5593.
- [31] Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahes, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, *378*, 701.
- [32] Dujardin, E.; Ferlay, S.; Phan, X.; Desplanches, C.; Cartier Dit Moulin, C.; Sainctavit, P.; Baudalet, F.; Dartyge, E.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 11347.
- [33] Goodenough, J. B. *Magnetism And The Chemical Bond*; John Wiley And Sons: New York, 1963.
- [34] Kanamori, J. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1959**, *10*, 87.
- [35] Anderson, P. *Physical Review* **1959**, *115*, 2.
- [36] Mallah, T.; Thiébaud, S.; Verdaguer, M.; Veillet, P. *Science* **1993**, *262*, 1554.
- [37] Weihe, H.; Güdel, H. U. *Comments on Inorganic Chemistry* **2000**, *22*, 75.
- [38] Verdaguer, M. e. a. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *190-192*, 1023.
- [39] Lis, T. *Acta Crystallographica Section B* **1980**, *36*, 2042.
- [40] Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
- [41] Sessoli, R.; Tsai, H. L.; Schake, A. R.; Wang, S.; Vincent, J. B.; Folting, K.; Gatteschi, D.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1804.
- [42] Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 268.
- [43] Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Gatteschi, D.; Barra, A.-L.; Daiguebonne, C.; Roisnel, T. *Acta Crystallographica Section C* **2002**, *58*, m371.
- [44] Barra, A. L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; Fabrizi De Biani, F.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 5302.
- [45] Lin, P.-H.; Burchell, T. J.; Ungur, L.; Chibotaru, L. F.; Wernsdorfer, W.; Murugesu, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 9489.
- [46] Ako, A. M.; Mereacre, V.; Clerac, R.; Wernsdorfer, W.; Hewitt, I. J.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Chemical Communications* **2009**, 544.

- [47] Milios, C. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Moggach, S.; Parsons, S.; Perlepes, S. P.; Christou, G.; Brechin, E. K. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2754.
- [48] Glaser, T.; Liratzis, I.; Ako, A. M.; Powell, A. K. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253*, 2296.
- [49] Waldmann, O.; Ako, A. M.; Güdel, H. U.; Powell, A. K. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 3486.
- [50] Tasiopoulos, A. J.; Vinslava, A.; Wernsdorfer, W.; Abboud, K. A.; Christou, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2117.
- [51] Aliaga-Alcalde, N.; Edwards, R. S.; Hill, S. O.; Wernsdorfer, W.; Folting, K.; Christou, G. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 12503.
- [52] Tejada, J. *Polyhedron* **2001**, *20*, 1751.
- [53] Leuenberger, M. N.; Loss, D. *Nature* **2001**, *410*, 789.
- [54] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, G., Maria; Novak, M. A. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1760.
- [55] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Venturi, G.; Vindigni, A.; Rettori, A.; Pini, M. G.; Novak, M. A. *Europhysics Letters* **2002**, *58*, 771.
- [56] Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Lalioti, N.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Tangoulis, V.; Vindigni, A. *Chemistry - A European Journal* **2002**, *8*, 286.
- [57] Rolland, L.; Simonet, V.; Wernsdorfer, W.; Bogani, L.; Sessoli, R. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272-276*, 1079.
- [58] Lascialfari, A.; Micotti, E.; Aldrovandi, S.; Caneschi, A.; Gatteschi, D. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 8749.
- [59] Micotti, E.; Lascialfari, A.; Rigamonti, A.; Aldrovandi, S.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Bogani, L. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2004**, *272-276*, 1087.
- [60] Miyasaka, H.; Clérac, R.; Mizushima, K.; Sugiura, K.-I.; Yamashita, M.; Wernsdorfer, W.; Coulon, C. *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 8203.
- [61] Coulon, C.; Clérac, R.; Lecren, L.; Wernsdorfer, W.; Miyasaka, H. *Physical Review B* **2004**, *69*, 132408.

- [62] Miyasaka, H.; Clérac, R. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2005**, *78*, 1725.
- [63] Clérac, R.; Miyasaka, H.; Yamashita, M.; Coulon, C. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12837.
- [64] Benelli, C.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Sessoli, R. *Advanced Materials* **1992**, *4*, 504.
- [65] Bogani, L.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 5817.
- [66] Sun, Z.-M.; Prosvirin, A. V.; Zhao, H.-H.; Mao, J.-G.; Dunbar, K. R. *Journal of Applied Physics* **2005**, *97*, 10B305.
- [67] Coronado, E.; Drillon, M.; Nugteren, P. R.; De Jongh, L. J.; Beltran, D. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 3907.
- [68] Timco, G.; McInnes, E.; Pritchard, R.; Tuna, F.; Winpenny, R. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 9681.
- [69] Wernsdorfer, W. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 145.
- [70] Timco, G. A.; Carretta, S.; Troiani, F.; Tuna, F.; Pritchard, R. J.; Muryn, C. A.; McInnes, E. J. L.; Ghirri, A.; Candini, A.; Santini, P.; Amoretti, G.; Affronte, M.; Winpenny, R. E. P. *Nature Nanotechnology* **2009**, *4*, 173.
- [71] Affronte, M.; Casson, I.; Evangelisti, M.; Candini, A.; Carretta, S.; Muryn, C. A.; Teat, S. J.; Timco, G. A.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R. E. P. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 6496.
- [72] Alborés, P.; Rentschler, E. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7960.
- [73] Kim, J.; Lim, J.; Do, Y. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, *2003*, 2563.
- [74] Zheng, Y.-Z.; Tong, M.-L.; Xue, W.; Zhang, W.-X.; Chen, X.-M.; Grandjean, F.; Long, G. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 6076.
- [75] Rivera-Carrillo, M.; Chakraborty, I.; Raptis, R. G. *Crystal Growth and Design* **2010**, *10*, 2606.
- [76] Coulon, C.; Miyasaka, H.; Clérac, R. *Single-Molecule Magnets and Related Phenomena*; Springer: Berlin / Heidelberg, 2006; Vol. Volume 122/2006; p 163.
- [77] Cannon, R. D.; White, R. P. *Chemical and Physical Properties of Triangular*

- Bridged Metal Complexes*; Progress in Inorganic Chemistry; John Wiley and Sons, Inc., 1988.
- [78] Murao, T. *Physics Letters A* **1974**, *49*, 33.
- [79] Celenligil-Cetin, R.; Staples, R. J.; Stavropoulos, P. *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 5838.
- [80] Blake, A. B.; Fraser, L. R. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1975**, 193.
- [81] Fursova, E.; Romanenko, G.; Ovcharenko, V. *Russian Chemical Bulletin* **2005**, 795.
- [82] Asamaki, K.; Nakamoto, T.; Kawata, S.; Sano, H.; Katada, M.; Endo, K. *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *236*, 155.
- [83] Wu, R.; Poyraz, M.; Sowrey, F. E.; Anson, C. E.; Wocadlo, S.; Powell, A. K.; Jayasooriya, U. A.; Cannon, R. D.; Nakamoto, T.; Katada, M.; Sano, H. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37*, 1913.
- [84] An, J.; Chen, Z.-D.; Bian, J.; Jin, X.-L.; Wang, S.-X.; Xu, G.-X. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *287*, 82.
- [85] Stamatatos, T.; Foguet-Albiol, D.; Stoumpos, C.; Raptopoulou, C.; Terzis, A.; Wernsdorfer, W.; Perlepes, S.; Christou, G. *Polyhedron* **2007**, *26*, 2165.
- [86] Ye, H.-Y.; Zhang, L.-Y.; Chen, J.-L.; Chen, Z.-N. *Chemical Communications* **2006**, 1971.
- [87] Baca, S. G.; Stoeckli-Evans, H.; Ambrus, C.; Malinovskii, S. T.; Malaestean, I.; Gerbeles, N.; Decurtins, S. *Polyhedron* **2006**, *25*, 3617.
- [88] Dai, J.-X.; Wu, F.-H.; Rothenberger, A.; Zhang, Q.-F. *Zeitschrift für Naturforschung B* **2007**, *62*, 1117.
- [89] Kaim, W.; Schwederski, B. *Bioanorganische Chemie*; B. G. Teubner Verlag: Wiesbaden, 2005.
- [90] Micklitz, W.; Lippard, S. J. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 3067.
- [91] Harvey, D. F.; Christmas, C. A.; Mccusker, J. K.; Hagen, P. M.; Chadha, R. K.; Hendrickson, D. N. *Angewandte Chemie International Edition* **1991**, *30*, 598.
- [92] Cañada-Vilalta, C.; Rumberger, E.; Brechin, E. K.; Wernsdorfer, W.; Folting, K.;

- Davidson, E. R.; Hendrickson, D. N.; Christou, G. *Dalton Transaction* **2002**, 4005.
- [93] Cooper, P.; Tuna, F.; Shanmugam, M.; Sorace, L.; Heath, S. L.; Collison, D.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P. *Inorganica Chimica Acta* **2008**, 361, 3663.
- [94] Degang, F.; Guoxiong, W.; Wenxia, T.; Kaibei, Y. *Polyhedron* **1993**, 12, 2459.
- [95] M. Bond, A.; J. H. Clark, R.; G. Humphrey, D.; Panayiotopoulos, P.; W. Skelton, B.; H. White, A. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1998**, 1845.
- [96] Sowrey, F. E.; Tilford, C.; Wocadlo, S.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; Bennington, S. M.; Montfrooij, W.; Jayasooriya, U. A.; Cannon, R. D. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, 862.
- [97] Boudalis, A. K.; Sanakis, Y.; Dahan, F.; Hendrich, M.; Tuchagues, J.-P. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 443.
- [98] Pinero, D.; Baran, P.; Boca, R.; Herchel, R.; Klein, M.; Raptis, R. G.; Renz, F.; Sanakis, Y. *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 10981.
- [99] Van Vleck, J. H. *Oxford University Press - Oxford and New York* **1932**,
- [100] Kambe, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **1950**, 5, 48.
- [101] Stride, J. A.; Jayasooriya, U. A.; Eckert, J. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 38, 116.
- [102] Bill, E. JulX_v141. 2006; http://ewww.mpi-muelheim.mpg.de/bac/logins/bill/julX_en.php.
- [103] Guigliarelli, B.; More, C.; Bertrand, P.; Gayda, J. P. *The Journal of Chemical Physics* **1986**, 85, 2774.
- [104] Rentschler, E. Habilitation, 2002.
- [105] Tao, Y.; Li, J.-R.; Chang, Z.; Bu, X.-H. *Crystal Growth and Design* **2009**, 10, 564.
- [106] Jian-Rong, L.; Ying, T.; Qun, Y.; Xian-He, B.; Hirotoishi, S.; Susumu, K. *Chemistry - A European Journal* **2008**, 14, 2771.
- [107] Boudalis, A. K.; Sanakis, Y.; Raptopoulou, C. P.; Terzis, A.; Tuchagues, J.-P.; Perlepes, S. P. *Polyhedron* **2005**, 24, 1540.
- [108] Raptopoulou, C. P.; Boudalis, A. K.; Sanakis, Y.; Psycharis, V.; Clemente-Juan, J. M.; Fardis, M.; Diamantopoulos, G.; Papavassiliou, G. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45, 2317.

- [109] Gatteschi, D.; Pardi, L. *Gazzetta Chimica Italiana* **1993**, *123*, 231.
- [110] Smith, A. A.; Coxall, R. A.; Harrison, A.; Helliwell, M.; Parsons, S.; Winpen-ny, R. E. *Polyhedron* **2004**, *23*, 1557.
- [111] Micklitz, W.; Bott, S. G.; Bentsen, J. G.; Lippard, S. J. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 372.
- [112] Long, G. J.; Robinson, W. T.; Tappmeyer, W. P.; Bridges, D. L. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1973**, 573.
- [113] Greenwood, N. N.; Gibb, T. C. J. A. *Mössbauer spectroscopy*; Chapman and Hall: London, 1971; Vol. 148-164.
- [114] Garner, D. K.; Allred, R. A.; Tubbs, K. J.; Arif, A. M.; Berreau, L. M. *Inorganic Chemistry* **2002**, *41*, 3533.
- [115] Song, J.-S.; Szalda, D. J.; Morris Bullock, R. *Inorganica Chimica Acta* **1997**, *259*, 161.
- [116] Zeng, J.-L.; Jiang, Y.-M.; Yu, K.-B. *Acta Crystallographica Section E* **2003**, *59*, m1137.
- [117] Müller, B.; Vahrenkamp, H. *European Journal of Inorganic Chemistry* **1999**, *1999*, 117.
- [118] Byrn, M. P.; Curtis, C. J.; Hsiou, Y.; Khan, S. I.; Sawin, P. A.; Tendick, S. K.; Terzis, A.; Strouse, C. E. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9480.
- [119] Chaboussant, G.; Basler, R.; Gudel, H.-U.; Ochsenbein, S.; Parkin, A.; Par-sons, S.; Rajaraman, G.; Sieber, A.; Smith, A. A.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P. *Dalton Transactions* **2004**, 2758.
- [120] Gottwald, W.; Wachter, G. *IR-Spektroskopie für Anwender*; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 1997.
- [121] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 6th ed.; Georg Thieme Verlag, 2002.
- [122] Becker, H. G. O. e. a. *Organikum*; WILEY-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2001.
- [123] Winter, R.; Noll, F. *Methoden der Biophysikalischen Chemie*; Teubner Studien-bücher Chemie: Stuttgart, 1998.
- [124] Lueken, H. *Magnetochemie*; Teubner Studienbücher Chemie: Stuttgart, 1999.

- [125] Gade, L. H. *Koordinationschemie*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 1998.
- [126] Carlin, R. L. *Magnetochemistry*; Springer Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
- [127] Pascal, M. P. *Annales de Chimie et Physique* **1910**, *19*, 5.
- [128] Pascal, M. P. *Annales de Chimie et Physique* **1912**, *25*, 289.
- [129] Pascal, M. P. *Annales de Chimie et Physique* **1913**, *29*, 218.
- [130] Bain, G. A.; Berry, J. F. *Journal of Chemical Education* **2008**, *85*, 532.
- [131] Griffith, J. S. *The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups*; 1962.
- [132] Kiskin, M. A.; Fomina, I. G.; Sidorov, A. A.; Aleksandrov, G. G.; Proshenkina, O. Y.; Dobrokhotova, Z. V.; Ikorskii, V. N.; Shvedenkov, Y. G.; Novotortsev, V. M.; Moiseev, I. L.; Eremenkoand, I. I. *Russian Chemical Bulletin* **2004**, *53*, 2508.
- [133] Gerbeleyeu, N. V.; Batsanov, A. S.; Timko, G. A.; Struchkov, Y. T.; Indrichan, K. M.; Popovich, G. A. *Akad. Nauk SSSR* **1987**, *293*, 364.
- [134] Batsanov, A. S.; Struchkov, Y. T.; Timko, G. A. *Koord. Khim* **1988**, *14*, 266.
- [135] Vincent, J. B.; Chang, H. R.; Folting, K.; Huffman, J. C.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 5703.
- [136] Aromí, G.; Batsanov, A. S.; Christian, P.; Helliwell, M.; Parkin, A.; Parsons, S.; Smith, A. A.; Timco, G. A.; Winpenny, R. E. P. *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 5142.
- [137] Denisova, T. O.; Amel'chenkova, E. V.; Pruss, I. V.; Dobrokhotova, Z. V.; Fialkovskii, O. P.; Nefedov, S. E. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, *51*, 1020.
- [138] Clegg, W.; Harbron, D. R.; Homan, C. D.; Hunt, P. A.; Little, I. R.; Straughan, B. P. *Inorganica Chimica Acta* **1991**, *186*, 51.
- [139] Zhang, C. Y.; Tour, J. M. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 8783.
- [140] Kruger, P. E.; Moubaraki, B.; Fallon, G. D.; Murray, K. S. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, 713.
- [141] Rodriguez-Diequez, A.; Salinas-Castillo, A.; Galli, S.; Masciocchi, N.; Gutierrez-Zorrilla, J. M.; Vitoria, P.; Colacio, E. *Dalton Transactions* **2007**, 1821.

- [142] Doerwald, F. Z.; Schioedt, C. B.; Kruse, H. T.; Kjeld, M. Polypeptide Protracting
Tags. 2006.

8

Abkürzungen

8.1 chemische Substanzen

ac	Acetat
bipy	Bipyridin
CH ₂ Cl ₂	Dichlormethan
CHCl ₃	Chloroform
DEMA	Diethylmethylamin
HDEMA	Diethylmethylammonium
DMEA	Dimethylethylamin
HDMEA	Dimethylethylammonium
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
H ₂ bmh	1,2-bis(2-Hydroxy-3-methoxybenzylidene) hydrazone
hfac	Hexafluoroacetylacetonate
Hmsh	3-Methoxysalicylaldehyde hydrazone
Hhep	2-(2-Hydroxyethyl)-pyridine
Me-Hhmp	6-Methyl-(2-hydroxymethyl)pyridine
Hmp	2-Methoxyphenol

8. ABKÜRZUNGEN

Hbmimie	1,1-bis(N-methylimidazol-2-yl)ethanol
Hdpm	Dipivaloylmethane
HTEA	Triethylammonium
H ₂ idc(4,5)	Imidazol-4,5-dicarbonsäure
H ₂ idt(4,5)	Imidazol-4,5-ditetrazol
H ₂ pdc(2,5)	Pyrazin-2,5-dicarbonsäure
H ₂ pdc(2,3)	Pyrazin-2,3-dicarbonsäure
H ₃ pdc	Pyrazol-3,5-dicarbonsäure
H ₂ pdt(2,3)	Pyrazin-2,3-ditetrazol
Hpic	Picolinsäure
pic	Picolinat
Hpiv	Pivalinsäure, Trimethylcarbonsäure, (CH ₃) ₃ -C-COOH
piv	Pivalat
Hpt	2-(1H-Tetrazol-5-yl)-pyrimidin
H ₂ tmpd	3,3',5,5'-Tetramethyldipyrazoyl-4-yl
py	Pyridin
MeOH	Methanol
MeCN	Acetonitril
Me ₂ CO	Aceton
NITet	4-Ethyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide
NITPhOMe	4-Methoxy-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide
pao	Pyridine-2-aldoximate
saltmen	N,N'-(1,1,2,2-Tetramethylethylene) bis(salicylideneiminate)
tacn	1,4,7-Triazacyclononane
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran

8.2 Physikalische Größen

A	Absorption
ac	alternating current = Wechselstrom
afm	antiferromagnetisch
B	magnetische Flussdichte
c	Konzentration
C	Curie Konstante

D	Anisotropie
dc	direct current = Gleichstrom
dm	diamagnetisch
fm	ferromagnetisch
E/D	Rhombizität
g	gyromagnetisches Verhältnis
H	Magnetfeld
\hat{H}	Hamilton Operator
J	Gesamtdrehimpuls / Austauschintegral
I	Stromstärke
k_B	Boltzmann Konstante
k	Kraftkonstante
L	Drehimpuls
m	Masse
M	Magnetsierungsdichte
M_R	Remanenzmagnetisierung
M_S	Sättigungsmagnetisierung
M_W	Molekulargewicht
n	Stoffmenge
N_A	Avogadro Zahl
pm	paramagnetisch
ppm	parts per million
r	Ortsvektor
RT	Raumtemperatur
S	Spinzusatz
T	Temperatur
T_N	Néel-Temperatur
T_C	Curie-Temperatur
V	Volumen
δ	chemische Verschiebung / Isomerieverschiebung
Δ_Q	Quadrupolsplitting
λ	Wellenlänge
μ_0	magnetische Permeabilität des Vakuums
μ	magnetische Permeabilität / reduzierte Masse
μ_B	Bohrsches Magneton
ν	Schwingungsfrequenz
θ	Streuwinkel

8. ABKÜRZUNGEN

σ	magnetische Abschirmung
χ	magnetische Suszeptibilität
Hhep	2-(2-Hydroxyethyl)-pyridine
Me-Hhmp	6-Methyl-(2-hydroxymethyl)pyridine
Hmp	2-Methoxyphenol
Hbmimie	1,1-bis(N-methylimidazol-2-yl)ethanol
hfac	Hexafluoroacetylacetonate
NITPhOMe	4-Methoxy-phenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide
saltmen	N,N'-(1,1,2,2-Tetramethylethylene) bis(salicylideneiminate)
pao	Pyridine-2-aldoximate
NITet	4-Ethyl-4,4,5,5-tetramethylimidazoline-1-oxyl-3-oxide

8.3 Analysemethoden

IR-Spektroskopie

δ	Deformationsschwingung
ν_s	sym. Valenzschwingung
ν_{as}	asym. Valenzschwingung
s	starke Bande
b	breite Bande
w	schwache Bande
m	mittelstarke Bande

NMR-Spektroskopie

d	Dublett
m	Multipllett
s	Singulett
t	Tripllett

SQUID

D	Superconducting QUantum Interference
D	Anisotropie Faktor
E/D	Rhombizität
J	Kopplungskonstante
PI	paramagnetische Verunreinigung
TIP	temperaturunabhängiger Paramagnetismus
Θ_w	Theta Weiss Temperatur

9

Anhang

9.1 Infrarotspektren

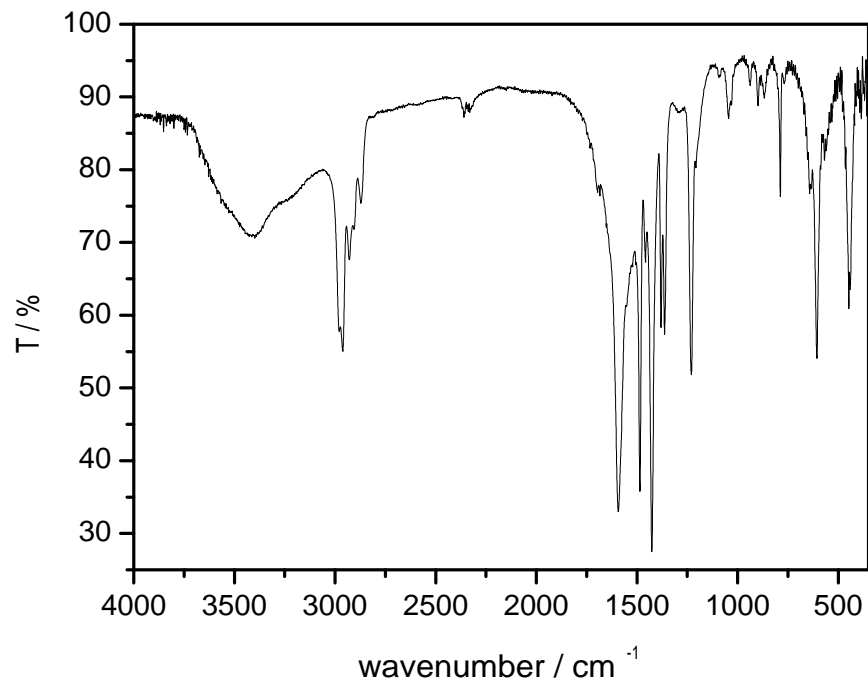


Abbildung 9.1: IR-Spektrum von REN-JM-004-01

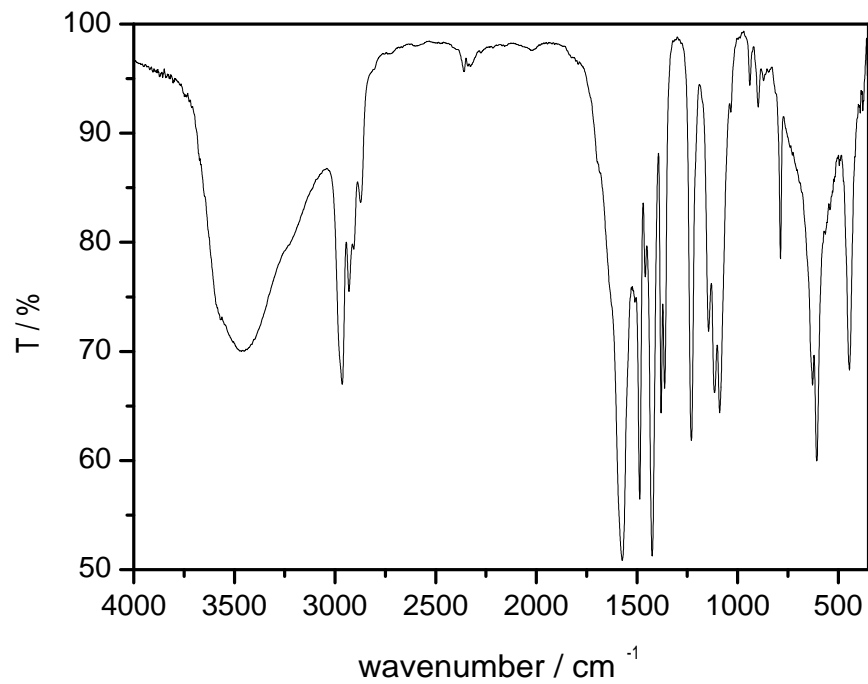


Abbildung 9.2: IR-Spektrum von REN-XC-351-01

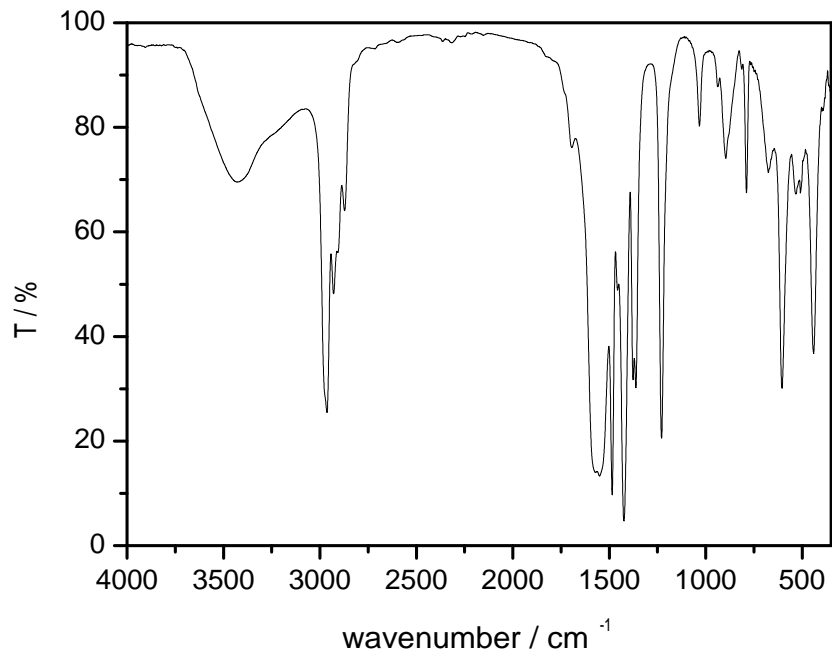


Abbildung 9.3: IR-Spektrum von REN-XC-411-01

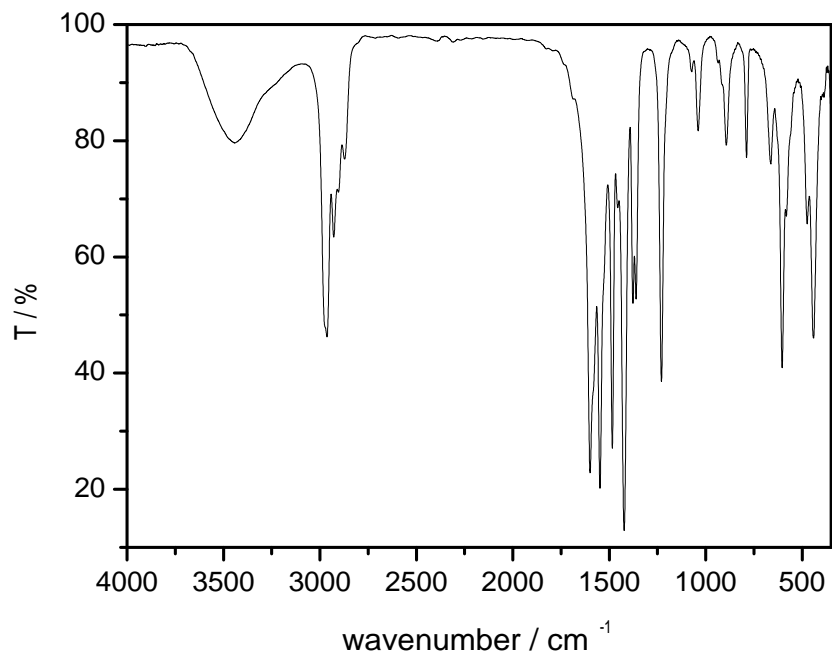


Abbildung 9.4: IR-Spektrum von REN-XC-410-01

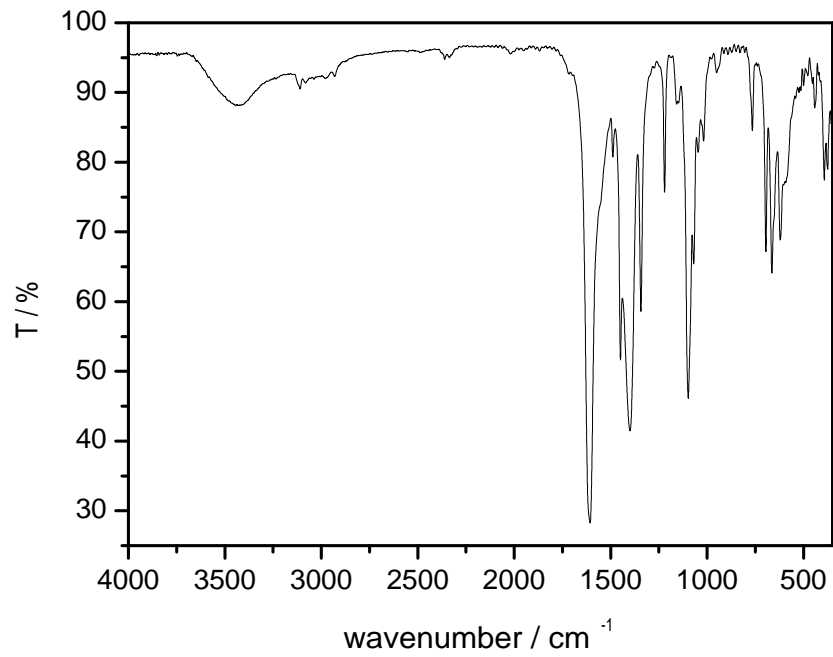


Abbildung 9.5: IR-Spektrum von REN-PH-003-01

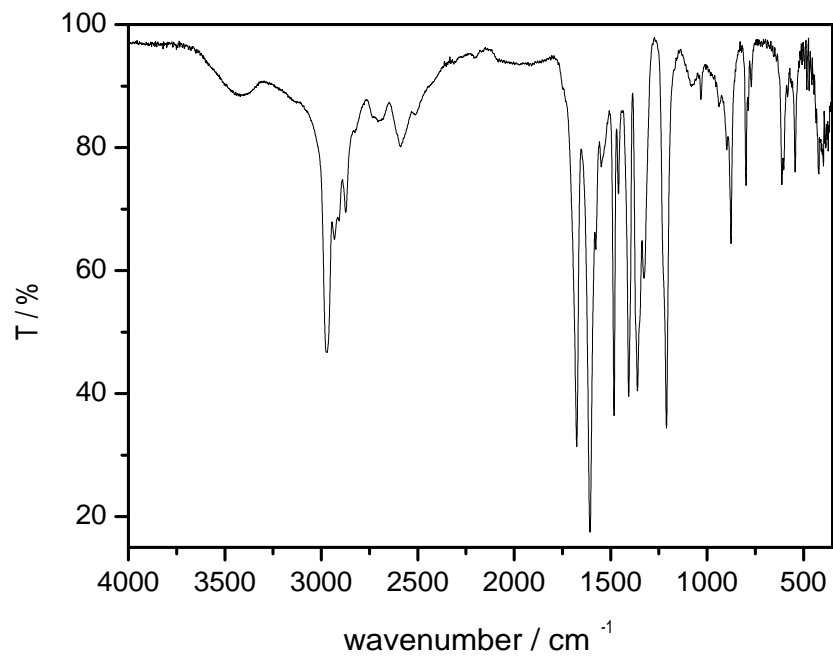


Abbildung 9.6: IR-Spektrum von REN-JM-019-01

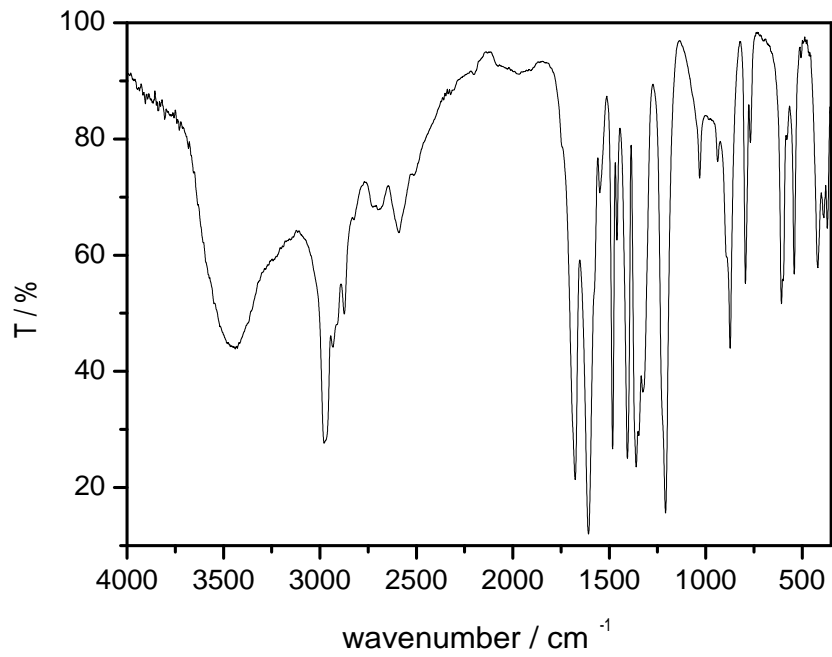


Abbildung 9.7: IR-Spektrum von REN-XC-385-01

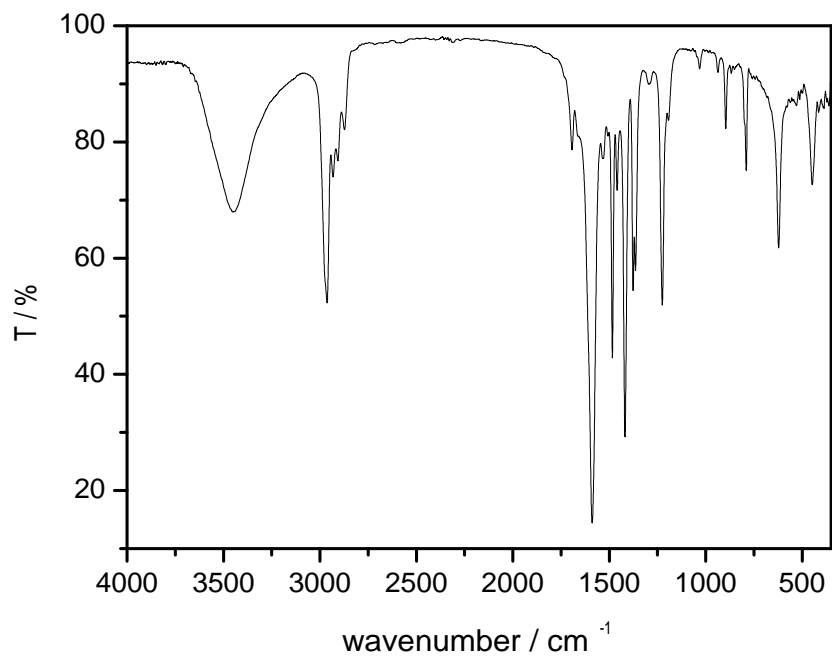


Abbildung 9.8: IR-Spektrum von REN-LC-088-01

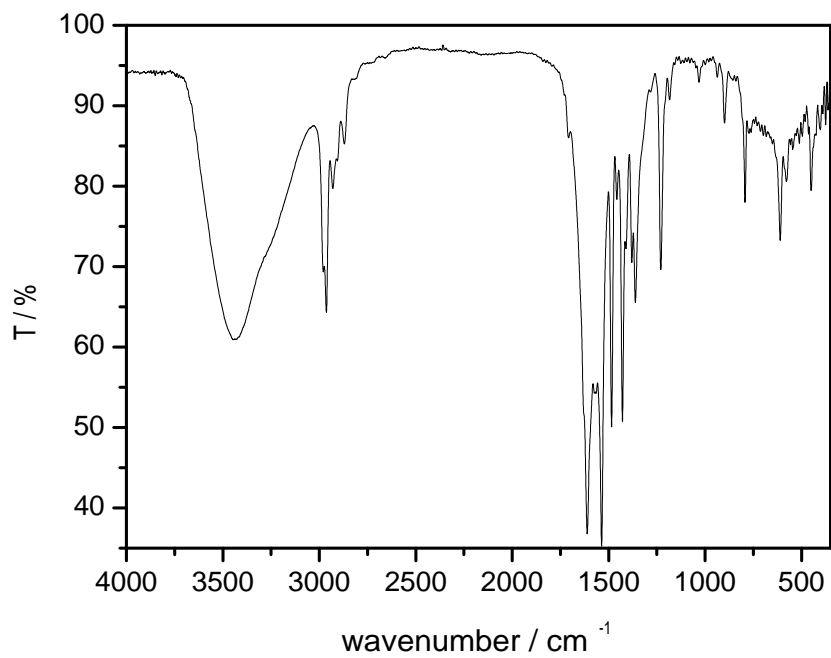


Abbildung 9.9: IR-Spektrum von REN-LC-084-01

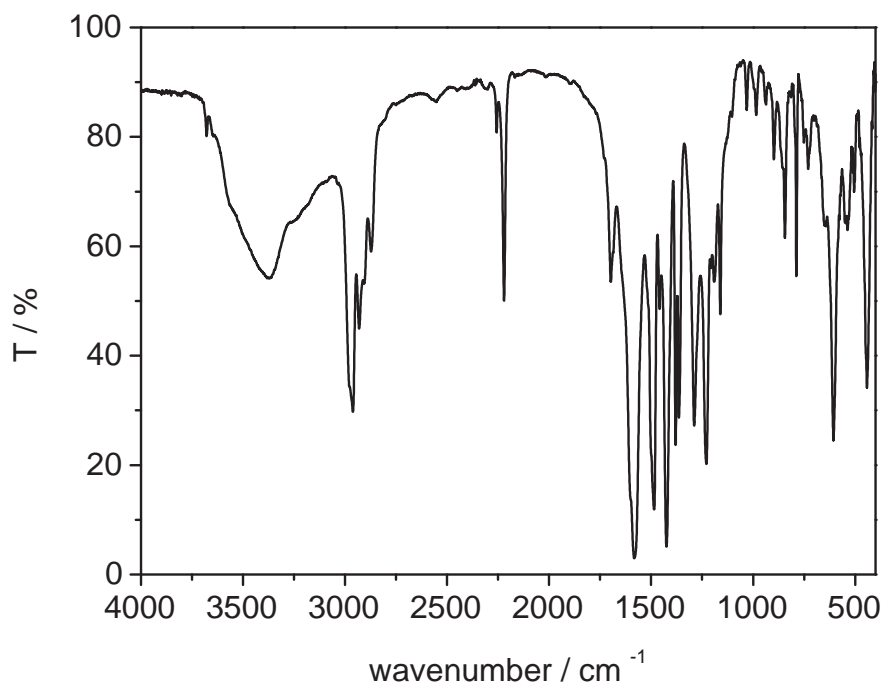


Abbildung 9.10: IR-Spektrum von REN-XC-544I

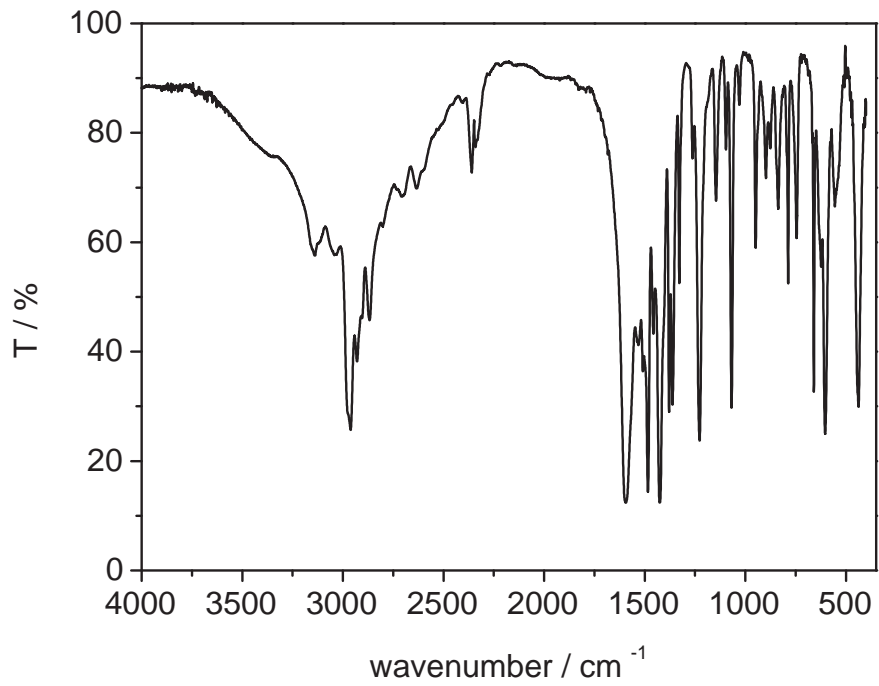


Abbildung 9.11: IR-Spektrum von REN-XC-358-01

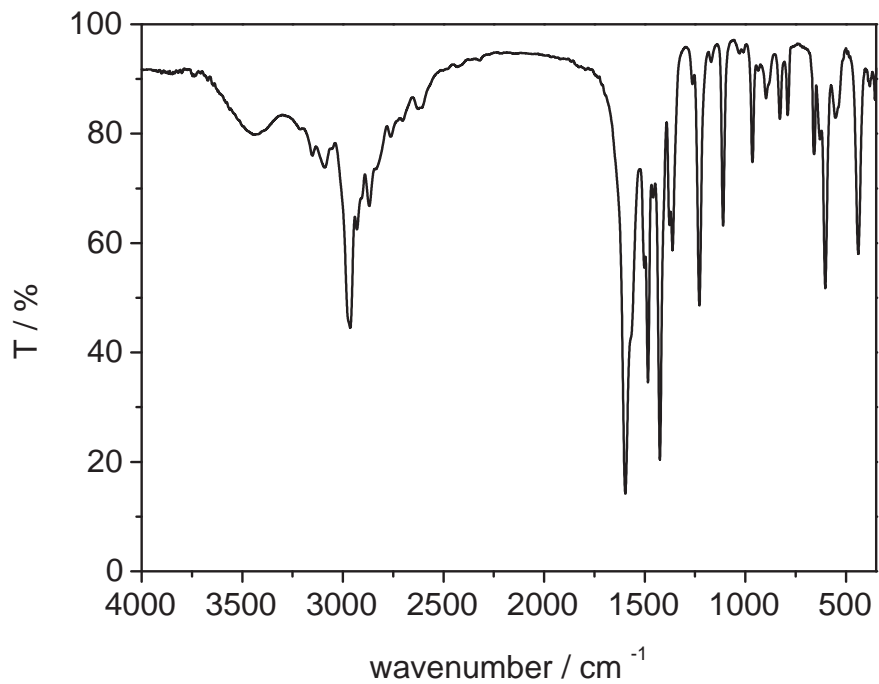


Abbildung 9.12: IR-Spektrum von REN-JM-078-01

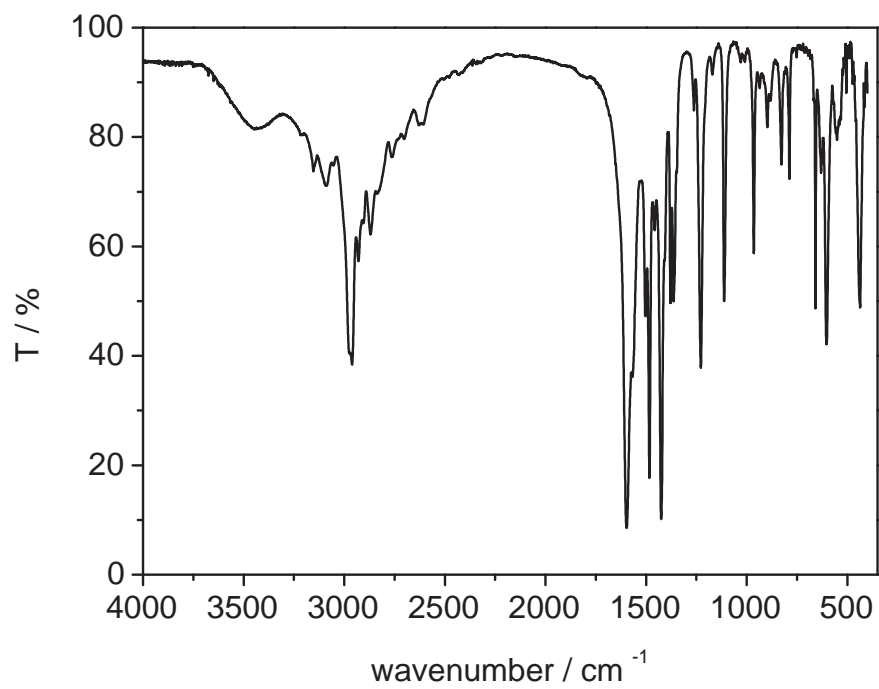


Abbildung 9.13: IR-Spektrum von REN-JM-318-01

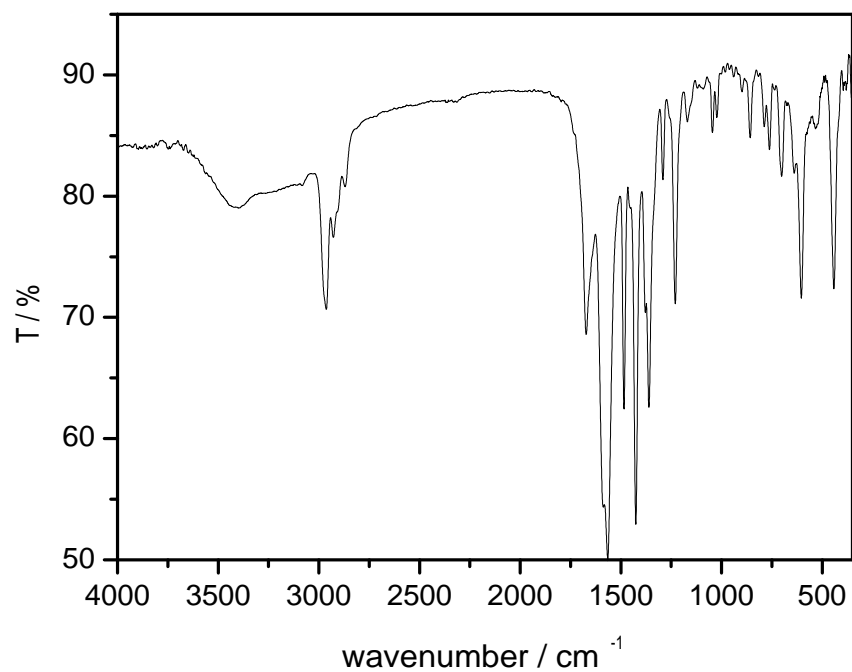


Abbildung 9.14: IR-Spektrum von REN-JM-080-01

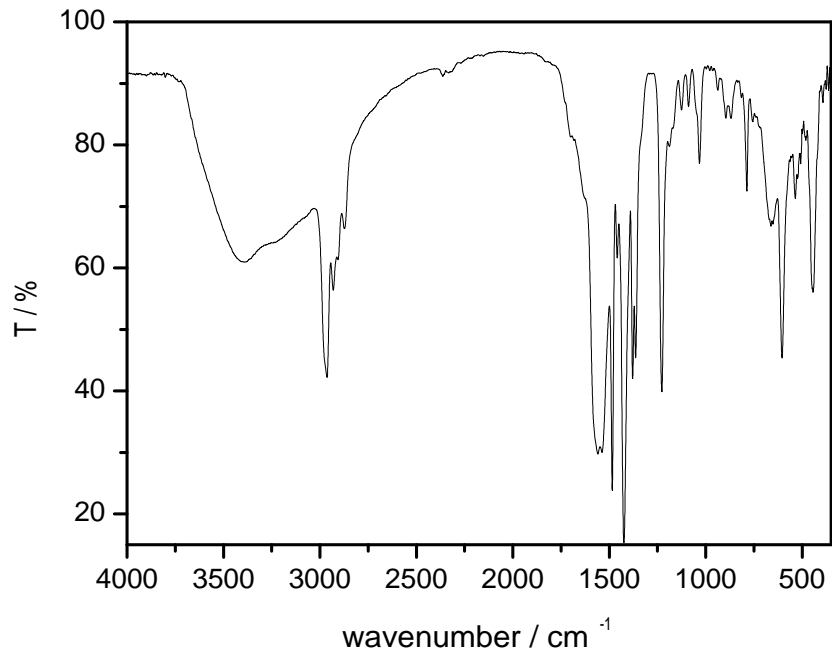


Abbildung 9.15: IR-Spektrum von REN-JM-188-20

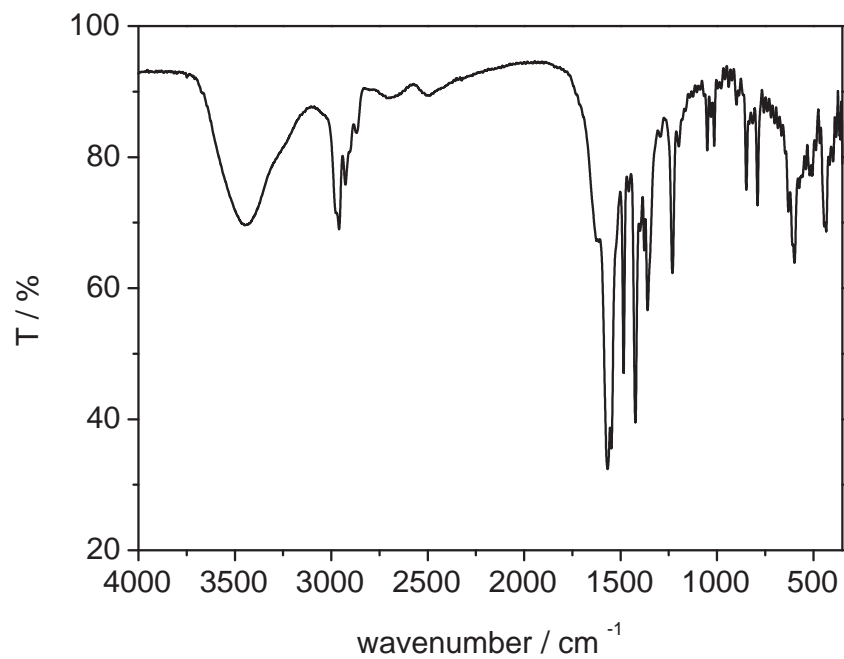


Abbildung 9.16: IR-Spektrum von REN-JM-218-01

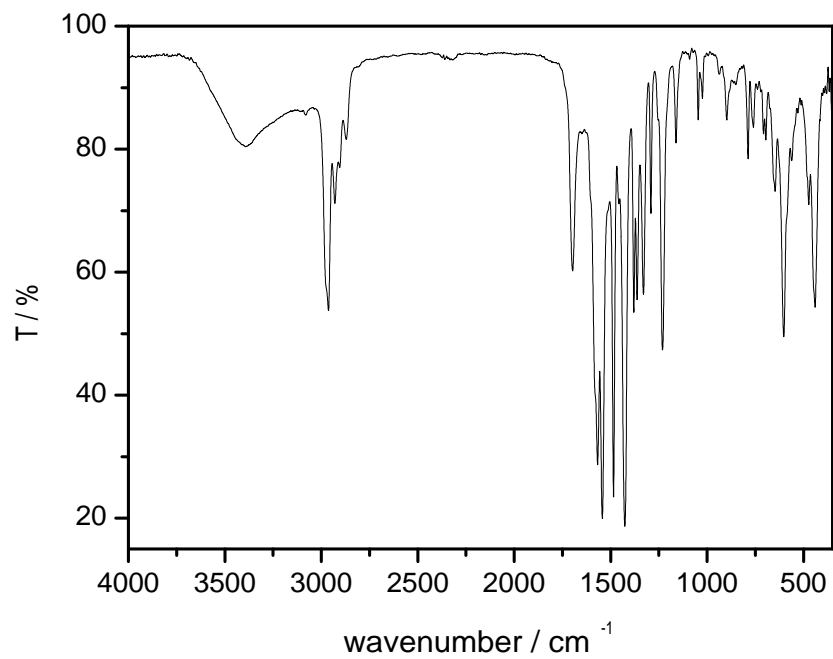


Abbildung 9.17: IR-Spektrum von REN-JM-138-10

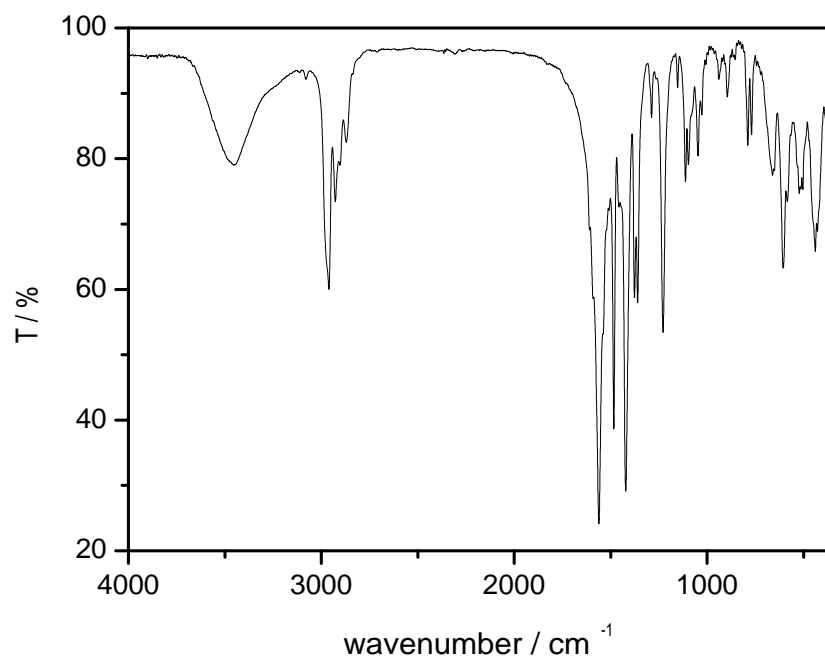


Abbildung 9.18: IR-Spektrum von REN-JM-092-01

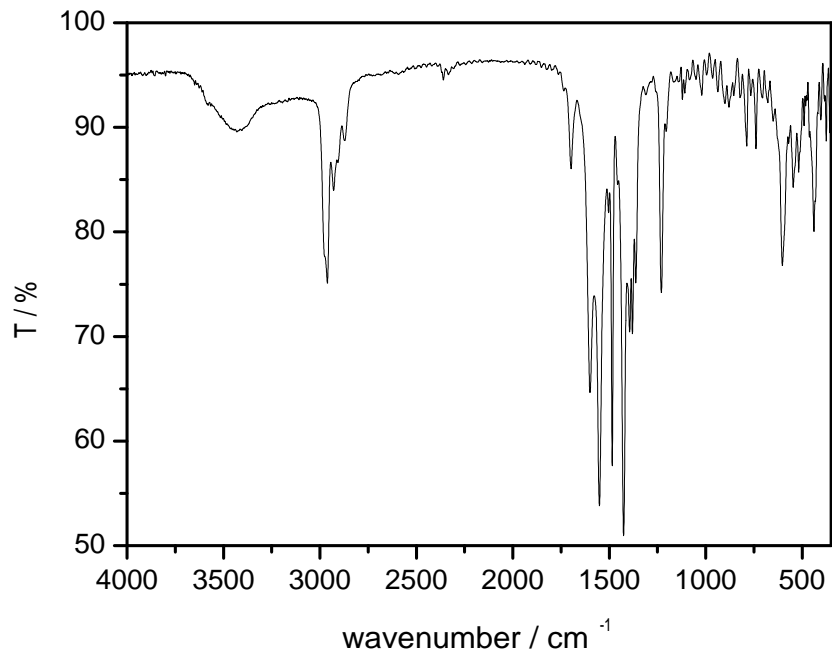


Abbildung 9.19: IR-Spektrum von REN-XC-295-01

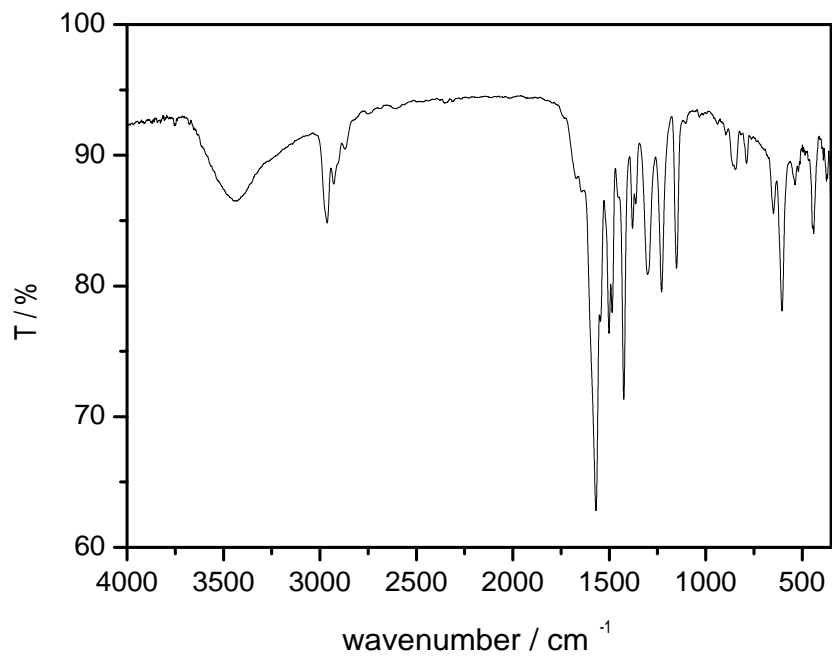


Abbildung 9.20: IR-Spektrum von REN-JM-041-01

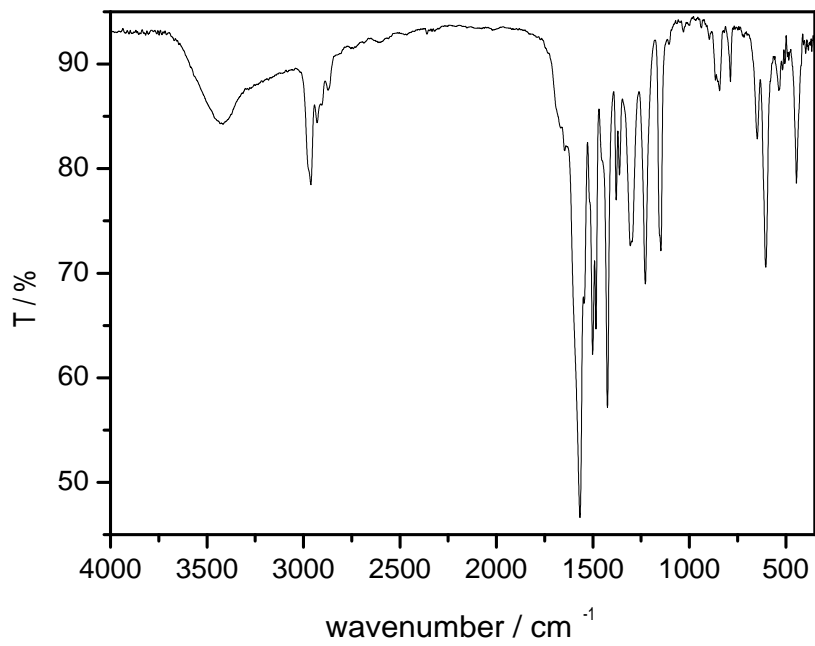


Abbildung 9.21: IR-Spektrum von REN-JM-025-01

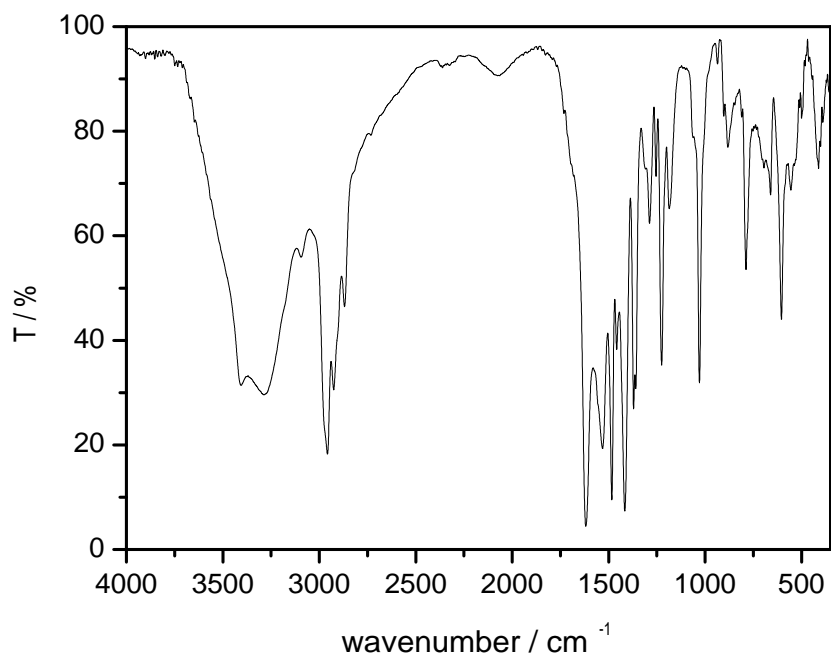


Abbildung 9.22: IR-Spektrum von REN-XC-504-02

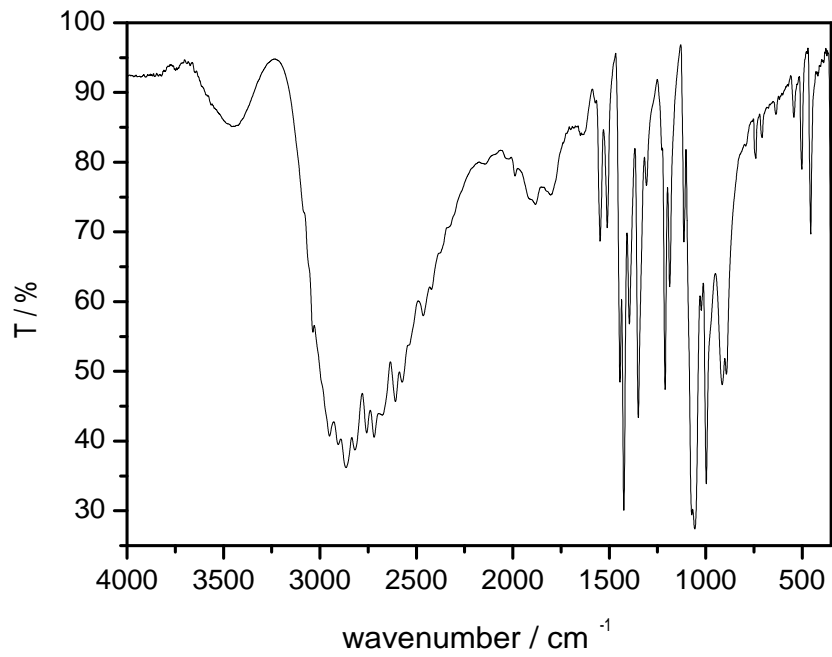


Abbildung 9.23: IR-Spektrum von REN-JM-184-01

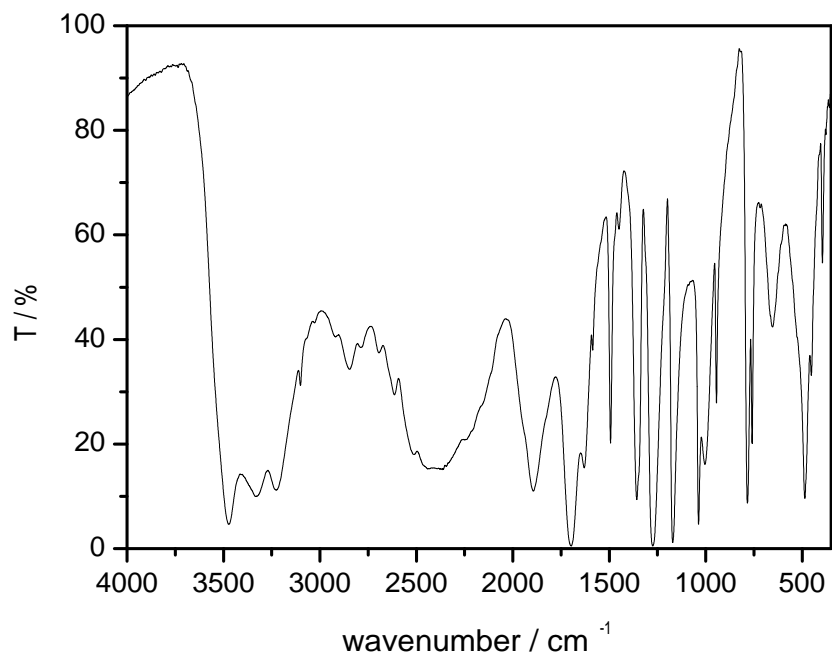


Abbildung 9.24: IR-Spektrum von REN-JM-150-01

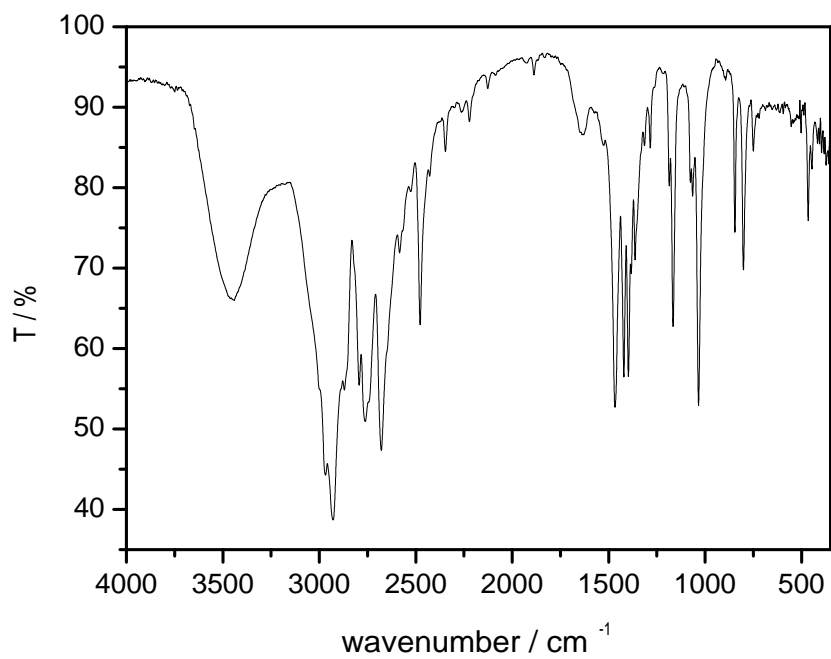


Abbildung 9.25: ¹H-NMR Spektrum von REN-XC-459-02

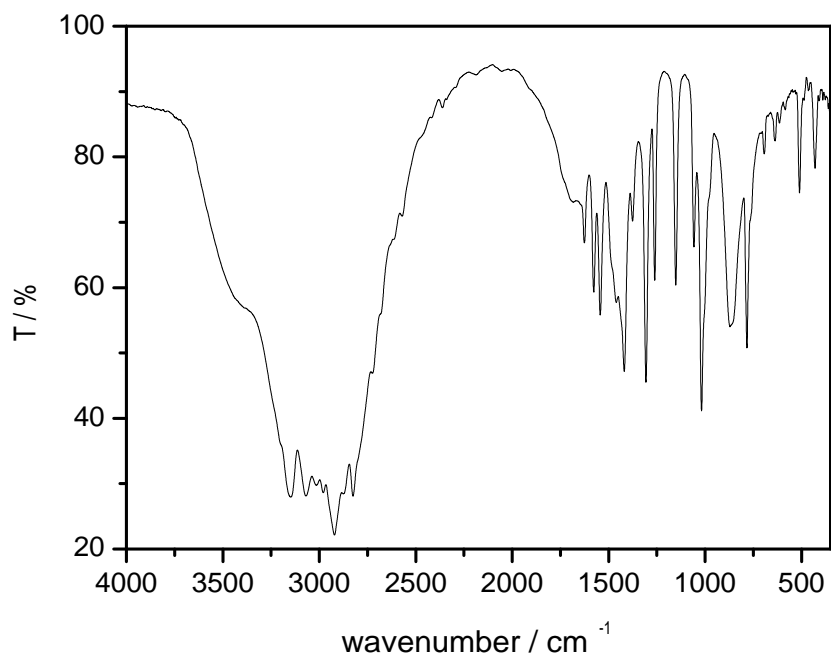


Abbildung 9.26: IR-Spektrum von REN-XC-479-02IR

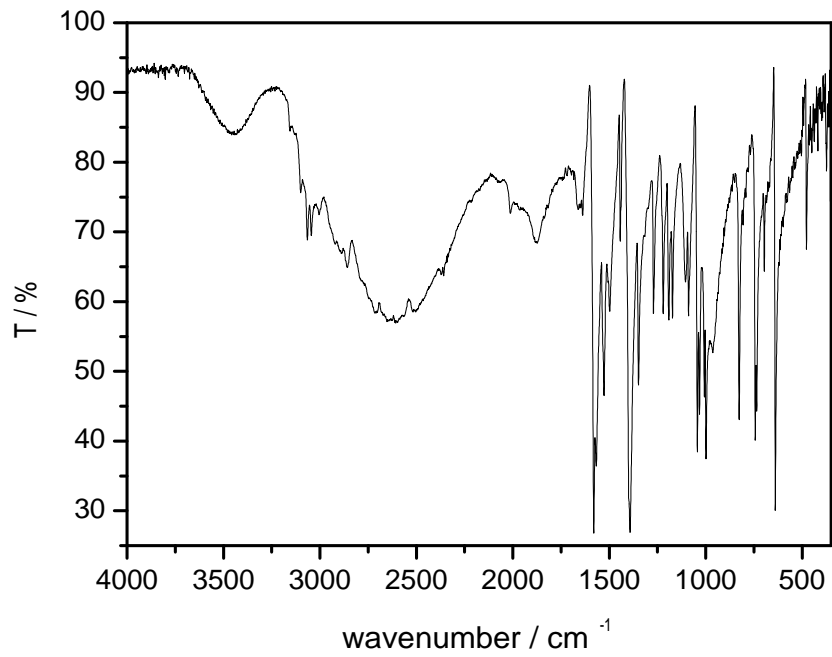


Abbildung 9.27: IR-Spektrum von REN-XC-451-01IR

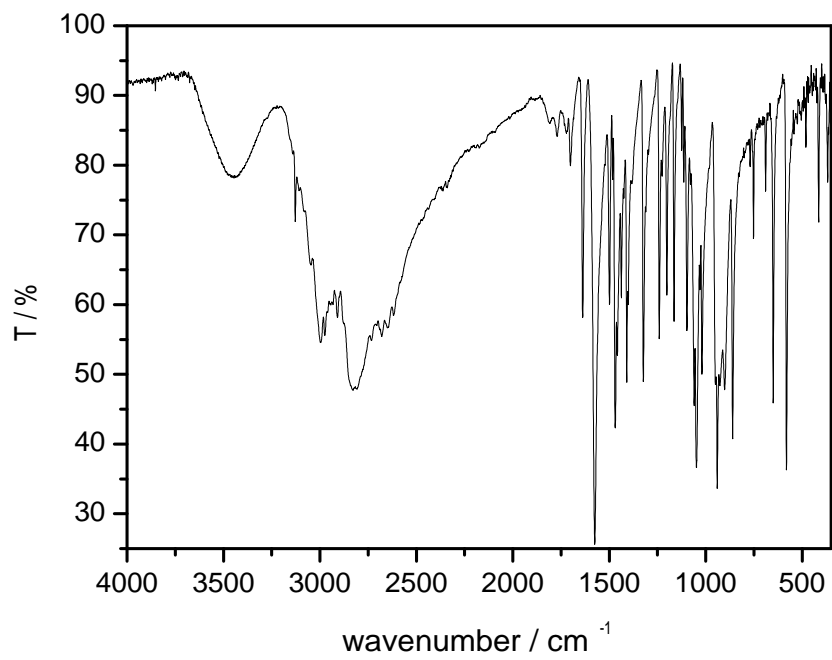
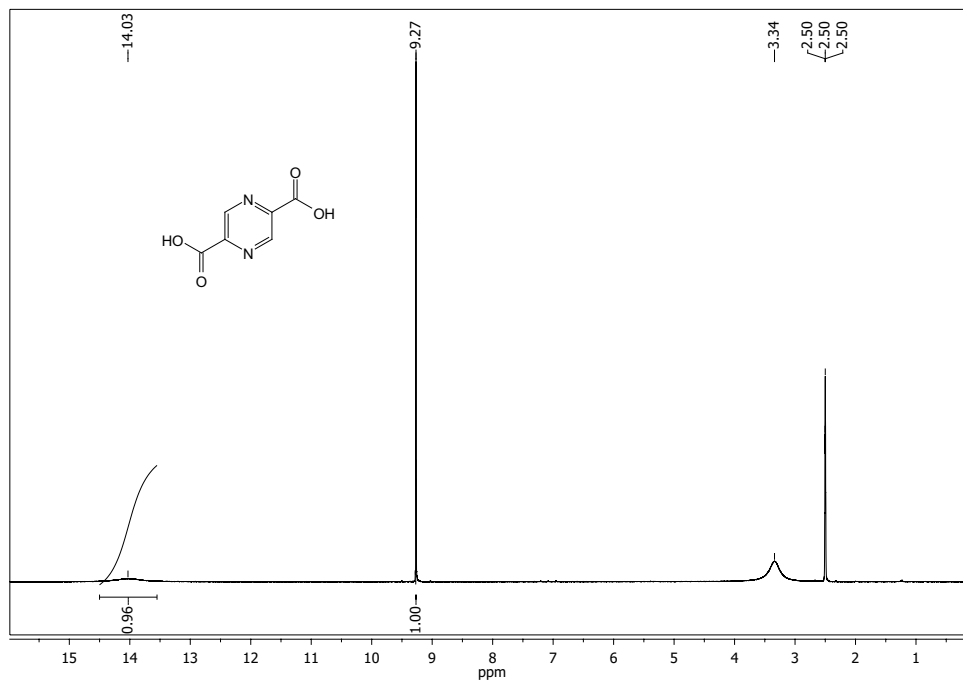
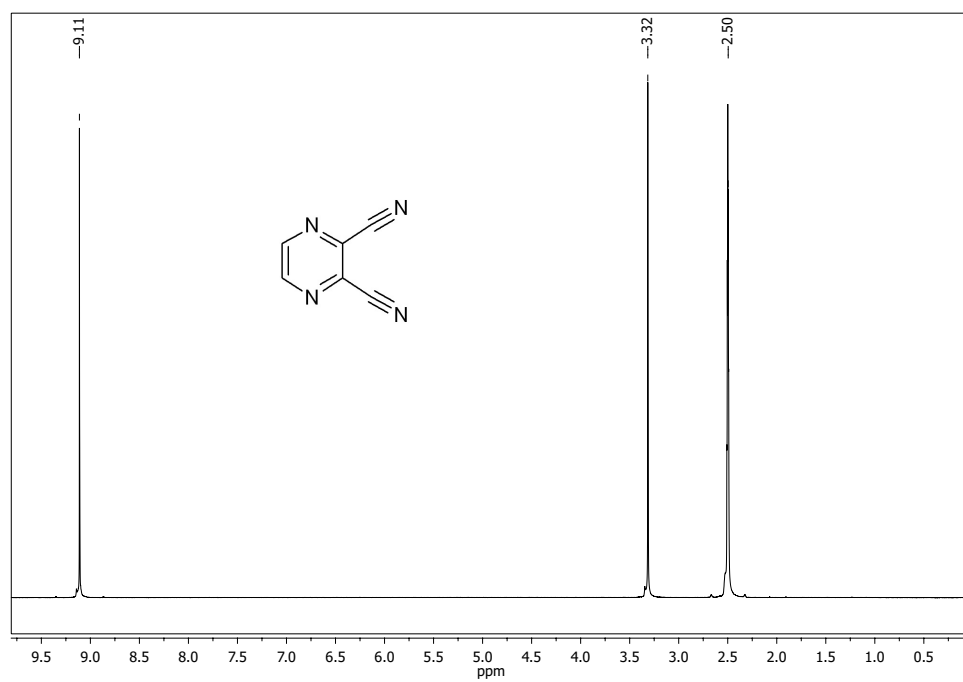
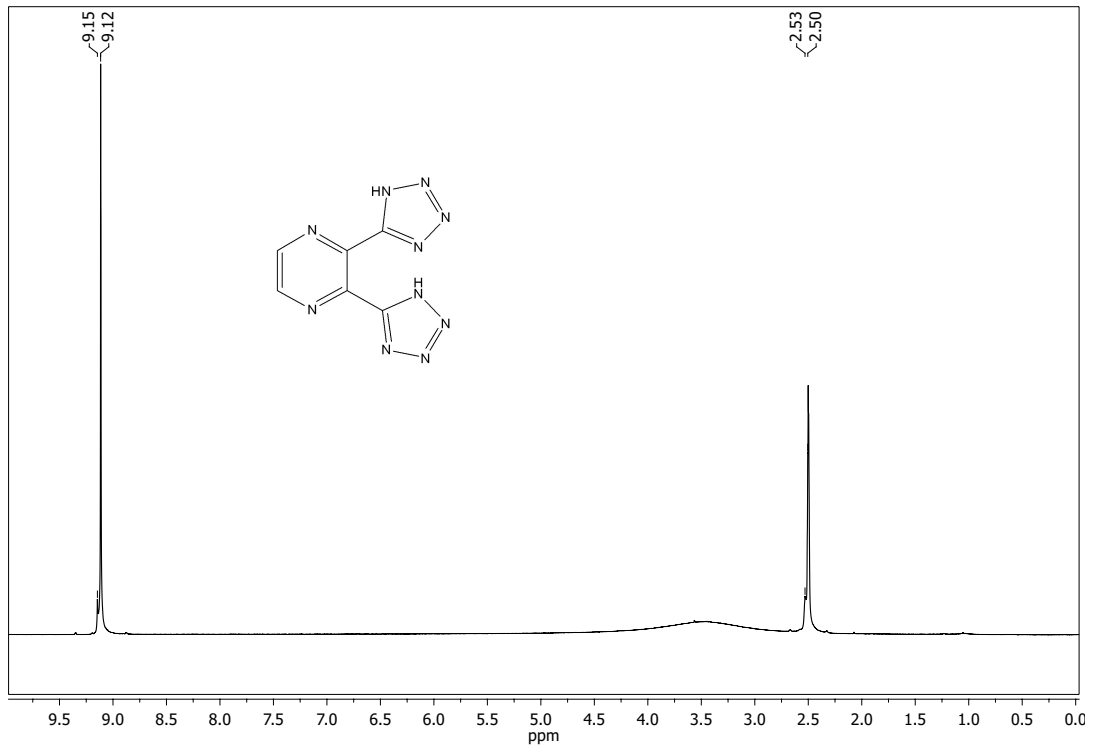
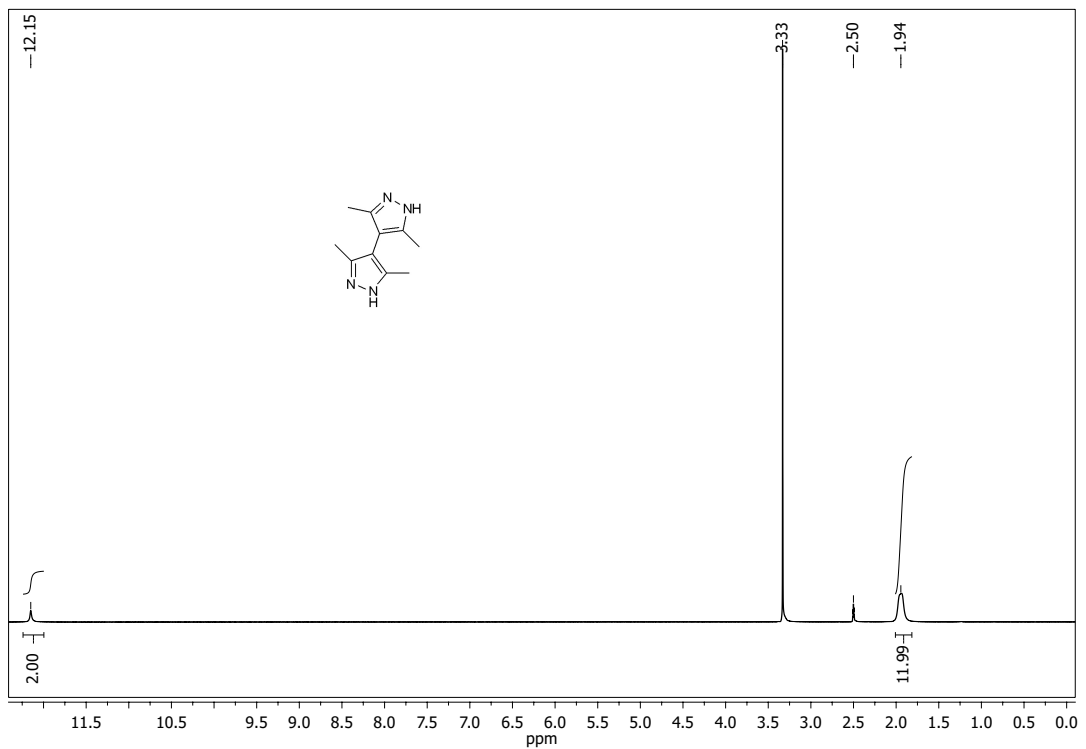


Abbildung 9.28: IR-Spektrum von REN-XC-534-01IR

9.2 NMR-Spektren

Abbildung 9.29: ¹H-NMR von REN-JM-150-01Abbildung 9.30: ¹H-NMR von REN-JM-183-01

Abbildung 9.31: ¹H-NMR Spektrum von REN-JM-184-01Abbildung 9.32: ¹H-NMR Spektrum von REN-XC-479-02

9. ANHANG

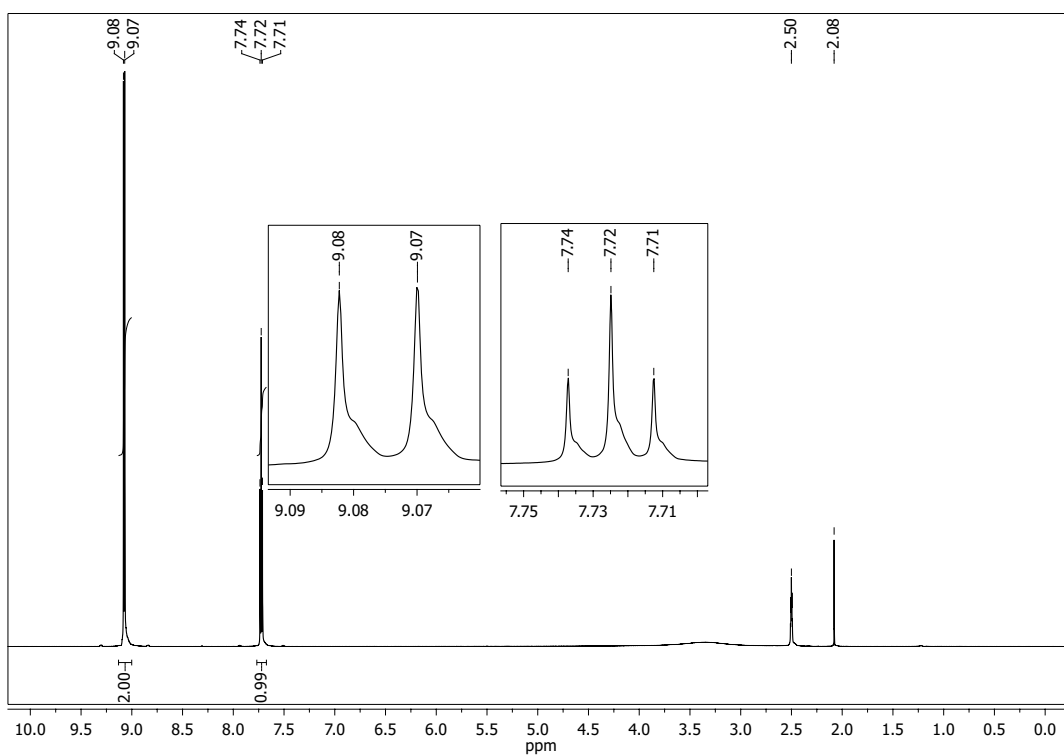


Abbildung 9.33: ¹H-NMR Spektrum von REN-XC-451-01

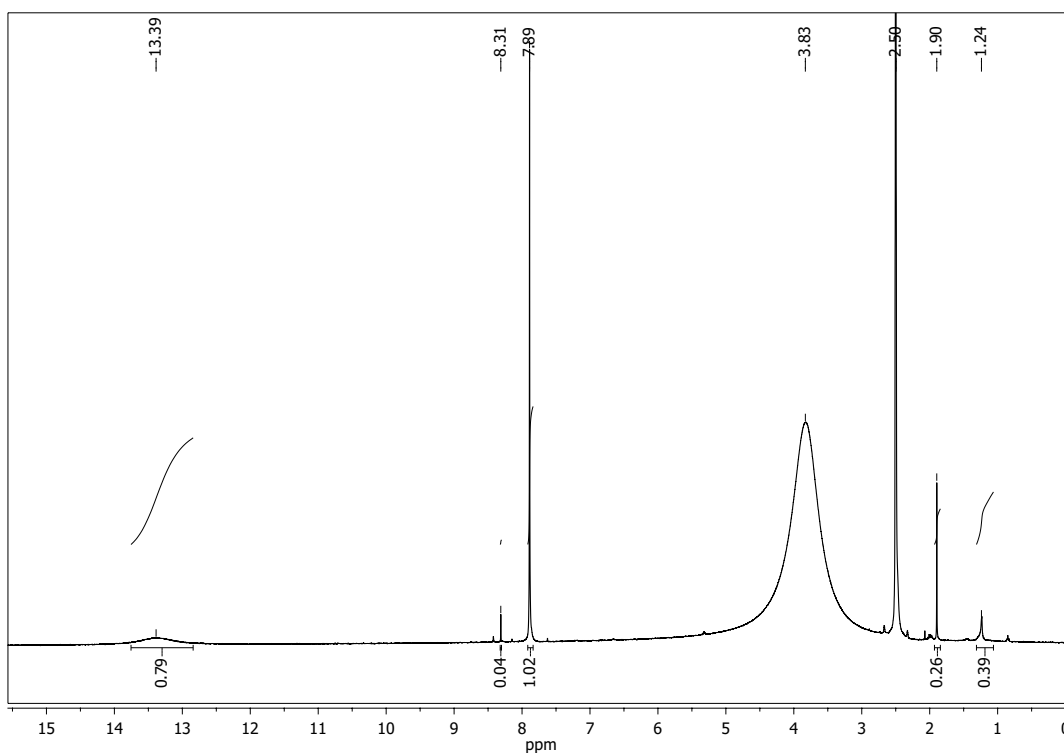
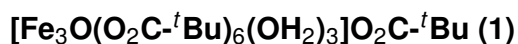


Abbildung 9.34: ¹H-NMR Spektrum von REN-XC-534-01

9.3 Röntgenstrukturanalysen



Kristalldaten

Summenformel	Fe ₃ C ₃₅ H ₆₉ O ₁₈
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	945.45
Kristallgröße / mm	0,23 x 0,28 x 0,52
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
a / Å	14.251(5)
b / Å	19.545(5)
c / Å	18.991(5)
α / °	90
β / °	95.823(0)
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	5262
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.5 ≤ θ ≤ 27.9 -18 ≤ h ≤ 18 -24 ≤ k ≤ 25 -24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	63546
unabhängige Reflexe	12479
beobachtete Reflexe	8861
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.171 (R1 = 0.052 (beobachtete), 0.085 (alle))
Fitgüte	S = 1.041
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

[Fe₃O(O₂C-^tBu)₆(NCPHO)(OH₂)₂]CH₃CN (2)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₃ C ₃₇ H ₆₈ N ₂ O ₁₅
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1087.6
Kristallgröße / mm	0.13 x 0.47 x 0.50
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /n
a / Å	11.8229(7)
b / Å	19.629(1)
c / Å	24.486(1)
α / °	90
β / °	103.663(1)
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	5521.7(2)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.8 ≤ θ ≤ 28.0 -14 ≤ h ≤ 15 -25 ≤ k ≤ 25 -32 ≤ l ≤ 32
gemessene Reflexe	64826
unabhängige Reflexe	13324
beobachtete Reflexe	9843
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.097 (R1 = 0.035 (beobachtete), 0.054 (alle))
Fitgüte	S = 1.024
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

[Fe₃O(O₂C-*t*Bu)₆(Himi)₃]ClO₄CHCl₃ (3)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₃ C ₄₀ H ₆₉ N ₆ O ₁₈ Cl ₄
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1216.02
Kristallgröße / mm	0.03 x 0.25 x 0.5
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P m n b
a / Å	16.6568(7)
b / Å	17.4607(8)
c / Å	20.462(1)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	5951.10(5)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.5 ≤ θ ≤ 27.9 -21 ≤ h ≤ 21 -22 ≤ k ≤ 22 -26 ≤ l ≤ 26
gemessene Reflexe	117484
unabhängige Reflexe	7339
beobachtete Reflexe	5089
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.214 (R1 = 0.062 (beobachtete), 0.088 (alle))
Fitgüte	S = 1.075
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

[Fe₃O(O₂C-^tBu)₆(Hmeimi)₃]O₂C-^tBu (5)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₃ C ₄₅ H ₈₁ O ₁₅
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1138.72
Kristallgröße / mm	0.22 x 0.27 x 0.08
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	C m c 2 ₁
a / Å	18.260(5)
b / Å	18.598(5)
c / Å	18.902(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	6419.1(3)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.6 ≤ θ ≤ 28.0 -24 ≤ h ≤ 24 -24 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	70451
unabhängige Reflexe	7974
beobachtete Reflexe	4586
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.177 (R1 = 0.063 (beobachtete), 0.107 (alle))
Fitgüte	S = 0.927
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

[Fe₃O(O₂C-^tBu)₅(pdt)(OH₂)₂]CH₃CN (7)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₃ C ₃₃ H ₅₄ N ₁₁ O ₁₃
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	939.33
Kristallgröße / mm	0.24 x 0.12 x 0.01
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2/m
a / Å	10.135(5)
b / Å	20.985(5)
c / Å	12.015(5)
α / °	90
β / °	112.864(5)
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	2354.6(6)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.8 ≤ θ ≤ 28.3 -13 ≤ h ≤ 13 -27 ≤ k ≤ 24 -15 ≤ l ≤ 15
gemessene Reflexe	23422
unabhängige Reflexe	10697
beobachtete Reflexe	3882
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.208 (R1 = 0.077 (beobachtete), 0.209 (alle))
Fitgüte	S = 0.844
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

[Fe₃O(O₂C-^tBu)₅(pic)₂(OH₂)]CH₃CN (8)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₃ C ₃₉ H ₅₈ N ₃ O ₁₆
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	951.37
Kristallgröße / mm	0.17 x 0.27 x 0.68
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	C m c 2 ₁
a / Å	15.669(5)
b / Å	20.417(5)
c / Å	18.149(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	5806.1(3)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.6 ≤ θ ≤ 28.9 -20 ≤ h ≤ 20 -27 ≤ k ≤ 21 -24 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	17701
unabhängige Reflexe	7212
beobachtete Reflexe	3929
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.233 (R1 = 0.082 (beobachtete), 0.146 (alle))
Fitgüte	S = 0.941
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

[Fe₆O₂(OH)₂(O₂C-^tBu)₁₀(pic)₂] (12)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₆ C ₆₂ H ₁₀₀ N ₂ O ₂₈
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1656.52
Kristallgröße / mm	0.08 x 0.06 x 0.02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	11.611(1)
b / Å	12.884(1)
c / Å	14.989(1)
α / °	113.993(3)
β / °	98.662(3)
γ / °	99.364(3)
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	1962.0(4)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.5 $\leq \theta \leq$ 28.1 -15 $\leq h \leq$ 15 -16 $\leq k \leq$ 16 -19 $\leq l \leq$ 19
gemessene Reflexe	23034
unabhängige Reflexe	9483
beobachtete Reflexe	3964
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.097 (R1 = 0.052 (beobachtete), 0.156 (alle))
Fitgüte	S = 0.781
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

[Fe₆O₂(O)₂(O₂C-^tBu)₁₀(pic)₂(OH₂)₂] (13)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₆ C ₆₂ H ₁₀₂ N ₂ O ₃₀
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1690.54
Kristallgröße / mm	0.6 x 0.32 x 0.03
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	P b n a
a / Å	21.306(5)
b / Å	24.228(5)
c / Å	36.062(5)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	18615.3(6)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.1 ≤ θ ≤ 28.1 -28 ≤ h ≤ 21 -32 ≤ k ≤ 32 -47 ≤ l ≤ 47
gemessene Reflexe	154545
unabhängige Reflexe	22531
beobachtete Reflexe	8424
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.214 (R1 = 0.064 (beobachtete), 0.185 (alle))
Fitgüte	S = 0.864
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

{Fe₆O₂(OH)₂(O₂C-^tBu)₁₀(tts)(Hpiv)(OH₂)₂} (14)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₁₂ C ₁₂₆ H ₂₁₆ O ₆₂
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	3393.17
Kristallgröße / mm	0.31 x 0.27 x 0.39
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$
a / Å	14.937(5)
b / Å	17.313(5)
c / Å	21.009(5)
α / °	101.651(5)
β / °	104.060(5)
γ / °	99.357(5)
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	5032.0(1)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.0 $\leq \theta \leq$ 28.0 -19 $\leq h \leq$ 19 -22 $\leq k \leq$ 21 -27 $\leq l \leq$ 27
gemessene Reflexe	59482
unabhängige Reflexe	24280
beobachtete Reflexe	12370
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.164 (R1 = 0.055 (beobachtete), 0.122 (alle))
Fitgüte	S = 0.901
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

{Fe₃O(O₂C-^tBu)₆(OPhCHO)(HOPhCHO)}_n (15)**Kristalldaten**

Summenformel	Fe ₃ C ₄₄ H ₆₅ O ₁₇
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	1033.23
Kristallgröße / mm	0.29 x 0.12 x 0.12
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 2 ₁ /c
a / Å	13.970(1)
b / Å	21.267(2)
c / Å	24.174(2)
α / °	90
β / °	106.109(2)
γ / °	90
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	6900.2(4)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K _α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.3 ≤ θ ≤ 27.0 -17 ≤ h ≤ 17 -27 ≤ k ≤ 27 -30 ≤ l ≤ 30
gemessene Reflexe	74749
unabhängige Reflexe	15496
beobachtete Reflexe	6016
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.240 (R1 = 0.080(beobachtete), 0.189 (alle))
Fitgüte	S = 0.890
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

**Kristalldaten**

Summenformel	Ni ₂ C ₄₀ H ₆₆ N ₈ O ₉
Molekulargewicht / g mol ⁻¹	920.39
Kristallgröße / mm	0.4 x 0.4 x 0.12
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	R $\bar{3}\bar{3}$
a / Å	23.6228(6)
b / Å	23.6228(0)
c / Å	62.669(2)
α / °	90
β / °	90
γ / °	120
Temperatur / K	173
Volumen / Å ³	30286.1(1)
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-K α Graphitmonochromator
Scan-Typ	CCD Scan
Meßbereich	1.6 $\leq \theta \leq$ 24.0 -26 $\leq h \leq$ 27 -27 $\leq k \leq$ 27 -71 $\leq l \leq$ 71
gemessene Reflexe	87097
unabhängige Reflexe	5329
beobachtete Reflexe	4103
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Lösung	Programm: SIR-97 (Direkte Methoden)
Verfeinerung	Programm: SHELXL-97 (Vollmatrixverfahren) Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	wR2 = 0.105 (R1 = 0.035(beobachtete), 0.049 (alle))
Fitgüte	S = 0.890
Bemerkung	tertiäre Butylgruppen sind fehlgeordnet

