
**Oberflächenuntersuchungen von adsorbierten und
funktionalisierten, mehrkernigen
Übergangsmetallkomplexen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines „Doktor der Naturwissenschaften“
im Promotionsfach Chemie

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

Patrick Czaja



Mainz, 2016

Ehrenwörtliche Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom [REDACTED] bis [REDACTED] im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz unter der Betreuung von [REDACTED] angefertigt.

Ich versichere, dass ich die Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Mainz, den 11.04.2016

(Patrick Czaja)

Angefertigt mit Genehmigung des anorganisch-chemischen Fachbereichs der Johannes Gutenberg-Universität Mainz.

Dekan: [REDACTED]

Erster Berichterstatter [REDACTED]

Zweiter Berichterstatter: [REDACTED]

Prüfungsvorsitz: [REDACTED]

Tag der mündlichen Prüfung: [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

Danksagung

[Redacted text block containing multiple lines of blacked-out content]



Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung.....	1
I.1. Kurzzusammenfassung.....	1
I.2. Zyklisch angeordnete ÜM-Komplexe für die Untersuchungen mehrkerniger, adsorbierter Komplexe.....	1
I.3. 15-MC-5-Metallakronen als weitere Systeme für die Oberflächenadsorption	4
I.4. Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten	5
I.5. Qubit-Systeme als Anwendungsbeispiel adsorbierter, spintragender Komplexe	10
I.6. Oberflächenauftragungsmethoden für adsorbierte mehrkernige ÜM-Komplexe	13
I.7. Oberflächenuntersuchungsmethoden für adsorbierte mehrkernige ÜM-Komplexe....	18
II. Stand der Forschung für adsorbierte ÜM-Komplexe	26
III. Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit	38
IV. Ergebnisse und Diskussion der <i>ferric wheels</i>	40
IV.1. Funktionalisierte, oktanukleare <i>ferric wheels</i>	40
IV.2. Oberflächenuntersuchungen funktionalisierter <i>ferric wheels</i>	53
IV.3. Funktionalisierung heterometallischer {Fe ₇ M} <i>ferric wheels</i>	64
IV.4. Zusammenfassung und Ausblick für die <i>ferric wheels</i>	75
V. Ergebnisse und Diskussion der funktionalisierten Metallakronen	78
V.1. Funktionalisierte 15-MC-5-Metallakronen	78
V.2. Zusammenfassung und Ausblick der funktionalisierten Metallakronen	104
VI. Apparativer Teil.....	108
VI.1. Lösungsmittel und Chemikalien	108
VI.2. Elementaranalyse.....	108
VI.3. Infrarotspektroskopie	108
VI.4. Röntgenkristallstrukturanalyse	109
VI.5. Magnetische Messungen	109
VI.6. ⁵⁷ Fe-Mössbauer-Spektroskopie	109
VI.7. Rasterkraftmikroskopie.....	110
VI.8. Röntgenabsorptionsspektroskopie	110
VI.9. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie	110
VI.10. Magnetische Kernresonanzspektroskopie.....	111
VI.11. ESI-Massenspektrometrie	111
VI. 12. Atomabsorptionsspektroskopie.....	111
VII. Präparativer Teil.....	112
VII.1. Ligandensynthesen	112
VII.2. Synthese der unfunktionalisierten {Fe ₈ }- und {Fe ₇ M}- <i>ferric wheels</i>	119

VII.3. Synthesen der funktionalisierten heterometallischen und homometallischen <i>ferric wheels</i>	124
VII.4. Synthesen der unfunktionalisierten {LnM ₅ }-Metallakronen	130
VII.5. Synthese der funktionalisierten {LnM ₅ }-Metallakronen.....	133
VII.6. Hydrosilylierungsexperimente	140
VIII. Bibliographie	142
IX. Abkürzungen und physikalische Einheiten.....	151
X. Spektrenanhang	155
XI. Röntgenkristallographie	175
XII. Bindungslängen und Bindungswinkel der Röntgenkristallstrukturen	182
XIII. Abbildungsverzeichnis.....	192
XIV. Tabellenverzeichnis.....	196
XV. Persönliche Daten	198

I. Einleitung

I.1. Kurzzusammenfassung

In den letzten Jahren konzentriert sich die Forschung der Magnetochemie zunehmend auf die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von spintragenden und zugleich oberflächengebundenen Übergangsmetall-Komplexen (ÜM-Komplexe). Das Interesse liegt dabei auf der Adsorption von ÜM-Komplexen mit molekular magnetischem Verhalten, deren magnetische Eigenschaften für die zukünftige Weiterentwicklung und Anwendung von Speichermedien diskutiert wird. Ferner untersucht dieses Forschungsfeld unter anderem den Vergleich der magnetischen Eigenschaften zwischen den ÜM-Komplexe vor dem Adsorptionsvorgang und den entsprechenden oberflächengebundenen Koordinationsverbindungen. Ziel ist es, den Einfluss der Wechselwirkungen des Substrats auf die aufgetragenen Moleküle zu identifizieren, um eventuell unerwünschte Nebenreaktionen im Vorfeld voraus zusagen und unterbinden zu können. Die größte Herausforderung hierbei ist es ÜM-Komplexe zu synthetisieren, die ihre magnetischen Eigenschaften durch den Auftragungsprozess auf das Substrat nicht verlieren. Weiterhin ist eine gewisse Vorzugsorientierung der adsorbierten Koordinationsverbindungen für zukünftige Anwendungsgebiete beispielsweise in der Spintronik erwünscht und von essentieller Bedeutung. In dieser Arbeit wird die Synthese von funktionalisierten, mehrkernigen ÜM-Komplexen und derer Eigenschaften bezüglich Physisorption sowie Chemisorption auf diversen Oberflächen untersucht. Die hier untersuchten lanthanoid(III)haltigen 15-MC-5-Metallakronen und die oktanuklearen *ferric wheels* lassen sich mit p-substituierten Pyridin- bzw. Phenolliganden funktionalisieren. Diese funktionalisierten ÜM-Komplexe eignen sich im Hinblick auf eine definierte Orientierung und gezielte Adressierbarkeit bei der Auftragung auf eine Oberfläche.

Im Bereich des molekularen Magnetismus steht die Adressierbarkeit vor allem hinsichtlich der gezielten Anregung der Magnetisierung adsorbierter Komplexe im Fokus der Forschung^[1a], um diese für zukünftige Anwendungsgebiete nutzbar zu machen. In den folgenden Abschnitten wird die dieser Arbeit zugrunde liegende Theorie näher erläutert.

I.2. Zyklisch angeordnete ÜM-Komplexe für die Untersuchungen mehrkerniger, adsorbierter Komplexe

Die zyklischen und oktanuklearen Eisenkomplexe, *ferric wheels*, gehören zu einer großen Gruppe von ÜM-Carboxylatkomplexen, die in der Literatur bereits detailliert beschrieben wurden.^[1] Der berühmteste Vertreter dieser Klasse ist ein achthgliedriges und ringförmiges Chrom(III)komplex $\{Cr_8\}$, *chromium wheel*, der folgende stöchiometrische Zusammensetzung

besitzt: $[\text{Cr}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$.^[2] Die zyklischen ÜM-Komplexe werden durch Komplexierung der Metallionen mit Pivalat-Ionen synthetisiert, wobei sich zuerst eine „Kettenform“ ausbildet. Die Metallionen sind dabei über mehrere Pivalatliganden μ_2 -verbrückt und zusätzlich durch Fluoridoliganden verknüpft. Im Falle des *ferric wheels* ($[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$, kurz: $\{\text{Fe}_8\}$) können die Eisen(III)ionen durch μ_2 -verbrückte Fluorido- bzw. Hydroxoliganden komplexiert werden. Durch Zusatz eines Templats, meist eine organische Stickstoffbase, wird die stabilisierte Ringform ausgebildet. Dabei spielen vor allem Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen des Templats und den Hydroxo- bzw. Fluoridbrücken eine treibende Kraft. Dies wird im Falle der *chromium wheels* durch die Isolierung einer intermediären „Hufeisenform“ bestätigt.^[3] Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen kann das Komplexierungsverhalten dieser ÜM-Komplexe beeinflusst und die Ringgröße des synthetisierten Komplexes gezielt gesteuert werden. Mittels Methanolyse ist es so möglich aus einem sechsgliedrigen, hydroxoverbrückten $\{\text{Fe}_6\}$ -Komplex ($[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{piv})_{10}(\text{hep})_2]$) einen ausgedehnteren, zehngliedrigen $\{\text{Fe}_{10}\}$ -Komplex ($[\text{Fe}_{10}(\text{OMe})_{20}(\text{piv})_{10}]$) zu isolieren.^[4] Wird der oktanuklearen und fluorverbrückte $\{\text{Fe}_8\}$ -Komplex ($[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{X}$ mit $\text{X} = \text{Et}_2\text{NH}$, Me_2CO) mit Ethanol oder Methanol versetzt, geht auch dieses oktanuklearen Ringsystem eine Reaktion unter Ringerweiterung zu einem zehngliedrigen und zyklisch angeordneten Eisen(III)komplex ein. Zudem lässt sich der $\{\text{Fe}_8\}$ -Präkursor durch Wasser hydrolisieren, was in der Substitution der μ_2 -Fluoridobrücken durch μ_2 -Hydroxobrücken resultiert.

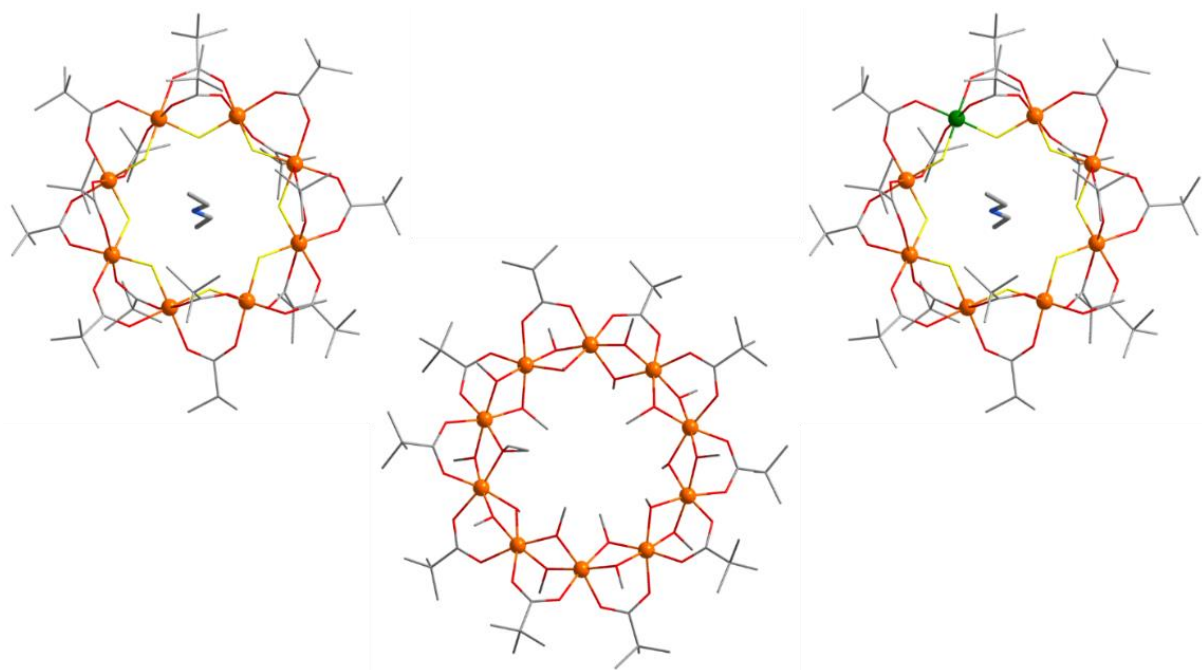


Abbildung 1: Röntgenkristallstrukturen der unfunktionalisierten *ferric wheels*; (rechts) homometallischer, achtgliedriger $\{\text{Fe}_8\}$ -Ring^{[6],[7]} mit in der Mitte befindlichen Diethylamin als Templat, Ansicht entlang der a -Achse; (links) schematische Darstellung des heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{Ni}\}$ -Ring, Ansicht entlang der a -Achse, die Position des Ni(II)-Metallions ist fehlgeordnet und besetzt $1/8$ aller Zentralatomplätze; (Mitte) homometallischer, zehngliedriger $\{\text{Fe}_{10}\}$ -Ring^[4], Methanolat als Ligand verbrückt zwischen den Zentralatomen, Ansicht entlang der c -Achse; die Fehlordnung der Pivalate sowie die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersicht halber nicht dargestellt; Fe^{3+} : orange, Ni^{2+} : grün, O^{2-} : rot, C: dunkelgrau, N: blau.

Weiterhin können auch heterometallische ÜM-Komplexe gebildet werden. Die stöchiometrische Zugabe eines Metall(II)salzes erlaubt es, ein einzelnes Übergangsmetallion des Rings zu substituieren. Als Beispiele können, die in der Literatur veröffentlichten, heterometallischen *chromium wheels* bzw. *ferric wheels* der allgemeinen Form $\{\text{Cr}_7\text{M}^{\text{II}}\}$ und $\{\text{Fe}_7\text{M}^{\text{II}}\}$ (mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co, Ni, Zn und Cd}$) genannt werden.^[5] In **Abbildung 1** sind Röntgenkristallstrukturen eines achtegliedrigen, homometallischen $\{\text{Fe}_8\}$ - sowie eines heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{Ni}\}$ -Rings, ebenso ein Beispiel des homometallischen $\{\text{Fe}_{10}\}$ -Ring dargestellt. Durch antiferromagnetische Kopplung der Chrom(III)- bzw. Eisen(III)ionen, heben sich die magnetischen Momente im ringförmigen, homometallischen $\{\text{M}_8\}$ -Komplex auf, wodurch kein resultierender Spin im Grundzustand bei tiefen Temperaturen vorliegt. Bei Substitution eines einzelnen Übergangsmetallions durch ein anderes Metallion, herrscht ein Spingrundzustand von $S \neq 0$, in Abhängigkeit vom substituierenden Metall(II)ion, vor. Dies liegt an der Tatsache, dass sich trotz vorhandener antiferromagnetischer Kopplung, die Spins der unterschiedlichen Übergangsmetalle nicht mehr vollständig aufheben können. So resultiert aus der Austauschwechselwirkung zwischen den high spin Eisen(III)-Ionen ($S = \pm 5/2$) und dem heterometallischen und bivalenten ÜM-Ion, trotz antiferromagnetischer Kopplung, eine nicht vollständige Kompensation der magnetischen Momente. Die Konsequenz ist, dass ein restlicher magnetischer Moment vorliegt und den paramagnetischen Spingrundzustand der heterometallischen Ringsysteme bewirkt. Die magnetischen Suszeptibilitäten der *chromium wheels*, als zu den zyklischen Eisenkomplexen strukturell ähnliche Systeme, wurden von Timco et al. charakterisiert.^[8] Hierbei werden die oben stehenden Eigenschaften eines Spingrundzustands von ungleich Null widergespiegelt. Der bei heterometallischen Ringsystemen beobachtbare Spin wurde auch zur Untersuchung des magnetokalorischen Effekts^[9] bei dem $\{\text{Cr}_7\text{Cd}\}$ -Ringsystem herangezogen.

Eine Anwendungsmöglichkeit für heterometallische Komplexe wäre die Nutzung als Qubits in Quantencomputer (vgl. Kap. I.5.) für die Informationsspeicherung. Hierzu müssten diese Systeme allerdings auch adressierbar auf Oberflächen adsorbiert vorliegen, wo ein weiterer Ansatzpunkt dieser Arbeit liegt.

Neben dem Einsatz von ÜM-Salzen zur Synthese heterometallischer zyklischer Verbindungen können ÜM-Salze des f-Blocks verwendet werden, um die magnetischen Eigenschaften der ringförmigen Chrom(III)komplexe zu beeinflussen. R. E. P. Winpenny et al.^[10] berichtete von einer Vielzahl an lanthanoidhaltigen *chromium wheels* ($\{\text{Cr}_6\text{Ce}\}$, $\{\text{Cr}_{12}\text{Gd}_4\}$, $\{\text{Cr}_6\text{Y}_2\}$), die im Hinblick auf den molekularen Magnetismus bemerkenswerte Eigenschaften besitzen könnten. Demzufolge wären zyklische und lanthanoid(III)substituierte ÜM-Komplexe möglich, die aufgrund der magnetischen Einzelionenanisotropie von z.B. Tb^{3+} oder Dy^{3+} , Verhalten eines Einzelmolekülmagnets (vgl. Kap. I.4.) aufweisen könnten.

Auch die ringförmigen Komplexe untereinander zu verknüpfen ist eine Möglichkeit, die von M. Affronte et al.^[11] berichtet wurde und die Synthese von ausgedehnteren, spintragenden Systemen erlaubt. Diese werden für eine Anwendung als Qubit Systeme diskutiert, da das Implementieren von so genannten 2-Qubit Gattern für die Realisierung von Prozessen an

Quantencomputern erforderlich ist. Die Qubits sollten in Abhängigkeit von der Zeit, von der Umgebung und untereinander steuerbare Systeme sein, damit für diese Quantensysteme das Speichern von Informationen erst ermöglicht werden kann. Dazu müssen zwei Qubits miteinander in Austauschwechselwirkung treten, was mittels der Verknüpfung zyklischer, heterometallischer ÜM-Komplexe über die magnetische Austauschkopplung untereinander verwirklicht wird.

Zuletzt ist hervorzuheben, dass die zyklischen Eisen(III)komplexe mit p-funktionalisierten Phenolen funktionalisiert werden können und bezüglich der Oberflächenauftragung vielversprechende Eigenschaften mit sich bringen. Die koordinierenden Phenolate ordnen sich parallel zueinander und orthogonal zur planaren Ebene des zyklischen Ringsystems an. Diese Funktionalisierung ist im Falle *chromium wheels*, auf Grund der höheren Stabilität und geringeren Reaktivität des ringförmigen Chrom(III)komplexes gegenüber Phenolen, nicht möglich. Auf die Synthese und Charakterisierung der funktionalisierten *ferric wheels* samt deren Oberflächenauftragungen und Untersuchungen wird in Kap. IV. detaillierter eingegangen.

1.3. 15-MC-5-Metallakronen als weitere Systeme für die Oberflächenadsorption

Eine weitere Familie von Komplexverbindungen, die in dieser Arbeit funktionalisiert und gegenüber der Eignung als System für eine definierte Oberflächenauftragung von mehrkernigen Komplexen untersucht wurde, sind Metallakronen. Dies sind Koordinationsverbindungen, die in Analogie zu den namensgebenden, organischen Kronenethern aus mehreren Wiederholungseinheiten aufgebaut sind.

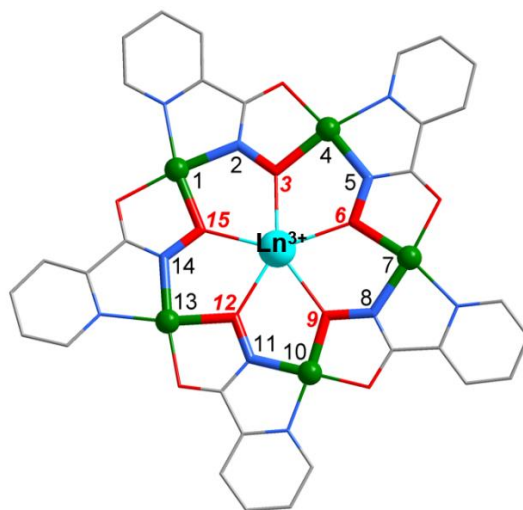


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer 15-MC-5-Metallakrone, die durch den Liganden 2-Picolinhydroxamsäure (kurz: picha) aufgebaut wurde; die Zahl fünf entspricht der Anzahl der so genannten Ringmetallionen (grün); die bezifferten Elemente (1 bis 15 geben den aufgespannten Ring, mit dessen Wiederholungseinheiten wieder (rot: O²⁻, C: dunkelgrau, N: blau); in der Mitte befindet sich das Gastion (türkis), in diesem Fall ein Lanthanoid-Ion Ln³⁺; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Metallakronen werden dabei aus [M-N-O]-Wiederholungseinheiten ausgebildet, wobei die sich wiederholende N-O-Untereinheit aus den verwendeten Liganden wie bspw. Hydroxamsäuren stammen. In Abhängigkeit der gewählten Liganden, Hydroxamsäuren^[12-15] oder Hydroxylamine^[16], lassen sich zahlreiche, strukturell vielfältige Metallakronen synthetisieren und in verschiedene Klassen einteilen. Diese werden durch die unterschiedliche Anzahl an Wiederholungseinheiten, demzufolge ihrer Größe voneinander unterschieden. Das Konzept der Notation wird an einer 15-MC-5-Metallakrone, in **Abbildung 2** dargestellt, beschrieben.

In der Literatur wurde eine Vielzahl an strukturell unterschiedlichen Metallakronen, wie die Klasse der 9-MC-3-^[18], der 12-MC-4-^{[19]-[20]}, der 15-MC-5-^[21-24] sowie der 18-MC-6-^[25] Metallakronen, bereits intensiv untersucht. Durch die große Strukturvielfalt und ihre variable Ringgröße sind Metallakronen in der Lage, sterisch anspruchsvolle Lanthanoid(III)-Ionen zu komplexieren.^[17] Zusätzlich zu der großen Strukturvielfalt ist in vielen Fällen eine gewisse Vorhersage der auszubildenden Metallakrone in Abhängigkeit der gewählten Liganden und der ÜM-Ionen und damit die Planung erwünschter Komplexeigenschaften möglich. Weiterhin ist auch die strukturelle Integrität und Stabilität dieser Systeme in Lösung von entscheidendem Vorteil für bspw. die nasschemische Oberflächenauftragung. Metallakronen zeigen in Abhängigkeit von der Koordinationsumgebung der enthaltenen Ring- und Gastmetallionen, einzelmolekülmagnetische Eigenschaften.^[26] Diese kann durch Koordination eines Lanthanoids in die Metallakrone oftmals verstärkt oder entscheidender sogar erzwungen werden.

Der Aufbau von Metallakronen als 3d-4f-Sandwichverbindungen, eröffnet zudem weitere Möglichkeiten Koordinationsverbindungen zu synthetisieren, die durch molekular magnetische Eigenschaften charakterisiert sind.^[27]

In dieser Arbeit wird auf die Synthese bereits literaturbekannter, lanthanoidhaltiger 15-MC-5-Metallakronen^[17] ($\{\text{SmNi}_5\}$ -, $\{\text{LaZn}_5\}$ - und $\{\text{DyNi}_5\}$ -Metallakronen) eingegangen und beschrieben wie durch deren gezielte Funktionalisierung vielversprechende Eigenschaften für die Oberflächenadsorption realisiert werden (vgl. Kap. V.).

1.4. Eigenschaften von Einzelmolekülmagneten

Das Phänomen der Einzelmolekülmagnete (aus dem englischen, **single molecule magnets**, SMM) wurde, seit der Entdeckung des populären $\{\text{Mn}_{12}\text{Ac}\}$ -Cluster (siehe **Abbildung 5**) im Jahre 1993^[28], detaillierter untersucht, was letztendlich zur Gründung des Forschungsfeldes des molekularen Magnetismus beitrug. Bereits vor der Entdeckung des ersten Hystereseverhaltens an einzelnen Molekülen, wurde nachgewiesen, dass verbrückte, spintragende Metallzentren untereinander in eine Austauschwechselwirkung treten. Dieses, damals nur bei ausgedehnten Festkörperstrukturen, wie beispielsweise den Ferromagneten (etwa Magnetit oder AlNiCo-Legierungen), bekannte Hystereseverhalten konnte in dieser Art

und Weise auch bei gewissen einzelnen Komplexen unterhalb der „Blocking Temperatur“ nach Magnetisierung mittels eines externen Magnetfelds nachgewiesen werden. Der molekulare Magnetismus befasst sich mit den vorkommenden Austauschwechselwirkungen diskreter Komplexe oder über molekülchemische Synthesen erhaltene Systeme. Die Beschreibung der zwischen zwei benachbarten Ionen stattfindenden, Austauschwechselwirkungen wird dabei unter anderem vereinfacht durch die Goodenough-Kanamori-Anderson Regeln (GKA-Regeln)^[30-32] wiedergegeben. Diese Regeln fassen Symmetriebetrachtungen und Elektronenbesetzungen von miteinander überlappenden Atomorbitalen zusammen. Dabei wird das Pauli-Verbot berücksichtigt, um den Superaustausch zwischen verbrückten paramagnetischen Übergangsmetallionen theoretisch zu behandeln. In Abhängigkeit der Elektronenbesetzung der beteiligten Orbitale können antiferrromagnetische oder ferromagnetische Austauschwechselwirkungen zwischen verbrückten Übergangsmetallionen, auf Grund der zu beachtenden Pauli-Repulsion, hervorgesagt werden.

Im Hinblick auf zukünftige Anwendungsbereiche von SMMs wird unter anderem die Nutzung in Spintronik-Bauelementen zur Informationsverarbeitung, als Kontrastmittel in der Magnetresonanztomographie^[33a] sowie der Gebrauch in Kühlmedien unter Ausnutzung des thermodynamischen magnetokalorischen Effekts^[34] diskutiert. Nicht zu vernachlässigen sind allgemeine magnetische Studien von paramagnetischen Ionen, wenn diese in intra- oder intermolekular Wechselwirkungen zu anderen Atomen treten und Einblicke in neue Theorien und Gesetzmäßigkeiten ermöglichen.

Der, für die SMMs zu beobachtende, typische Hystereseverlauf wird durch das Maximieren der effektiven Energiebarriere U_{eff} für eine effizientere Datenspeicherung positiv beeinflusst. Folglich liegen die Spingrundzustände durch die Energiebarriere besser voneinander separiert vor und können längere Relaxationszeiten im ausgerichteten und magnetisierten Zustand aufweisen. Die effektive Energiebarriere hängt dabei proportional von zwei Faktoren ab, und zwar dem Gesamtspin S der Elektronen und der magnetischen Anisotropie D (vgl. Formel **(1)**). Die magnetische Anisotropie D legt dabei eine intrinsisch vorgegebene Magnetisierung des Moleküls bei tiefen Temperaturen fest, wenn es in einem externen Magnetfeld vorliegt.

$$U_{eff} = D \cdot S^2 \quad (1)$$

Aufgrund der Relaxationsbarriere bleibt trotz Abschaltens des externen Magnetfelds die Magnetisierung der Moleküle erhalten, wenn diese zuvor bei tiefen Temperaturen unterhalb der „Blocking Temperatur“ magnetisiert wurden (magnetische Remanenz, vgl. **Abbildung 4**). Der vorliegende Zustand wird durch diverse Relaxationsprozesse in seine gleichmäßig bevölkerten und entarteten M_S -Zustände des Spingrundzustandes bei tiefen Temperaturen zurückgeführt. Bei den möglichen Relaxationsprozessen der M_S -Zustände handelt es sich unter anderem um thermische Relaxationsprozesse, die durch die Relaxationszeit τ quantifiziert werden können. In Formel **(2)** ist dabei der zeitlich exponentielle Verlauf der Abnahme der Magnetisierung $M(t)$ zum Zeitpunkt t angegeben.

$$M(t) = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2)$$

Hierbei ist M_0 die Magnetisierung des Materials zum Zeitpunkt $t = 0$. Mittels der Arrhenius-Gleichung (Formel (3)) lässt sich der temperaturabhängige Verlauf der Relaxationsrate τ^{-1} des so genannten Orbach-Prozesses, dem Kehrwert der Relaxationszeit τ ermitteln.

$$\tau(T)^{-1} = \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{U_{\text{eff}}}{kT}\right) \quad (3)$$

Die Relaxationsrate $\tau(T)^{-1}$ ist dabei ebenfalls durch einen exponentiellen Verlauf definiert. Hierbei ist τ_0^{-1} die Relaxationsrate bei niedrigen Temperaturen, U_{eff} die effektive Energiebarriere (siehe Formel (2)) und k die Boltzmann-Konstante.

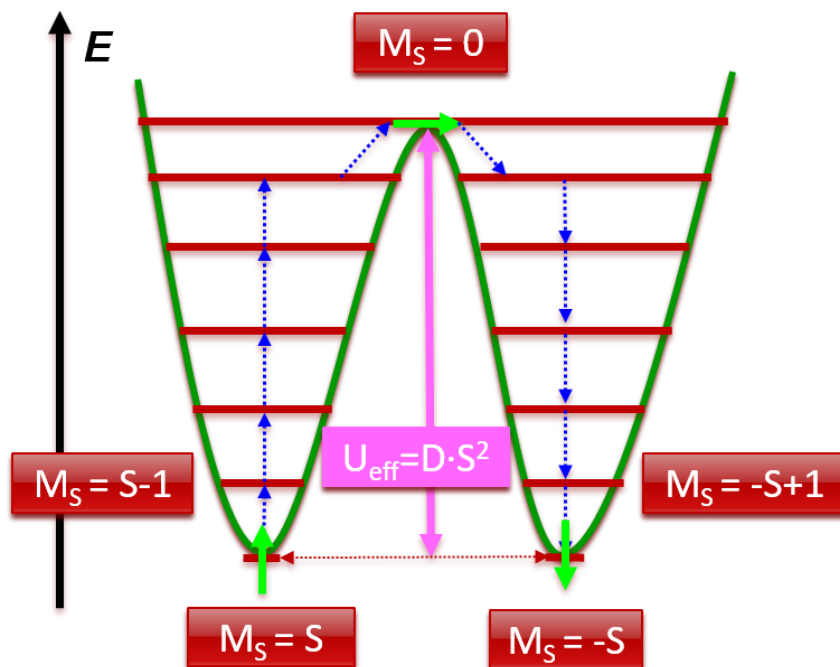


Abbildung 3: Zwei mögliche, im Potentialverlauf (dunkelgrüne Linie) des Spingrundzustandes bei tiefen Temperaturen durch die effektive Energiebarriere U_{eff} , separierte M_S -Zustände. Die M_S -Zustände liegen ohne angelegtes externes Magnetfeld, aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung, entartet und gleichmäßig bevölkert vor. Die Besetzung der jeweiligen Potentialmulden lässt sich durch die Ausrichtung des externen Magnetfeldes beeinflussen, bis alle magnetischen Momente der Elektronenspins (hellgrüne Pfeile) gleich ausgerichtet sind und damit die Hysteresekurve der SMM-Verbindung den Wert der magnetischen Sättigung erreicht hat. Durch Veränderung oder Abschalten des externen Magnetfeldes ändert sich die Boltzmann-Verteilung der energetischen Zustände (rote Linien) des favorisierten Spingrundzustandes. Dabei sind Relaxationsprozesse, wie thermische Prozesse (blaue, gestrichelte Linie) oder Tunnelprozesse zwischen isoenergetischen M_S -Zuständen (rote, gestrichelte Linie) möglich. Im Gleichgewichtszustand liegt die Verbindung nicht magnetisch vor; diese Abbildung wurde nach einer publizierten Grafik modifiziert.^[33b]

In **Abbildung 3** ist der Potentialverlauf der beiden möglichen M_S -Zustände eines, bei tiefen Temperaturen im Spingrundzustand befindlichen, SMMs dargestellt.

Über den exponentiellen Verlauf der Relaxationsrate lässt sich die effektive Energiebarriere mittels einer zeitabhängigen statischen dc-Messung der Magnetisierung oder aber auch durch Anlegen eines externen oszillierenden Magnetfeldes per ac-Suszeptibilitätsmessung bestimmen. Der näherungsweise exponentielle Abfall der Magnetisierung erlaubt einen Einblick in die Relaxationsprozesse und damit auch in die magnetischen Eigenschaften des SMMs. Die zeitliche Abnahme der Magnetisierung wird in Spin-Gitter-Relaxationsprozesse, die auf Wechselwirkungen zwischen Phononen und den Elektronenspins basieren, sowie in Quantentunnelprozesse, deren Ursprung in der Quantenmechanik zu finden ist, unterteilt.

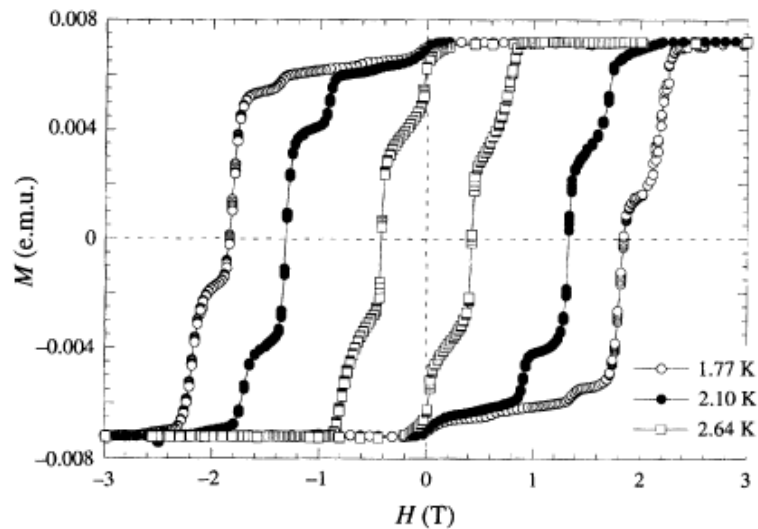


Abbildung 4: Magnetische Hysteresekurven bei 1,77 K, 2,10 K und 2,64 K von $\{Mn_{12}Ac\}$. Der stufenförmige Verlauf beruht auf Relaxationsprozesse des Quantentunnels der Elektronen durch die Energiebarriere.^[35]

Die Spin-Gitter-Wechselwirkungen werden über die Orbach- (vgl. Gleichung (3)) und Ramanprozesse sowie die direkten Prozessen beschrieben.^[36] Durch den Raman-, Quantentunnel- und den direkten Prozess muss die Arrhenius-Gleichung (Gleichung (3)) um zusätzliche Terme erweitern werden. Diese sind von der magnetischen Feldstärke oder von der Temperatur abhängig (vgl. Kap. V.).

Der Orbach-Prozess ist, anschaulich beschrieben, der Übergang zwischen M_S -Zuständen unterschiedlichen Vorzeichens durch Energieanregung und damit dem Überschreiten der effektiven Energiebarriere (vgl. **Abbildung 3**, dunkelblau, gestrichelte Pfeile). Der oben erwähnte Quantentunnel-Prozess kann nur über quantenmechanische Modelle erklärt werden und charakterisiert hier die Besetzungsänderung zweier, in unterschiedlichen Potentialmulden befindlichen, isoenergetischer M_S -Zustände (vgl. **Abbildung 3**, roter, gepunkteter Doppelpfeil). Der direkte Prozess beschreibt die Übergänge zwischen zwei nicht zueinander isoenergetischen M_S -Zuständen mittels Wechselwirkung zu einem Phonon geeigneter Energie. Dahingegen wird der Raman-Prozess durch den Übergang in einen energetisch ungünstigeren, virtuellen Zustand mit darauffolgendem Übergang in einen energetisch tiefliegenden Zustand unter Emission eines Phonons unterschiedlicher Energie definiert.

Im Forschungsbereich des molekularen Magnetismus wurde der Fokus zunächst auf die Synthese und die Darstellung von SMMs mit hoher Nuklearität und hohem Spingrundzustand gelegt, um molekulare Magnete mit einer großen Energiebarriere und damit auch mit einer längeren Relaxationszeit τ zu erhalten. So wurde beispielsweise ein SMM mit einem Spingrundzustand von $S = 83/2$ ^[37] synthetisiert und charakterisiert. Jedoch berichtete 2011 Neese et al.^[41], dass es viel wichtiger ist die magnetische Anisotropie von molekularen Magneten zu beeinflussen und zu steuern, um effizientere Einzelmolekülmagnete synthetisieren zu können. So werden, in Abhängigkeit von den gewählten d- oder f-Metallionen und deren Koordinationsgeometrie, auch Moleküle isoliert, die trotz niedriger Nuklearität magnetische Eigenschaften im Sinne eines SMM besitzen. Zu nennen ist hier der Begriff der Einzelionenmagnete (engl. single ion magnets, kurz SIM). So zeigten Untersuchungen an einigen lanthanoid(III)haltigen Koordinationsverbindungen, wie dem berühmten {TbPc₂}-Cluster (vgl. **Abbildung 5**), dass diese Verbindung trotz geringem Spingrundzustand bei tiefen Temperaturen das Verhalten eines SMMs mit einer großen Energiebarriere von etwa $U_{eff} = 641$ K aufweist.^[40]

Die Seltenerdmetalle wurden anfangs für die Synthese von molekularen Magneten kaum beachtet, da diese für das Erreichen eines hohen Gesamtspingrundzustandes nur schwache intramolekulare Austauschwechselwirkungen zeigen. Erst die magnetische Charakterisierung der {TbPc₂}-Cluster und deren hohe magnetische Anisotropie ließen die Seltenerdmetalle wieder in den Fokus der Erforschung effizienterer SMMs rücken. Dies ist unter anderem ein Grund in der hier vorliegenden Arbeit, lanthanoid(III)haltigen Metallakronen als SMMs (vgl. Kap. I.3. und Kap. V.) für die Oberflächenuntersuchungen mittels der Funktionalisierung zu untersuchen. Einige Ausschnitte der Kristallstrukturen literaturbekannter SMMs sind in **Abbildung 5** exemplarisch dargestellt.

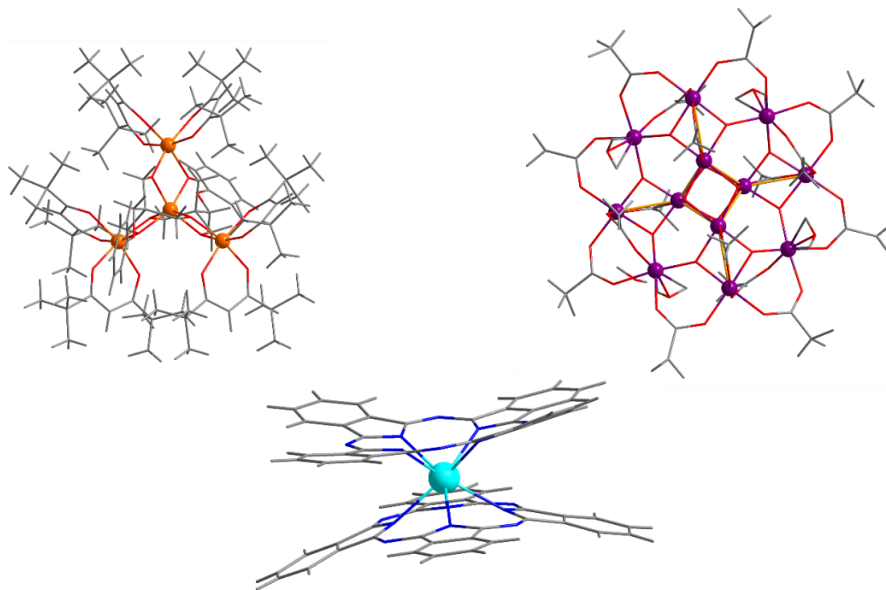


Abbildung 5: Einzelne Ausschnitte der Kristallstrukturen einiger Komplexverbindungen, die SMM Verhalten aufweisen; (*links*) {Fe₄}-Cluster^[38]; (*rechts*) {Mn₁₂Ac}-Cluster^[39]; (*Mitte*) {TbPc₂}-Cluster^[40]; (rot: O²⁻, dunkelgrau: Kohlenstoff, blau: Stickstoff, orange: Fe³⁺, violett: Mangan, türkis: Terbium).

1.5. Qubit-Systeme als Anwendungsbeispiel adsorbierter, spintragender Komplexe

In den aktuell verfügbaren, elektronischen Speichermedien sind magnetische Materialien auf einer Oberfläche aufgebracht, die durch ein externes Magnetfeld magnetisiert werden können. Magnetoresistive Effekte, wie zum Beispiel der magnetische Tunnelwiderstand^[42] (engl.: tunnel magnetoresistance, kurz: TMR), werden für das Speichern und Auslesen der auf dem Objektträger befindlichen Information genutzt, indem ein Lesekopf über die ferromagnetischen Dünnschichten rastert. Die zwei ferromagnetischen Schichten liegen durch eine Tunnelbarriere (Isolationsschicht) separiert vor und können gesondert durch ein externes Magnetfeld ausgerichtet werden (magnetischer Tunnelkontakt). Ist die statistische Verteilung der Elektronenspins der beiden ferromagnetischen Schichten parallel zueinander magnetisiert, erfolgt ein Tunnelprozess der Elektronen mit einer erhöhten Tunnelwahrscheinlichkeit durch die Isolationsschicht. In der antiparallelen Ausrichtung der Elektronenspins zwischen den beiden vorliegenden Schichten, ist die Tunnelwahrscheinlichkeit erniedrigt, sodass sich der Tunnelstrom verringert und der elektrische Widerstand vergrößert wird. Dementsprechend lässt sich der Widerstand zwischen den Schichten gezielt variieren, was zum Auslesen der Festplatte (bzw. der Bit-Informationen) herangezogen wird.

Die Herausforderung der heutigen Technik ist es effizientere Festplatten mit höheren Speicherkapazitäten zu entwickeln, was im Hinblick auf den einschränkenden Faktor des superparamagnetischen Limits der magnetischen Materialien bald erreicht wird.^[43] Das zunehmende Wachstum an zu speichernden Informationen, zusätzlich zu der voranschreitenden Miniaturisierung der elektronischen Geräte, machen die stetige Weiterentwicklung dieser Speichermedien nötig. Das superparamagnetische Limit beschreibt hierbei anschaulich die Aufhebung der Domänenstrukturen der Weiss'schen Bezirke unter Ausbildung von Ein-Domänen-Partikeln. Dabei sind auf Grund der drastischen Reduzierung bei Minimierung der Größe einzelner magnetischer Bits die anisotropen Energiebarrieren zu ungünstig und werden aufgehoben. Das System weist nun superparamagnetisches Verhalten auf und kann nicht mehr zu Speicherung von Informationen ausgenutzt werden. Der Hystereseverlauf eines Superparamagneten wird nämlich durch eine nicht vorhandene magnetische Remanenz gekennzeichnet. Diese Remanenz ist für das Speichern von Daten essentiell. Die superparamagnetischen Materialien sind jedoch nur magnetisiert, wenn diese sich in einem externen Magnetfeld befinden.

Ein Ansatz zur Verbesserung der Auslesetechnik, basierend auf einer spintronischen Informationssicherung ist die Weiterentwicklung von Systemen zur Realisierung genannter Quantencomputer. Hiermit würde das Problem des einschränkenden superparamagnetischen Limits, das in klassischen Speichersystemen vorliegt, gelöst werden. Der Forschungszweig des Quantencomputings befasst sich unter anderem mit dem Speichern von Bitinformationen durch das Auslesen einzelner spintragender und oberflächenadsorbierter Quantenteilchen (den so genannten Qubits), mittels magnetischer Wechselwirkung zu einem, über diese

Oberfläche rasternden, Lesekopf. Der Vorteil der Nutzung von Qubits als spintragende, magnetische Moleküle ist deren Möglichkeit Informationen in mehr als nur den zwei klassischen Zuständen (spin-up bzw. spin-down) pro individuellem magnetischen Bit zu speichern. Als Beispiel hierfür wird der heterometallische $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ *chromium wheel* (vgl. Kap. I.2.) diskutiert, mit einem Spingrundzustand von $S = 1/2$. Gleichung (4) zufolge, lassen sich alle Superpositionen des betrachteten Spinzustands in einem quantenmechanischen System mittels einer Wellenfunktion $|\Psi\rangle$ zusammenfassen, die von den Spinzustandsfunktionen $|i\rangle$ (mit $i = \uparrow, \downarrow$) abhängt.^[44]

$$|\Psi\rangle = \alpha|\uparrow\rangle + \beta|\downarrow\rangle \quad (4)$$

Hierbei sind α und β komplexe Zahlen, für die folgende Gesetzmäßigkeit gilt:

$$|\alpha|^2 + |\beta|^2 = 1 \quad (5)$$

Der quantenmechanische Spinzustand lässt sich anschaulich über eine Bloch-Kugel^[45] beschreiben (vgl. **Abbildung 6**).

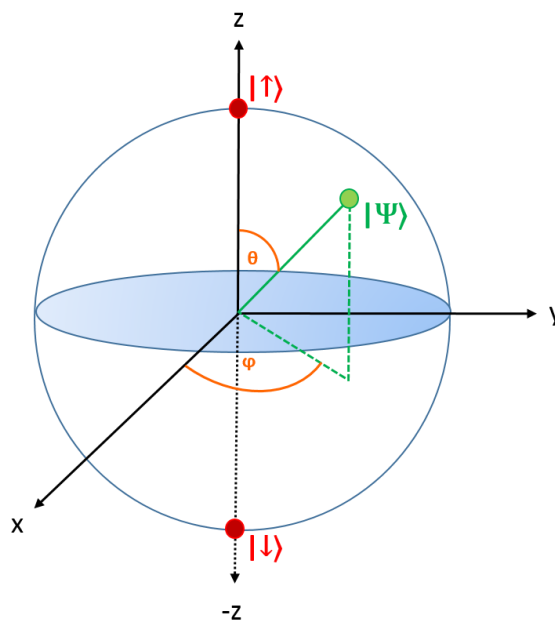


Abbildung 6: Schematisch Darstellung der Bloch-Kugel eines Qubits (grüner Punkt); modifizierte Grafik nach M. A. Nielsen, „Quantum Computation and Quantum Information“,^[45] der zu beschreibende Zustand $|\Psi\rangle$ (grüne Linie) wird durch Formel (5), in Abhängigkeit der Spinzustandsfunktionen (rote Punkte bei $\theta = 0^\circ$) wiedergegeben, wobei θ dem Winkel zwischen der y- und z-Achse sowie φ dem Winkel zwischen x- und y-Achse entspricht.

Dabei sind alle auf der Kugeloberfläche zu erreichenden Zustände erlaubt. Konsequenterweise resultiert daraus eine wesentlich höhere Anzahl an möglichen Zustände, die ein einzelnes magnetisches Qubit, im Vergleich zu der klassischen Magnetisierungsmethode von ferromagnetischen Dünnschichten, aufweisen kann. Dementsprechend lässt sich hiermit eine vielfältigere und effizientere Möglichkeit zur Erhöhung der Speicherdichte eröffnen.

Zur Untersuchung der spintragenden Quantenteilchen werden meist magnetische Moleküle oder auch ausgedehntere Festkörperstrukturen, wie Fe/Pt-Nanopartikel herangezogen. Der Vorteil der Nanopartikel gegenüber den magnetischen Molekülen, ist vor allem deren hohe Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen. Dagegen lassen sich in molekularen Systemen die Eigenschaften, wie Größe der Qubits, magnetische Anisotropie und Orientierung der spintragenden, magnetischen Moleküle, bezogen auf das Adsorptionsverhalten auf ein Substrat, durch eine gezielte Synthese und Funktionalisierung dieser Systeme effizienter steuern.^[46]

Zentrale Bedeutung für die Eignung und Realisierung von magnetischen Molekülen, die als Qubits in Quantencomputern eine Anwendung finden sollen, sind folgende von DiVincenzo zusammenfassend formulierte Kriterien aufgelistet:^[47]

- (1) Die Qubits sollten in der Größe einheitlich definiert sein und festgelegte M_S -Spinzustände besitzen. Zudem sollten die magnetischen Zustände der Qubit-Systeme, die unmittelbar an dem Datenverarbeitungs- bzw. dem Ausleseprozess beteiligt sind, getrennt von den passiven magnetischen Zuständen angeregt werden können („scalability“).
- (2) Die magnetischen Anfangs- und Endspinzustände des Qubit-Systems sollten einheitlich charakterisiert vorliegen, um diese für den Ausleseprozess in Quantencomputern nutzbar machen zu können (u.a. „initialization“).
- (3) Das „Entanglement“ beschreibt eine mögliche Austauschwechselwirkung zwischen untereinander koppelnden, magnetisierbaren Molekülen. Für einen möglichen Einsatz von magnetischen Molekülen in Qubits ist dies zur Entwicklung von Quantencomputern essentiell. Hierbei wird zusätzlich die Erforschung von 2-Qubit Gattern gefordert.^[48] Diese beschreiben zentrale Operationen (z.B. Rotation, Spiegelung und Inversion),^[45] die für die Verarbeitung von Ein- und Ausgangsquantenzuständen in einem quantenmechanischen Modell notwendig sind. Dementsprechend sollten die spintragenden Moleküle steuerbare, mit der Umgebung und untereinander wechselwirkende Qubit-Systeme sein, die spezifisch definierte Anfangs- und Endspinzustände besitzen.
- (4) Adsorbierte, magnetische Moleküle sollten durch eine niedrige Dekohärenzzeit charakterisiert und von äußeren Einflüssen, wie der Wechselwirkung zu den umgebenden Oberflächenatomen, entkoppelt und ungestört vorliegen. Die Dekohärenzzeit gibt dabei die Zeit der Dynamik eines Quantenteilchens wieder, das in Wechselwirkung zu dem umgebenden System steht. Die Manipulation durch die Umgebung sollte dabei möglichst reduziert werden.

Diese Kriterien können gezielt durch die vielfältigen Möglichkeiten der Synthese und Charakterisierung im Forschungsfeld des molekularen Magnetismus beeinflusst und berücksichtigt werden. Als Beispiel dient der heterometallische $\{Cr_7Ni\}$ chromium wheel, der

in Bezug auf dessen Kohärenzzeit charakterisiert wurde ($3 \mu\text{s}$ bei einer Temperatur von 3 K)^[49a] und durch die Verknüpfung der *chromium wheels* untereinander^[11] Austauschwechselwirkungen zwischen den achtegliedrigen, spintragenden und zyklischen Komplexen ermöglicht („Entanglement“, vgl. Kap. I.2.).

Jedoch zeigten die ersten experimentellen Studien von weiteren oberflächenadsorbierten, magnetischen Komplexe, dass diese ihre magnetischen Eigenschaften, im Unterschied zu den Charakteristiken des kristallinen Feststoffs, verlieren, wenn diese in Wechselwirkung zu Substratomen treten (vgl. Kap. II.). Der Fokus dieser Arbeit beruht auf der Untersuchung der einheitlich definierten Orientierung einzelner funktionalisierter Komplexe (vgl. Kap. III.). 2012 berichtete die Firma D-Wave^[49b], dass es gelungen ist ein Quantencomputer zu entwickeln, mit dem beispielsweise die Faltung eines Proteins besonders effizient und schnell simuliert werden konnte, um letztendlich die Aktualität dieser Qubit-Forschung zu betonen.^[49c]

1.6. Oberflächenauftragungsmethoden für adsorbierte mehrkernige ÜM-Komplexe

Es gibt eine Vielzahl an möglichen Oberflächenauftragungs- und Untersuchungsmethoden, deren momentaner Forschungsstand in Kapitel II. diskutiert wird. Dabei sollten die Auftragungsmethoden in Abhängigkeit von der Stabilität des zu adsorbierenden Moleküls gewählt werden. In den folgenden Abschnitten wird auf die Oberflächenauftragungs- und Untersuchungsmethoden eingegangen, die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gebracht wurden.

Im Grunde genommen bestehen die Oberflächenauftragungsmethoden aus zwei verschiedenen Methoden, und zwar aus der Physisorption und der Chemisorption. Während die Physisorption sich auf die physikalische Wechselwirkungen (z.B. mittels attraktiver Van-der-Waals Kräfte durch Dipol- oder Dispersionswechselwirkungen) zwischen dem Molekül und dem Substrat beschränkt, wird im Falle der Chemisorption eine kovalente, chemische Bindung zwischen Adsorbat und Substrat ausgebildet.^[50] Dabei sind die attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen Substrat und Adsorbat langreichweitige und schwach ausgeprägte Kräfte, die im Größenbereich der Kondensationsenthalpien liegen.^[50] Zudem liegt bei Physisorptionsvorgängen ein Gleichgewicht zwischen der, in der Lösung bzw. in der Gasphase befindlichen, nicht adsorbierten Moleküle (Adsorptiv) und den physisorbierten Molekülen (Adsorbat) vor. Das temperatur- und konzentrationsabhängige Gleichgewicht wird dabei durch attraktive Van-der-Waals Kräfte und repulsive Wechselwirkungen (Pauli-Repulsion) beeinflusst.^[51]

Der Vorteil der Physisorption ist, im Vergleich zu der Chemisorption, dass dies eine besonders simple und schnell durchzuführende Methode ist, die keine Vorfunktionalisierung des zu adsorbierenden Moleküls fordert und Informationen über den Adsorptionsprozess der Moleküle erlaubt. Der Auftragsprozess dieser Moleküle wird durch das vorangegangene Lösen der Moleküle in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. durch die Sublimation des

Adsorbats auf das Substrat (chemische Gasphasenabscheidung, kurz CVD, engl. für **chemical vapor deposition**), erreicht. Jedoch sollte das zu adsorbierende Molekül in Lösung stabil bzw. sublimierbar sein.

Als Methoden der Wahl wurden für diese Arbeit die so genannten Spin-Coating-^[52] und Drop-Casting-Verfahren ausgewählt. Im ersten Fall wird die jeweilige Oberfläche in eine Lösung aus dem gelösten Adsorbat getaucht und diese Oberfläche anschließend in eine Zentrifuge überführt. Das Substrat wird mit einer bestimmten Rotationsgeschwindigkeit gedreht, um Lösungsmittelbestandteile und andere Objekte, die nicht physisorbiert vorliegen, von der Oberfläche zu entfernen. In der zweiten Methode des Drop-Castings wird die Lösung des gelösten und zu adsorbierenden Systems auf das Substrat getropft und anschließend an der Luft getrocknet.

Die Nachteile der Physisorption sind im Grunde genommen vor allem die schwachen resultierenden, physikalischen Kräfte zwischen der Oberfläche und den aufzutragenden Molekülen, die zu keiner stabilen Langzeitadsorption führen. So werden z.B. Adsorbate durch einen Spülvorgang von deren ursprünglicher Position verdrängt. Zum anderen lassen sich mittels Physisorption keine gezielten Monolagen, bestehend aus den adsorbierten Molekülen, anfertigen. Durch die physisorbierten Auftragungsmethoden lassen sich nämlich weder die lokalen Konzentrationen, noch die Orientierungen der Moleküle gezielt steuern.

Eine weitere Auftragsvariante ist die der Chemisorption. Diese besitzt zu Anfang die gleichen Eigenschaften wie im Falle der Physisorption, und zwar der Annäherung des aufzutragenden Moleküls an die Oberfläche auf Grund attraktiver und langreichweitiger Van-der-Waals Wechselwirkungen. Auch bei dieser Annäherung der Adsorbate an das Substrat sind temperatur- und konzentrationsabhängige Gleichgewichte zu berücksichtigen. Der große Unterschied ist hier die nachfolgende, zusätzliche Ausbildung einer chemisch kovalenten Bindung zwischen den Orbitalen der Oberflächenatome und den Atomorbitalen des Adsorbats. Der Vorteil der Chemisorption ist demzufolge eine besonders stabile Verankerung der adsorbierten Moleküle, sodass diese trotz äußerer Einflüsse oberflächengebunden bleiben. So sind sogar chemische Reaktionen an diesen chemisorbierten Systemen möglich. Dies wird auch für die Untersuchungen von Reaktionen an chemisorbierten, selbstorganisierenden Monoschichten (engl.: **self assembled monolayers**, kurz: SAM, vgl. Kap. II.) ausgenutzt.

Weiterhin zeigten Untersuchungen an chemisorbierten Molekülen, dass durch die Bildung kovalenter Bindungen zwischen Adsorbat und Substrat auch interatomare Bindungen zwischen Oberflächenorbitalen beeinflusst und sogar gebrochen werden können.^[53] Dementsprechend sind komplexe Theorien und Modelle heranzuziehen, die die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberflächen zu reproduzieren versuchen. Es wird erforscht daraus schließlich Informationen über mögliche, meist unerwünschte, Nebenreaktionen während des Adsorptionsprozesses vorhersagen zu können. Ein beispielhafter Chemisorptionsvorgang, der in der Literatur oft Verwendung findet, ist der von

Thiol-funktionalisierten Molekülen auf ein Goldsubstrat. Die spezifische Bildung der Gold-Schwefel-Bindung wird unter anderem über eine radikalvermittelte Reaktion erhalten.

Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden zur Adsorption kovalent gebundener Moleküle sind die Hydrosilylierung^[54] und die Thiol-En-Addition.^[55]

Die Thiol-En-Addition ist eine Click-Chemie Reaktion,^[56] die eine hohe Effizienz, eine einfache Durchführung und keine Nebenprodukte aufweist, sowie hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und hohe Ausbeuten besitzt. Es handelt sich ebenfalls um eine radikalvermittelte Reaktion, die unter Photoinitiation oder per thermischer Anregung ablaufen kann. Die Thiol-En-Addition wird ausgenutzt, um durch Ausbildung einer Schwefel-Kohlenstoff Bindung, organische Thiolverbindungen mit terminalen Alkenen kovalent untereinander verknüpfen zu können. Die Reaktionsgleichung ist in **Abbildung 7** dargestellt, wobei es zwei Varianten gibt diese Reaktion ablaufen zu lassen, und zwar durch eine homolytische, radikalische Addition oder heterolytisch per Michael-Addition.^[55] In dieser Arbeit ist die Thiol-En Addition für die mögliche Chemisorption von Alken-funktionalisierten Molekülen auf Thiol-funktionalisierten Oberflächen untersucht worden.

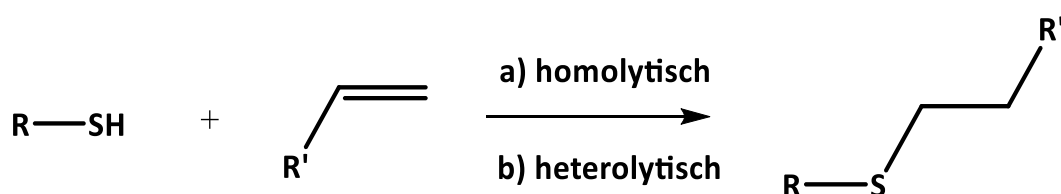


Abbildung 7: Reaktionsgleichung der Thiol-En Addition, modifiziert nach einer bereits veröffentlichten Publikation.^[55]

Die Methode der Hydrosilylierung nutzt die Insertion einer zuvor durch Behandlung mit Fluorwasserstoff gebildeten Si-H-Bindung in eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung aus, um daraus organische Siliziumverbindungen herzustellen. Dementsprechend wird aus einer Si-H-Bindung mittels Hydrosilylierung eine kovalente und sehr stabile Si-C-Bindung ausgebildet, was hier hinsichtlich der Chemisorption Alken-funktionalisierter Moleküle auf vorbehandelte Siliziumoberflächen ausgenutzt werden soll. Die Hydrosilylierung findet in der Industrie und der Forschung vor allem bezüglich der Synthese wichtiger Organosiliziumverbindungen Anwendung. So werden bspw. hochmolekulare Polysiloxanverbindungen mittels Hydrosilylierung in organische Polymere eingebaut, um neuartige, hitzebeständigere Polymere auf Silizium-Kohlenstoffbasis zu synthetisieren und zu untersuchen.^[57] Der Vorteil der Hydrosilylierung ist vor allem die, aus dieser UV-photolytisch^[58], radikalvermittelt^[59] oder thermisch^[60] initiierten Reaktion resultierende, stabile und kovalente Si-C-Bindung. Demzufolge kann mittels dieser Auftragungsmethode eine besonders stabile Verankerung von chemisch oberflächenverankerten Molekülen erhalten werden.

1995 untersuchten Schlenoff et al.^[61] den Deckungsgrad, die Oberflächenrauigkeit, sowie thermische und photolytische Stabilität der chemisorbierten kovalenten Gold-Schwefelbindungen, wenn organische Thiole, wie in dem Fall Alkanthiole, zuvor auf ein

Goldsubstrat aufgebracht wurden. Dabei wurden die kovalent gebundenen organischen Thiolverbindungen über Isotopenmarkierung (^{35}S) und anschließender Verwendung eines Szintillationszählers analysiert. Es zeigte sich, dass die spezifisch gebildeten Gold-Schwefel Bindungen nicht so stabil sind, wie es der kovalente Charakter dieser Bindung vermuten lässt. Die Problematik besteht darin, dass die gold-gebundenen Schwefelatome auch untereinander in Wechselwirkung treten und miteinander reagieren können. Folglich werden, bei einem geeigneten Abstand zwischen benachbarten, chemisorbierten Alkanthiolen, Disulfidbrücken ausgebildet und, vor allem bei Anregung mittels UV Licht, die Desorption der oberflächen-gebundenen, schwefeltragenden Moleküle initiiert. Dementsprechend ist die Auftragung von organischen Thiolen auf eine Goldoberfläche hinsichtlich der langfristigen Stabilität für die zukünftige Anwendung von adsorbierten, spintragenden Molekülen in bspw. Quantencomputer nicht optimal.

In dieser Arbeit wird die Chemisorption mehrkerniger ÜM-Komplexe auf Siliziumoberflächen per Hydrosilylierung untersucht, um diese für die stabile Verankerung der zyklischen Eisenkomplexe bzw. Metallakronen nutzbar zu machen. 2002 berichtete Buriak et al.^[62], dass mehrere Hydrosilylierungsvarianten angewendet werden können, um Alken-funktionalisierte Moleküle auf eine Siliziumoberfläche zu chemisorbieren. In **Abbildung 8** sind zwei dieser möglichen Varianten schematisch dargestellt.

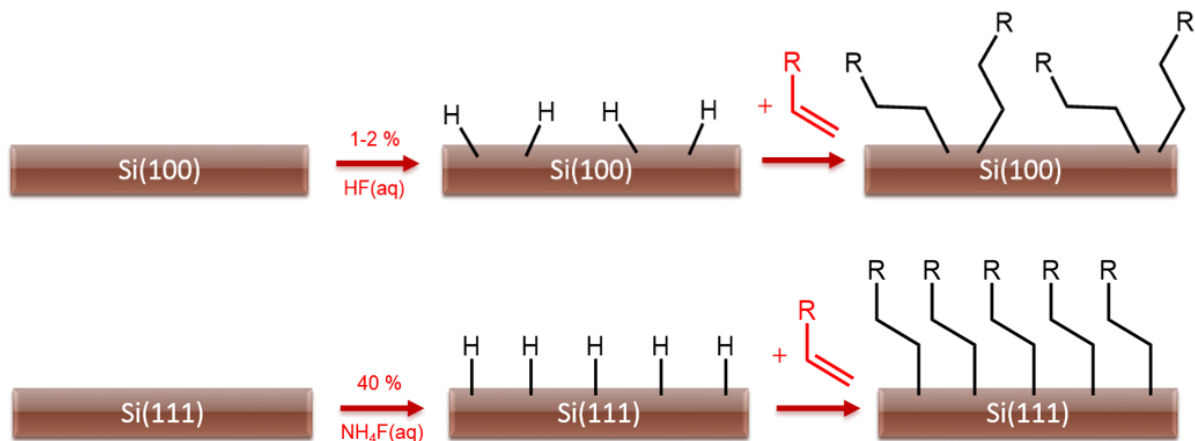


Abbildung 8: Etching-Prozedur auf verschiedenen Silizium-Oberflächen für die Chemisorption von terminal Alken-funktionalisierten Molekülen. Die Änderung der Etching-Komponenten durch Verwendung von HF bzw. NH_4F führt zu zwei möglichen Anordnungen der, in die Si-H-Bindung insertierten, Alken-funktionalisierten Moleküle; die Grafik ist nach einer bereits publizierten Arbeit modifiziert worden.^[62]

Wie in **Abbildung 8** zu sehen, sind in Abhängigkeit von der HF- bzw. NH_4F Komponente und der gewählten Siliziumoberfläche, unterschiedliche Orientierungen der hydrosilylierten Moleküle zu erwarten. Auf der einen Seite werden durch Vorbehandlung der Si(100)-Oberfläche mit einer wässrigen 1-2 % Flußsäure-Lösung, chemisorbierte $=\text{SiH}_2$ Dihydride auf der obersten Oberflächenlage konstruiert. Das anschließende Erhitzen unter Rückfluss der, in entgastem Mesitylen, gelösten Alken-funktionalisierten Moleküle, führt zur Ausbildung nicht einheitlich orientierter Adsorbate. Dem zugrundeliegend können nur unter erschwerten

Bedingungen Aufnahmen der Oberfläche mit Hilfe eines Rastersondenmikroskops (STM bzw. AFM, vgl. Kap. I.7.) vermessen werden. Die auf der äußersten Oberflächenschicht ausgebildeten $=\text{SiH}_2$ Dihydride ordnen sich auf dem Substrat in keiner gleichmäßig definierten Richtung an, sodass sich nachfolgend auch die hydrosilylierten Adsorbate nicht einheitlich orientiert auftragen lassen.

Auf der anderen Seite können durch Etching der Si(111)-Oberfläche mit einer entgasten, wässrigen 40 Gew% NH_4F -Lösung $\equiv\text{Si-H}$ Monohydride auf der obersten Oberflächenschicht geformt werden. Die nachfolgende Insertion per analoger thermischer Anregung, der in Mesitylen gelösten und Alken-funktionalisierten Moleküle, zwingt diese in eine einheitlichere orientierte Chemisorption auf die Si(111)-Oberfläche. Diese Eigenschaften konnten unter anderem durch oberflächensensitive ATR-FTIR-Messungen (ATR-IR^[63], engl. für **attenuated total reflection infrared spectroscopy**) nachgewiesen werden. Dazu konnten anhand der Breite der Valenzschwingung einer Si-H Bindung (bei $\nu_{\text{Si-H}} = 2083,7 \text{ cm}^{-1}$) Aussagen über die Orientierung der Si-H-Bindungen auf der Oberfläche getroffen werden.^[62] Der mechanistische Ablauf der Bildung einer Si-H Bindung, mittels Zugabe einer Fluoridkomponente, wird durch die Polarisation der Si-Si-Bindungen aufgrund der hohen Elektronegativität des Fluorid-Ions initiiert. In **Abbildung 9** ist der vermutete Mechanismus des Etchings einer Siliziumoberfläche durch Zugabe von Flusssäure illustriert.

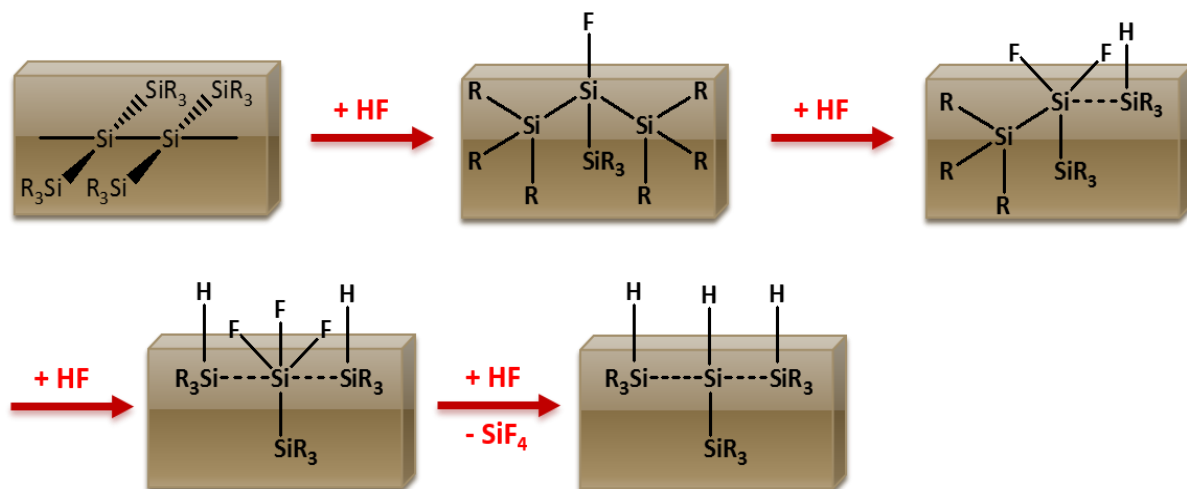


Abbildung 9: Schematisch dargestellter Mechanismus des Etchings bei Zusatz der Flusssäure zu einer Siliziumoberfläche; die Abbildung wurde nach einer bereits veröffentlichten Arbeit^[64] modifiziert.

Von zentraler Bedeutung für den erfolgreichen Hydrosilylierungsprozess ist der Ausschluss des Sauerstoffs während der Behandlung der Siliziumoberflächen. Mittels Durchführung der Reaktion unter Argon-Inertgas und dem Verwenden von entgastem Lösungsmittel, um den darin gelösten Sauerstoff zu entfernen, kann die Bildung von einer Passivierungsschicht unterbunden werden. Der Sauerstoff neigt nämlich dazu eine Si-O-Passivierungsschicht^[65] in der obersten Lage der Siliziumoberfläche zu formen, was die erwünschte Bildung der Si-H-Bindungen stört bzw. ganz unterbinden kann. In dieser Arbeit werden unter Berücksichtigung

beider Hydrosilylierungsvarianten, die Effizienz (Quantität der aufgetragenen Moleküle per XPS) und die Orientierung (per AFM) der Chemisorption mehrkerniger ÜM-Komplexe untersucht.

1.7. Oberflächenuntersuchungsmethoden für adsorbierte mehrkernige ÜM-Komplexe

Im Allgemeinen werden zur Untersuchung und Charakterisierung von Oberflächen mikroskopische (z.B. AFM und STM), spektroskopische (z.B. XPS und NEXAFS) und diffraktive (z.B. XRR, Röntgenreflektometrie) Messmethoden herangezogen.^[66]

Die in dieser Arbeit verwendeten physikalischen Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung der oberflächenadsorbierten Moleküle sind XAS (genauer gesagt NEXAFS; Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie), STM (scanning tunnelling microscope), AFM (atomic force microscope) und XPS (x-ray photoelectron spectroscopy, wird oft ESCA, electron spectroscopy for chemical analysis, genannt). Im Folgenden wird auf den theoretischen Hintergrund dieser physikalischen Untersuchungsmethoden eingegangen.

Eine zentrale Bedeutung für die Untersuchung von oberflächengebundenen Molekülen spielt die Rastersondenmikroskopie (z.B. STM und AFM). Diese hängt im Gegensatz zu anderen Mikroskopiearten nicht von den optischen Eigenschaften des zu untersuchenden Materials ab. Dementsprechend werden keine spezifischen und aufwendigen optischen Linsen bzw. Lichtquellen wie beispielsweise hochenergetische und kurzwellige Röntgenstrahlen benötigt. Im Rastertunnelmikroskop^[67] wird das resultierende Messbild des Substrats, das notwendigerweise eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen muss, durch das Rastern einer Metallspitze (meist eine Pt-Ir-Legierung, oft Cantilever genannt) über die Probe erhalten. Hierbei werden die elektronischen Eigenschaften der zu untersuchenden Oberfläche mittels des exponentiell abstandsabhängigen Tunnelstroms ermittelt. Dieser Tunnelstrom liefert unter anderem Informationen über die lokalen Zustandsdichten der Oberflächenorbitale und über die Atomorbitale der aufgetragenen Moleküle in einer atomaren Auflösung.

Im Unterschied zu dem AFM wird im STM durch das Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen der zu untersuchenden Oberfläche und der über dieses Substrat rasternde Metallspitze gewährleistet. Liegt der Abstand zwischen den Atomorbitalen der obersten Lage der Metallspitze und den äußerten Orbitalen der Oberflächenatome nur wenige Ångström voneinander entfernt, so ist das quantenmechanische Tunneln der Elektronen zwischen diesen beiden Grenzschichten möglich. Die Konsequenz ist, dass ein exponentiell abstandsabhängiger Tunnelstrom gemessen werden kann. Dementsprechend sollte das Substrat im Falle des STMs, wie oben angesprochen, eine elektrische Leitfähigkeit aufweisen, um das Messen des Tunnelstroms zu ermöglichen. Der größte Vorteil des STMs gegenüber dem AFM ist dessen höhere Auflösung, da durch die exponentielle Abstandsabhängigkeit bei geeigneter Form des Cantilevers sensitivere Oberflächenaufnahmen dargestellt werden können.

Ein Rastersondenmikroskop besteht prinzipiell aus einem schwingungsgedämpften Tisch, auf dem sich ein Piezokristall (bspw. Blei-Zirkonat-Titanate $[\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3]$) befindet.^[68] Dieser wird durch den inversen piezoelektrischen Effekts im subatomaren Bereich auf Grund der elektrischen Polarisation des Kristallgitters verformt, wenn eine elektrische Spannung auf diesen Piezokristall angelegt wird. Infolgedessen lässt sich die Annäherung in z-Richtung der zu untersuchenden Probe an den Cantilever, die auf dem Piezoelement montiert wurde, im Nanometerbereich gezielt kontrollieren. Dies wäre durch eine herkömmliche mechanische Technik nicht möglich.^[68] Zusätzlich bestehen die meisten Rastersondenmikroskope aus einem Cantilever, der über die Probe geführt wird und durch seine Rasterbewegung in x- und y-Richtung das Aufnehmen des zu untersuchenden Substrats ermöglicht.

Das STM kann dabei in mehreren Modi betrieben werden. In diesem Abschnitt wird lediglich auf zwei Betriebsmodi, nämlich auf den „Constant-Current Topography“ Modus^[67] (kurz: CCT) und den „Current-Imaging Tunneling Spectroscopy“^[69] Modus (kurz: CITS), eingegangen. Die CCT Methode wird verwendet, um topographische bzw. geometrische Informationen über die Oberfläche im Realraum zu erhalten. Dabei wird der zwischen Cantilever und Substrat befindliche Tunnelstrom konstant gehalten. Trifft die Metallspitze auf ein Hindernis, so muss die Höhenposition des Cantilevers reguliert werden, um den konstant eingestellten Tunnelstrom einhalten zu können.^[68]

Auf der anderen Seite kann die CITS Methode verwendet werden, um elektronische Zustände der Oberflächenatome und der darauf adsorbierten Moleküle in Kombination mit der topographischen Oberflächenbeschaffenheit der Probe zu ermitteln. Das STM liefert nämlich nicht nur Informationen über die lokalen, geometrischen Eigenschaften der Oberfläche mittels Darstellung von Abständen, sondern ferner auch über die lokalen, elektronischen Zustandsdichten der auf der Oberfläche befindlichen Atomorbitale über die Aufnahme von lokalen Strom-Spannungsverläufen der Oberfläche.^[70] Demnach können mit Hilfe der CITS Methode die elektronischen Zustandsdichten des Oberflächensystems in Abhängigkeit von der Position und der Energie dargestellt werden.^[69] Besondere Bedeutung kommt der CITS Methode bei der Untersuchung von adsorbierten ÜM-Komplexen zu. So ist es möglich, auf Grund der höheren elektronischen Zustandsdichten der d-Orbitale, einzelne von organischen Liganden umgebende d-Metallionen hervorzuheben. Hiermit kann demnach die Orientierung der ÜM-Komplexe bestimmt werden, wenn diese auf einer elektrisch leitfähigen Oberfläche vorliegen, wie zusätzlich durch DFT-Rechnungen bestätigt wurde.^[71]

Auf der anderen Seite ist es im Falle des Rasterkraftmikroskops^[72] möglich mittels der Krafteinwirkung der Oberflächen- bzw. Adsorbatatomorbitale auf den darüber rasternden Cantilever ein topographisches Messbild des Substrats in atomarer Auflösung aufzunehmen. Der große Unterschied des AFMs zu dem STM ist dessen Fähigkeit auch nicht elektrisch leitfähige Oberflächen vermessen zu können, da die topographischen Informationen durch die, auf den Cantilever ausgeübten Kräfte beeinflusst werden. Bei diesen Kräften handelt es sich um attraktive und repulsive Wechselwirkungen^[73] (Van-der-Waals-Kräfte, Elektrostatik

und, durch Pauli-Repulsion bewirkte, Austauschwechselwirkungen), die durch das Lenard-Jones Potential charakterisiert werden.

Bezogen auf das Rasterkraftmikroskop wird, je nach gewähltem Betriebsmodus, die auf den Cantilever wirkende Kraft über das Ausmaß der Verbiegung der rasternden Spitze (meist aus Silizium) bestimmt. Hierzu wird mit Hilfe eines Lasers, die gespiegelte Rückseite des Cantilevers bestrahlt und die Reflexion über eine positionssensitive Photodiode detektiert. Ein relativ einfach durchzuführender Betriebsmodus des AFMs ist der so genannte „constant height mode“^[72], bei dem der Cantilever eine fest definierte Position einnimmt und über die Probe bewegt wird. Je nach der Oberflächenbeschaffenheit des Substrats und der Höhe der darauf befindlichen Objekte, variiert die auf den Cantilever wirkende Kraft. Anders ausgedrückt, kann die Topographie der Oberfläche über das Maß der Verbiegung ermittelt werden, da auch der Winkel, indem der reflektierte Laserstrahl detektiert wird, durch diese Bewegungen beeinflusst wird. Ein weiterer Betriebsmodus des AFMs ist dessen Oberflächenuntersuchung im so genannten „tapping mode“.^[74] In diesem Modus wird der Cantilever zu Schwingungen angeregt und über die Oberfläche gerastert. Dies ist vor allem bezogen auf die Materialabnutzung des Cantilevers schonender und bei flüssigen Proben, wie im Falle von biologischen Proben, geeigneter. Das Problem der Oberflächenuntersuchung von mit Flüssigkeiten benetzten Substraten ist, dass der rasternde Cantilever durch Adhäsionskräfte beeinflusst und dadurch eventuell verunreinigt werden kann, was das Messergebnis verfälscht. Dies kann vor allem durch das Anwenden des „tapping mode“ umgangen werden.

Der größte Vorteil der Rastersondenmikroskopie ist allgemein deren Eigenschaft, lokale Informationen der Oberfläche atomar aufzulösen, ohne über die elektronische Struktur bzw. die topographischen Besonderheiten mehrerer Atome zu mitteln. So wird bei spektroskopischen Messmethoden immer ein Ensemble aus vielen Atomen angeregt. Dementsprechend können lokale Besonderheiten, wie beispielsweise Defektstrukturen in Festkörpern nicht mittels der herkömmlichen optischen Spektroskopie nachgewiesen werden, da in diesem Fall immer der Mittelwert mehrerer Zustände der Atome aufgenommen wird.^[68] Im letzten Teil dieses Kapitels wird auf einige oberflächensensitive, spektroskopische Methoden eingegangen. Besonders geeignete Methoden sind spektroskopische Methoden, die hochenergetische und kurzwellige Röntgenstrahlen verwenden. In dieser Arbeit wurden XPS und XAS-Messungen herangezogen, um die oberflächengebundenen ÜM-Komplexe quantifizieren zu können, weswegen folgend auf die grundlegende Theorie dieser Methoden eingegangen wird.

Die erste Frage ist nun, warum überhaupt Röntgenstrahlen für die spektroskopische und quantitative Untersuchung von Oberflächen eingesetzt werden. Zum einen befinden sich Röntgenstrahlen mit ihrem Wellenlängenbereich von einigen wenigen Picometern bis zu ca. zehn Nanometern in der Größenordnung einzelner Atome (einige Ångström). Dies kann ausgenutzt werden, um adsorbierte Moleküle gezielt anregen zu können. Zum anderen weisen hochenergetische Röntgenstrahlen ein interessantes Brechungsverhalten bei

Wechselwirkung zu einer beliebigen Materie auf. Die Brechung ist im Allgemeinen die Richtungsänderung einer elektromagnetischen Welle aufgrund lokaler Veränderung ihrer Ausbreitungsgeschwindigkeit beim Übergang in ein anderes Medium.^[50] Die Richtungsänderung des Röntgenstrahls lässt sich durch das Snelliussche Brechungsgesetz sowie das Fermatsche Prinzip (Ausbreitung des Lichts entlang des Weges mit der geringsten Zeit) voraussagen, wobei die Richtungsänderung des Strahls von der Frequenz und damit auch von der Energie abhängt.

Der reelle Brechungsindex n und das Snelliussche Brechungsgesetz sowie das Fermatsche Prinzip geben einen Aufschluss über die Veränderung der Richtung der elektromagnetischen Welle aufgrund des Übergangs zwischen zwei Materialien. Allerdings erhält man keine Aussagen darüber, welcher Anteil des Röntgenstrahls gebrochen, transmittiert oder reflektiert wird. Für diese Aussagen muss der komplexe Brechungsindex formuliert und die Fresnelschen Gleichungen zu Rate gezogen werden.^[75] Diesen physikalischen Grundlagen zufolge, besitzen Röntgenstrahlen ein anderes optisches Verhalten (v.a. bezüglich des Brechungsverhaltens) als sichtbares Licht, das durch einen Wellenlängenbereich von 400 bis 750 nm charakterisiert wird. Da Röntgenstrahlen höhere Energien und dementsprechend kleinere Wellenlängen aufweisen als das sichtbare Licht, verhalten sich Röntgenstrahlen gegenüber festen Materialien transparent (wird beispielsweise für die medizinischen Röntgenuntersuchungen ausgenutzt). Dies liegt zum Teil auch daran, dass die Energie der Röntgenstrahlung größer als die Bindungsenergie der Atome zu deren Elektronen ist. Folglich ist das optische Verhalten von Röntgenstrahlen verschieden zum Verhalten des sichtbaren Lichts. So ist der Brechungsindex von Röntgenstrahlen nur von der elektronischen Polarisation nicht aber von der Polarisationsrichtung der elektromagnetischen Welle abhängig.^[50]

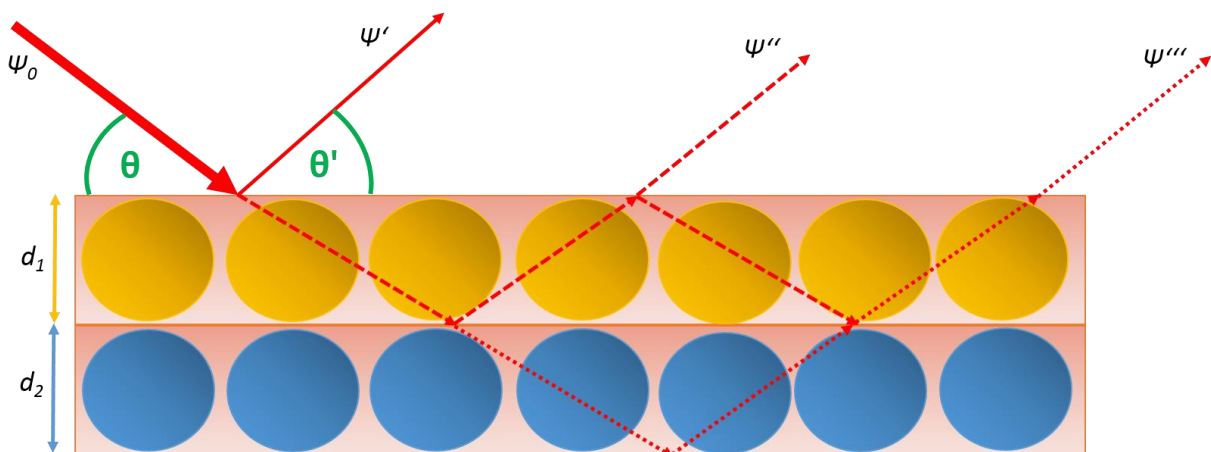


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Reflexion von Röntgenstrahlen an einer Oberfläche, die aus mehreren Schichten (d_1 und d_2) von Atomen aufgebaut ist; der Großteil der einfallenden elektromagnetischen Welle ψ_0 wird durch Brechung an der Grenzschicht vom Lot weg gebrochen, wobei ein geringerer Anteil dieser Strahlung in das Substrat eindringt und dort an der Grenzschicht zur zweiten Oberflächenlage wiederholt reflektiert werden kann, ψ' , ψ'' und ψ''' sind die elektromagnetischen Wellen nach erster, zweiter bzw. dritter Reflexion an den unterschiedlichen Grenzschichten; θ : Einfallswinkel, θ' : Ausfallswinkel; die Abbildung wurde nach einer bereits veröffentlichten Publikation modifiziert.^[76]

Im Gegensatz zum sichtbaren Licht wird so bei dem Übergang des Röntgenstrahls von Luft bzw. Vakuum in die Festkörperstruktur der Oberfläche, die elektromagnetische Welle vom Lot weg und nicht zum Lot hin gebrochen.

Diese Eigenschaft wird in **Abbildung 10** nochmals verdeutlicht und kann zur winkelabhängigen Detektion der, aus der Oberfläche totalreflektierten, Photonen ausgenutzt werden. Darüber hinaus kann, in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ des primären Röntgenstrahls, die Eindringtiefe der hochenergetischen elektromagnetischen Welle in die Oberfläche variiert werden. Diese Eigenschaft wird beispielsweise für die Untersuchungen an dünnen Festkörperschichten der magnetischen Tunnelkontakte (vgl. TMR-Effekt, Kap. 1.5.) mittels Röntgenreflektometrie (XRR) ausgenutzt.^[77]

Eine weitere Besonderheit der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit der Materie, ist deren Eigenschaft die kernnahen Elektronen der bestrahlten Atome anzuregen und diese bei ausreichend überschüssiger Energie in das Kontinuum zu ionisieren. Der Folgeprozess ist, dass Elektronen aus den nächsthöheren Schalen (K-, L- oder M-Schale) energetisch abgesenkt werden und die, durch die Ionisation der inneren Elektronen, entstandenen Elektronenlöcher unter Photoemission einer elementspezifischen Strahlung wieder befüllen.

Es gibt im Allgemeinen zwei verschiedene Mechanismen, die für die elementspezifische Charakterisierung der oberflächengebundenen Atome per Bestrahlung mit Röntgenstrahlen angewendet werden. Und zwar handelt es sich um die Röntgenfluoreszenz und weiterhin um den so genannten Auger-Effekt, bei dem die primär emittierte Strahlung mittels sekundärer Photonenprozesse weitere kernnahe Elektronen in das Kontinuum anregt. Hierbei entstehen im Gegensatz zu der Photoemission der Röntgenfluoreszenz, zweifach ionisierte Atome. In **Abbildung 11** und **12** sind beide Mechanismen schematisch dargestellt, die für die XAS- und XPS- Spektren eine zentrale Rolle spielen.

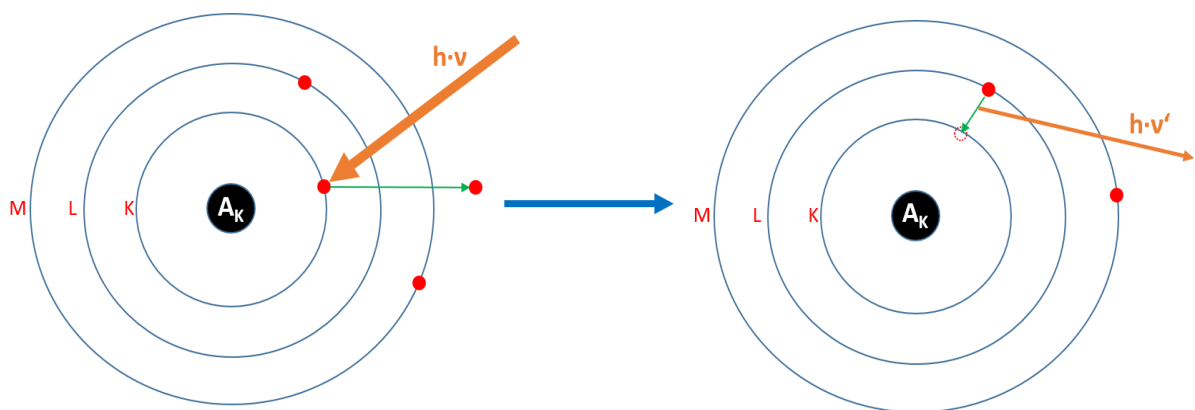


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Röntgenfluoreszenz kernnaher Elektronen. Durch Bestrahlung des Atoms mit der Röntgenstrahlung (orangener Pfeil, $h \cdot \nu$) werden kernnahe Elektronen (rote Kreise) ionisiert. Der Folgeprozess ist, dass, in Abhängigkeit von der Größe des Elementatoms, die entstandenen Elektronenlöcher durch Elektronen aus höherenergetischen Schalen befüllt werden. Aus dem Übergang der Elektronen höherer Schalen in tiefliegendere Schalen werden elementspezifische Photonen emittiert ($h \cdot \nu'$); A_K : Atomkern des Elements (schwarzer Kreis).

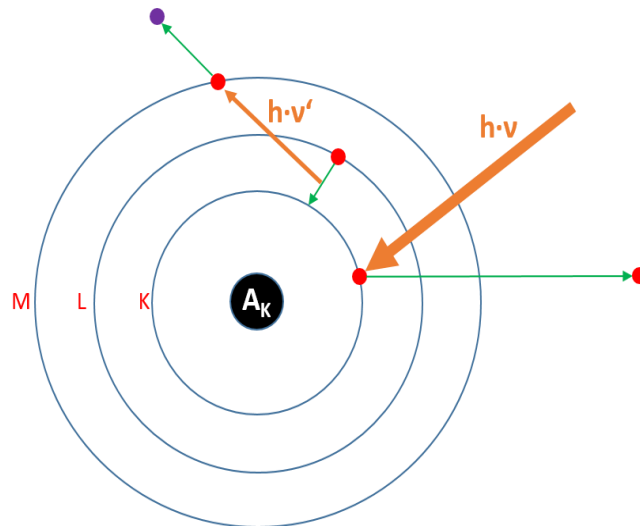


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Entstehung von Auger-Elektronen (violetter Kreis). Durch Bestrahlung des Atoms mit der Röntgenstrahlung (orangener Pfeil) werden kernnahe Elektronen (rote Kreise) ionisiert. Das emittierte Photon ($h \cdot \nu'$) des Folgeprozess besitzt genügend Energie, um ein weiteres Elektron einer kernnahen Schale zu ionisieren; A_K : Atomkern des Elements (schwarzer Kreis).

Der Vorteil der Ionisation kernnaher Elektronen ist, dass diese Anregungsmethode ohne Zerstörung des Probenmaterials abläuft. Die Eigenschaften des Auger-Effekts weitere ionisierte Elektronen aus sekundären Photonenanregungsprozessen zu bilden, führt ferner zu der Ausbildung von ganzen Stoßkaskaden. So werden durch Folgeprozesse basierend auf der Entstehung von Auger-Elektronen aus einem ionisierten Elektron, das eine Energie von ca. 100 eV besitzt, weitere Auger-Elektronen mit Energien von einigen wenigen eV gebildet.^[78]

Bei NEXAFS-Messungen wurde in dieser Arbeit der so genannte total yield Modus für die Messung der präparierten Oberflächen angewendet. Hierbei wird simultan die Photoemission der Röntgenfluoreszenz und der Auger-Effekt der angeregten Elemente detektiert.^[79] Aufgrund der geringeren Abschirmung der kernnahen Elektronen wird bei Elementen mit einer niedrigen Ordnungszahl bevorzugt der Auger-Effekt beobachtet, während auf der anderen Seite schwere Elemente mit großen Ordnungszahlen eher durch die Röntgenfluoreszenz charakterisiert werden. Außerdem weisen die Röntgenabsorptionsspektren verschieden großer Elemente auch signifikante Formen der Emissionskanten auf, die aus Übergängen resultieren und mittels quantenmechanischer Auswahlregeln theoretisch verstanden werden können. So besitzen leichte Elemente (bis ca. $Z = 25$) bei einer Anregungsenergie des primären Röntgenstrahls von > 40 keV nur K -Linien, deren Ursprünge aus dem Übergang von Elektronen höherer Schalen in die entstandenen Elektronenlöcher der K -Schale herrühren (K_{α} -Linie, wenn der Übergang des Elektrons aus der L -Schale stammt; K_{β} -Linie, wenn demzufolge der Elektronübergang zwischen der K - und der M -Schale erfolgt). Die mittelschweren Elemente ($25 \leq Z \leq 57$) weisen zusätzlich zu den K -Linien auch L -Linien (L_{α} - und L_{β} -Linien) auf, während bei der Anregung von Elektronen schwerer Elemente ($Z > 57$) nur noch L - und M -Linien zu verzeichnen sind.^[80]

Die Nomenklatur der Kanten innerhalb eines XPS- bzw. XAS-Spektrums wird nach der nL_j -Benennung definiert. Hierbei ist n die Hauptquantenzahl des Elements, das das Hauptenergieniveau bzw. die Atomschale des Systems festlegt. L beschreibt die Nebenquantenzahl des Atoms und deren Drehimpuls sowie die räumliche Form der einzelnen Atomorbitale. Zusätzlich wird noch j , mit $j = L + S$, formuliert, um die Spin-Bahnkopplung der betrachteten Elektronenübergänge charakterisieren zu können (S entspricht hier der Spinquantenzahl). Sämtliche entarteten Zustände der Atomorbitale lassen sich, unter Ausnahme der s-Atomorbitale (mit $L = 0$), energetisch aufspalten und verfügen anschließend auf Grund der Spin-Bahn-Kopplung, unterschiedliche Bindungsenergien. Diese nicht mehr entarteten Übergänge können auch in den XPS- bzw. XAS-Spektren detektiert werden.

Im Falle der XPS-Messung ist es möglich, die Oberfläche mit hochenergetischen Photonen zu bestrahlen und damit die Ionisation kernnaher Elektronen der oberflächengebundenen Systeme einzuleiten. Der Unterschied zu der XAS-Messung ist, dass die überschüssige Energie der einfallenden Röntgenstrahlung nicht dazu genutzt wird, um Photoemissionsprozesse kernnaher Elektronen zu detektieren. Vielmehr wird im Falle der XPS die überschüssige Energie der primären Röntgenstrahlung für die Bestimmung der kinetischen Energie der ionisierten Elektronen verwendet. Ist die Energie der Röntgenquelle größer als die Bindungsenergie des angeregten Elektrons, wird die überschüssige Energie der ionisierten Elektronen in kinetische Energie umgewandelt. Diese kann wiederum mit Hilfe eines energiedispersiven Spektrometers ermittelt werden. In Formel (6) ist die zentrale Gleichung für ein XPS-Spektrums aufgestellt.^[78] Im Allgemeinen wird die Intensität des detektierten Signals gegen die elementspezifische Bindungsenergie E_B des Elektrons in seiner jeweiligen Atomschale aufgetragen.

$$E_B = h \cdot \nu_{ex} - E_{kin} \quad (6)$$

Hierbei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, ν_{ex} die Wellenlänge des primären Röntgenstrahls und E_{kin} die kinetische Energie des Elektrons, das aus seiner Atomschale ins Kontinuum ionisiert wurde.

Eine der größeren Herausforderungen der Aufnahme eines XAS- und XPS-Spektrums, ist die geringe Reichweite der Trajektorie eines ionisierten Elektrons, dessen Energien für die Qualifikation und Quantifikation des zu untersuchenden Systems bestimmt werden müssen. Demzufolge sind alle Messungen unter Ultrahochvakuum aufzunehmen. Eine weitere Besonderheit der Spektren, ist deren unspezifischer Intensitätsverlauf des Untergrunds. Da hochenergetische Röntgenstrahlungen, aufgrund derer geringen Wellenlänge nahezu transparent für die Materie sind, wird diese weniger stark absorbiert als Strahlung niedrigerer Energie. Dieser Umstand ist auch im Intensitätsverlauf der Untergrundstrahlung des XAS-Spektrums wiederzufinden, da die Untergrundintensität im niederen Energiebereich höhere Werte als im höheren Energiebereich annimmt. Diese Eigenschaft wird in **Abbildung 13** schematisch illustriert.

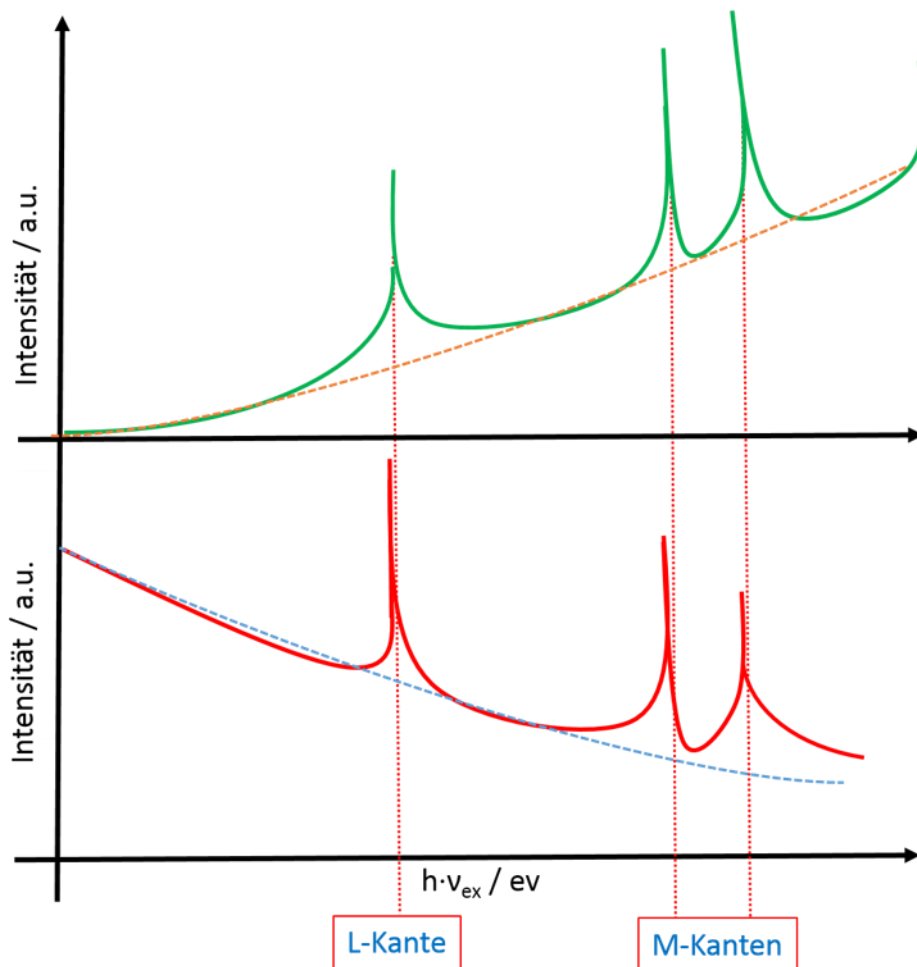


Abbildung 13: Schematische Darstellung des Verlaufs der XAS-Untergrundstrahlung (blaue, gestrichelte Linie) bzw. des XPS-Untergrunds (orangene, gestrichelte Linie) eines XAS- (rote Linie) bzw. eines XPS-Spektrums (grüne Linie) in Abhängigkeit von der Energie der verwendeten primären Röntgenstrahlung.

Weiterhin beeinflussen unelastische Streuprozesse die Gesamtenergie des primären Röntgenstrahls. Folglich werden diese unspezifischen Nebenprozesse auch detektiert und verantworten die Bildung einer unspezifischen Untergrundstrahlung, die keinen charakteristischen Verlauf aufweist. Die Anregung von ionisierten Elektronen, die aus unelastischen Streuprozessen stammen, wird vor allem bei höheren Energien des primären Röntgenstrahls detektiert. Demzufolge wird der Verlauf des Untergrunds in einem XPS-Spektrum durch niedrige Intensitäten bei niedriger Energie des Röntgenstrahls charakterisiert. Mit zunehmender Energie des Röntgenstrahls nimmt auch die Intensität des Untergrunds zu. Zusammenfassend ist es im Allgemeinen möglich mit Hilfe der Eigenschaften von Röntgenstrahlung den photoelektrischen Effekt, die Photoemission der Röntgenfluoreszenz sowie die Bildung von Auger-Elektronen von Atomen zu detektieren, um wichtige quantitative und elementspezifische Informationen über das Festkörperkristallgitter der Oberfläche bzw. die einzelnen darauf adsorbierten Molekülen zu erhalten.

II. Stand der Forschung für adsorbierte ÜM-Komplexe

Im Folgenden wird auf einige zentrale Publikationen eingegangen, die einen aktuellen und umfassenden Einblick in den Forschungsstand der Synthese und Untersuchung von oberflächenadsorbierten ÜM-Komplexen wiedergeben.

Damit die technische Anwendung für Speichermedien wie Quantencomputer tatsächlich realisiert wird, ist es wichtig gleichmäßig verteilte und orientierte spintragende ÜM-Komplexe auf ein Substrat aufzubringen. Dabei sollten keine magnetischen Wechselwirkungen zu der Oberfläche und zu benachbarten Molekülen vorliegen. Weiterhin sollte das aufzutragende System definierte Spinzustände besitzen, die gezielt über ein externes Magnetfeld angesteuert werden können.

Zunächst wurden geeignete Komplexe sowie Auftragungsmethoden gesucht, die diese Kriterien erfüllen können. Es wurden bereits bekannte Beschichtungsmethoden für die SMMs {Mn₁₂Ac} (vgl. **Abbildung 5**) untersucht. Als Beispiel sind hier einfache Drop-casting (vgl. Kap. **I.6.**), Langmuir-Blodgett^[81a] oder „breath-figures“ Methoden zu nennen. Bei Letzterem werden {Mn₁₂Ac}-Cluster in ein geeignetes, organisches Lösungsmittel überführt und anschließend auf eine HOPG-Oberfläche (**highly oriented pyrolytic graphite**) aufgebracht.^[81b] Aufgrund der Abkühlung der Oberfläche durch Verdampfen des organischen Lösungsmittels (Verdampfungsenthalpie), kondensieren Wassertropfen auf der Oberfläche, die aus der Umgebungsfeuchtigkeit stammen. Da Wasser eine höhere Siedetemperatur aufweist als das organische Lösungsmittel, wie bspw. CH₂Cl₂, bilden sich mit zunehmender Verdampfung des organischen Lösungsmittels „breath-figures“ aus. Begründet werden kann dies durch die kaum vorhandene Mischbarkeit zwischen Wasser und Dichlormethan, sodass an der Grenzschicht zwischen dem Wassertropfen und der darunterliegenden organischen Phase (die Dichte des Dichlormethans ist größer als die des Wassers) der gelöste Komplex bei Erreichen der kritischen Konzentration ausfällt. Dabei wird die zyklische Selbstanordnung der aufgetragenen Moleküle in der „breath-figures“ Methode durch die Form des gebildeten Wassertropfens bestimmt.

Problematisch an den ersten Physisorptionsuntersuchungen des {Mn₁₂Ac} war, dass mittels dieser Methoden keine definierte Orientierung möglich ist, da diese Mangankomplexe eine sphärische Form aufweisen und keine spezifischen Wechselwirkungen zu der Oberfläche ausbilden. Demzufolge sind auch keine Vorzugsorientierung der ÜM-Komplexe auf der Oberfläche zu verzeichnen. Weiterhin zeigten Untersuchungen an einzelnen Monoschichten des aufgetragenen {Mn₁₂Ac} auf einer chemisch recht inerten Oberfläche, wie Gold, dass dennoch Redoxreaktionen stattfinden. Das heißt selbst das recht inerte Gold-Substrat ist in der Lage unerwünschte Nebenreaktionen zu initiieren. Werden elektrisch leitfähige Oberflächen mit einer hochenergetischen Röntgenstrahlung behandelt, führt dies zur Ionisation von Oberflächenelektronen und zur Initiation der unerwünschten Folgeprozesse.^[82]

Die Konsequenz der zwischen Substrat und den Adsorbaten stattfindenden Redoxreaktionen, ist die Veränderung der Bindungslängen und Bindungswinkeln innerhalb des Mangankomplexes. Die Beeinflussung struktureller Eigenschaften hat jedoch einen erheblichen Einfluss auf die magnetische Austauschwechselwirkungen zwischen den Mn^{III} und Mn^{IV} Ionen (werden auf der Oberfläche partiell zu Mn^{II} reduziert) und damit auf deren magnetische Eigenschaften. So konnte das zuvor im Festkörper charakterisierte SMM-Verhalten des $\{Mn_{12}Ac\}$ -Clusters, aufgrund der oberflächenbedingten Redoxreaktionen nicht mehr gefunden werden, wenn das System adsorbiert vorliegt.^[82] Die magnetischen Eigenschaften der adsorbierten Mangankomplexe wurden dabei mittels XMCD^[83]-Messungen (**X**-ray **m**agnetic **c**ircular **d**ichroism, kurz: XMCD) bestimmt. Dies ist eine vielversprechende Methode für die Untersuchung magnetischer Eigenschaften von oberflächengebundenen Systemen, auf die im späteren Verlauf dieses Kapitels detaillierter eingegangen wird. In **Abbildung 14** ist ein zusammenfassender Überblick weiterer Auftragsvarianten von ÜM-Komplexen dargestellt.

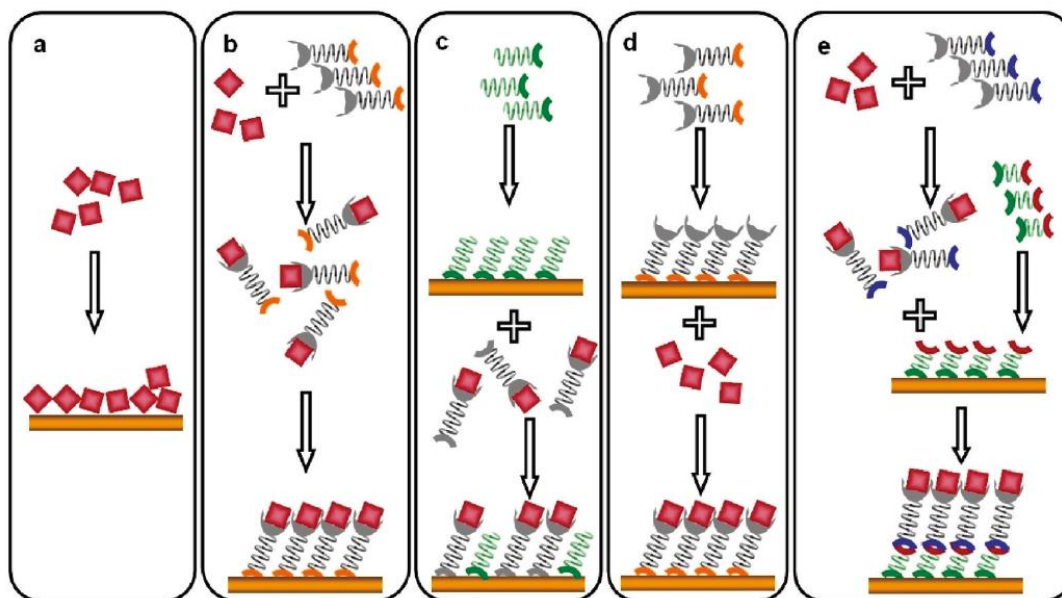


Abbildung 14: (a) Auftragung der ÜM-Komplexe (rote Quadrate) ohne Funktionalisierung mittels drop-casting; (b) Funktionalisierung des Komplexes mit funktionellen Gruppen, die spezifisch mit der Oberfläche interagieren (z.B. Thiol-funktionalisierte Komplexe, die auf ein Goldsubstrat aufgebracht werden); (c) Oberflächenauftragung funktionalisierter Komplexe in eine bereits bestehende selbstorganisierte Monoschicht (SAM, grüne Objekte); (d) Vorfunktionalisierung einer Oberfläche, dessen funktionelle Gruppen spezifisch mit dem aufzutragenden Komplex interagieren; (e) Vorfunktionalisierung der Komplexe sowie der Oberfläche, die zu erhöhten Wechselwirkungen untereinander führen.^[84]

Um die oberflächeninitiierten Redoxreaktionen zwischen Substratomen und den Adsorbaten unterbinden zu können, sollte der Abstand zwischen dem Komplexsystem und der Oberfläche vergrößert werden. Hierzu wurden die aufzutragenden Komplexe und das Substrat vorfunktionalisiert. Die prinzipielle Idee ist es, durch die erhöhte Wechselwirkung zwischen spezifisch miteinander interagierenden funktionellen Gruppen einen Einfluss auf die

Orientierung der oberflächengebundenen Moleküle zu haben. Weiterhin wäre es mittels des Einführens einer funktionalisierten und oberflächengebundenen Zwischenschicht möglich die unerwünschten Nebenreaktionen, aufgrund des resultierenden, vergrößerten Abstands zwischen ÜM-Komplexen und dem Substrat, zu minimieren. Demzufolge wurden selbstangeordnete Monolagen (SAM) aus chemisorbierten, organischen Molekülen entwickelt, die das Zustandekommen dieser Nebenreaktionen zu unterbinden versuchen.

Jedoch zeigten Arbeiten von F. Moro et al.^[85], dass ein mit Glycylbetain funktionalisierter {Mn₁₂bet}-Cluster auch Redoxreaktionen mit einer vorfunktionalisierten Oberfläche eingeht. So wurde die Goldoberfläche mit einer SAM aus Mercaptoethansulfonaten bzw. aus Mercaptopropionsäuren versehen, die auf der Bildung kovalenter Kohlenstoff-Schwefel Bindungen basieren (vgl. Kap. I.6.). Mittels elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den positiv geladenen Mangankomplexen und den negativ geladenen Mercaptoderivat-Molekülen sollte eine gezielt gerichtete Aufbringung der Adsorbate auf die Oberfläche erzwungen werden. Jedoch wurden in diesem Fall die Manganionen mit Elektronen, die aus der Oberfläche stammen, reduziert. Demzufolge wurden funktionelle Gruppen zu Rate gezogen, deren spezifische intermolekulare Wechselwirkungen untereinander die Ausbildung chemisch kovalenter Bindungen bewirkt. Als Beispiel sind hier Chemisorptionsmethoden wie beispielsweise die Hydrosilylierung zu nennen, die bereits für die Oberflächenauftragung von organischen makromolekularen Biomolekülen verwendet wurden.^[86]

Die ersten erfolgreichen Ergebnisse das SMM-Verhalten von chemisorbierten magnetischen Molekülen beobachten zu können, wurde 2009 von R. Sessoli et al.^[87] berichtet. Hierbei wurden {Fe₄}-Cluster (vgl. **Abbildung 5**) mit 11-(Acetylthio)-2,2-bis(hydroxymethyl)undecan-1-ol funktionalisiert und anschließend auf ein basisch vorbehandeltes Goldsubstrat aufgetragen. Die Acetylschutzgruppe wurde verwendet, um die intermolekulare Bildung von Disulfidbrücken zu unterbinden, die anschließend durch die Vorbehandlung der Oberfläche mit einer basischen Lösung entschützt wurden. Im Folgeprozess bildet sich, durch die entschützten Thiolgruppen, eine kovalente chemisorbierte Gold-Schwefelbindung aus, die zur Verankerung der {(Fe₄)-SAC}-Komplexe führte.

Die magnetischen Eigenschaften dieses chemisorbierten, tetranuklearen Eisensystems wurden per XMCD-Messung bestimmt. Dabei wird zirkular polarisiertes Licht einer hochenergetischen Synchrotron-Röntgenquelle verwendet und auf die behandelte Oberfläche gerichtet. Der Vorteil der Verwendung von Synchrotronstrahlung ist, dass dessen Strahl effizienter auf das behandelte Substrat fokussiert und simultan der magnetische Circular dichroismus (MCD) aufgenommen werden kann. Der natürliche Circular dichroismus wird angewendet, um chirale Moleküle zu identifizieren.^[88] Dabei wird die Eigenschaft ausgenutzt, dass optisch aktive Moleküle das links und rechts zirkular polarisierte Licht, auf Grund der Änderung der Orientierung des elektrischen und magnetischen Übergangsdipolmoments, unterschiedlich absorbieren. Zirkular polarisiertes Licht besteht aus zwei linear polarisierten elektromagnetischen Wellen, deren Frequenz und Amplituden äquivalent zueinander sind. Der Unterschied beider Lichtwellen besteht darin, dass diese zueinander um

90 ° phasenverschoben sind und demzufolge orthogonal zueinander stehende Schwingungsebenen aufweisen. Die XMCD-Spektroskopie nutzt nun die Tatsache aus, dass sich die energetische Entartung der Zustände des Moleküls unter Anlegen eines externen Magnetfeldes aufheben (Zeeman-Aufspaltung^[89]), was durch den magnetischen Circular dichroismus beschrieben wird. Folglich müssen die Moleküle keine chiralen Eigenschaften besitzen, um mittels der XMCD-Messung charakterisiert werden zu können. Die unterschiedlichen Absorbtionseigenschaften des rechts und links zirkular polarisierten Lichts lassen sich durch die quantenmechanischen Auswahlregeln (Spin-Verbot^[50], Laporte-Regel^[50]) zusammenfassen. So gilt für das rechts zirkular polarisierte Licht, dass Übergänge zwischen Zuständen nur möglich sind, wenn die magnetischen Nebenquantenzahlen nur einfach positive Änderungen aufweisen ($\Delta m_l = +1$). Für das links zirkular polarisierte Licht muss dabei der gegenteilige Fall berücksichtigt werden. Ein XMCD-Spektrum ist aus der Auftragung von Absorbtdifferenzen der XAS-Spektren des links und rechts zirkular polarisierten Lichts gegen die Energie der einfallenden Synchrotronstrahlung aufgebaut. Hierbei werden Informationen über die Besetzung der energetischen Zustände nahe der Fermi-Kante (E_F , vgl. **Abbildung 15**) erhalten.

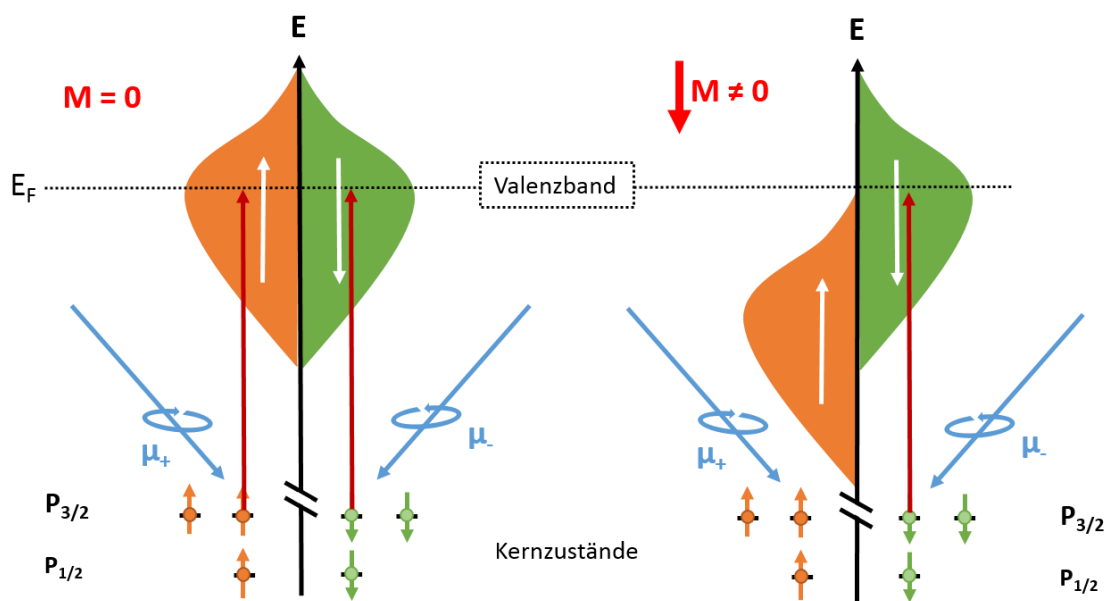


Abbildung 15: (links) Absorptionsübergänge zwischen kernnahen Zuständen und den Zuständen nahe der Fermi-Kante E_F führen im Falle der Abwesenheit eines externen Magnetfeldes zu keinem Unterschied der Absorptionseigenschaften zwischen rechts und links zirkular polarisiertem Licht (blaue Pfeile); (rechts) in Abhängigkeit von der Orientierung des externen Magnetfeldes (roter Pfeil) lassen sich zu diesem externen Feld parallel ausgerichtete Spins (in diesem Fall die negativen Spins, grüne Pfeile) bevorzugter anregen; die antiparallelen Spinzustände sind laut den Auswahlregeln nicht erlaubt; die Darstellung wurde nach einer publizierten Arbeit modifiziert.^[90]

Folglich lassen sich die magnetischen Eigenschaften der adsorbierten Moleküle wie Spinzustände, aber auch Oxidationszustände und Geometrien identifizieren. Allerdings sollte die Struktur des adsorbierten Komplexsystems bereits röntgenkristallographisch aufgeklärt worden sein.

Um auf den chemisorbierten $\{\text{Fe}_4\}$ -Cluster zurückzukommen, wurde so mittels dieser spektroskopischen Methode das erste Hystereseverhalten eines oberflächengebundenen Einzelmolekülmagnets detektiert. Weiterhin wurde eine heterometallische $\{(\text{Fe}_3\text{Cr})\text{-SAC}\}$ -Spezies des tetranuklearen Eisenkomplexes synthetisiert, auf die gleiche Weise chemisorbiert und per XMCD charakterisiert.^[91] Der Einfluss der Substitution eines Cr(III)-Ions an der zentralen Position des Komplexes führt zu einer unterschiedlichen Intensitätsverteilung der Übergänge im XMCD-Spektrum, wodurch Rückschlüsse auf die ferri-magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den adsorbierten Metallionen ermöglicht wird.

Oftmals wird die Wechselwirkung zwischen Substrat und den Adsorbatsystemen theoretisch untersucht. Dabei werden quantenmechanische Methoden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie herangezogen, um experimentelle Befunde bestätigen zu können.^[92]

Um die Reaktionen zwischen Oberflächenatomen und den adsorbierten Molekülen nachvollziehen zu können, ist es nötig die intermolekularen Wechselwirkungen theoretisch zu behandeln. Hierbei werden diese durch periodische Randbedingungen der Festkörperstruktur (engl.: periodic boundary conditions, kurz: PBC) vereinfacht simuliert, um das komplexere Behandeln von Grenzen ausgedehnter und periodischer Systeme zu umgehen. Weiterhin wird im so genannten „cluster approach“ die Oberflächenfestkörperstruktur auf einige wenige Atomlagen reduziert. Alternativ können mehrere Atomschichten, in Abhängigkeit der benötigten Genauigkeit der Simulation, berücksichtigt werden. Hierbei werden innere Oberflächenatomschichten definiert, die eine geringere Anzahl an wechselwirkenden Substratomen als die äußerliche Atomlage aufweisen. Um den Feststoffcharakter der Oberfläche widerspiegeln zu können, muss, in Abhängigkeit des gewählten Substrats, eine Mindestzahl an Atomlagen festgelegt werden. So können metallisch leitfähige Oberflächen, wie Gold, durch die Delokalisation der Elektronen als Elektronengas zwischen positiven Atomrümpfen vereinfacht simuliert werden. Zudem sollten die einzelnen Substratome in den Schichtsystemen untereinander in Wechselwirkung treten. Weitere theoretische Behandlungen der Substrat-Molekül Wechselwirkungen basieren auf Betrachtungen der Oberflächensymmetrie.^[93] Dabei wird der Adsorptionsprozess des magnetischen Moleküls auf das Substrat als eine verhältnismäßig kleine Störung der symmetrischen Oberflächenschichten angesehen. Folglich wird nur die Symmetrie der obersten Schicht des Substrats auf Grund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen verzerrt. Dementsprechend können die inneren Oberflächenschichten als ein ausgedehntes und ungestörtes Festkörpersystem zusammengefasst werden, deren Wechselwirkungen zu den adsorbierten Systemen vernachlässigbar klein sind und deren Symmetrieeigenschaften nicht verändert sind. Komplexere theoretische Modelle sind jedoch bei nicht einheitlich definierten Substraten heranzuziehen, wenn diese nicht nur aus einem Element aufgebaut sind. So spielen in vielen Fällen oberflächenbedingte Einflüsse wie die Oberflächenrekonstruktion^[94] oder initiierte Oxidationsprozesse eine nicht zu vernachlässigbare Rolle und machen die Simulation solcher Festkörpersysteme besonders aufwendig.

Die am detailliertesten untersuchten Oberflächen sind Gold- und LSMO-Substrate. LSMO ist ein Lanthan Strontium Magnetit, das die allgemeine stöchiometrischen Festkörperzusammensetzung $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (mit $x = 0,1$ bis $0,3$) besitzt und zum Teil für die Verwendung in magnetischen Tunnelkontakten Anwendung findet.^[95] So konnten Goldsubstrate bestehend aus einer orthorhombischen Elementarzelle mit bis zu 80 Goldatomen pro Festkörperschicht, die zudem aus bis zu vier Schichten aufgebaut sind, simuliert werden.^[96] Auf der anderen Seite konnte die LSMO-Festkörperstruktur in x- und y- Richtung mit einem Modellsystem aus 7×7 - Elementarzellen und in z-Ausdehnung mit einem System aus drei Elementarzellen berechnet werden.^[97]

Arbeiten von A. J. Heinrich et al.^[98] zeigten, dass es möglich ist einzelne Eisen- und Manganatome auf eine CuN-Oberfläche aufzutragen, um damit die magnetische Anisotropie zu beeinflussen. Dies wurde mit Hilfe der IETS-Methode (inelastic electron tunneling spectroscopy) charakterisiert und ermöglicht die Veränderung der magnetischen Eigenschaften des Substrats ohne magnetische Moleküle verwenden zu müssen. Folglich lässt sich die magnetische Eigenschaft auch durch die Veränderung der Oberfläche steuern. Die magnetischen Eigenschaften lassen sich jedoch durch Adsorption magnetischer Moleküle gezielter planen und kontrollieren.

Wie wichtig der Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Substrats auf die Orientierung der magnetischen Moleküle ist, kann durch die Veränderung der obersten Substratschicht mit der Publikation von P. Eler et al.^[99] verdeutlicht werden. Hierbei wurde hexagonales Bornitrid als Templat auf eine Rhodium Rh(111)-Oberfläche aufgedampft und anschließend ein unfunktionalisierter $\{\text{Fe}_4\}$ -Komplex auf das vorbehandelte Substrat per schonender Elektrospray-Behandlung (ESD) aufgetragen (vgl. **Abbildung 16**).

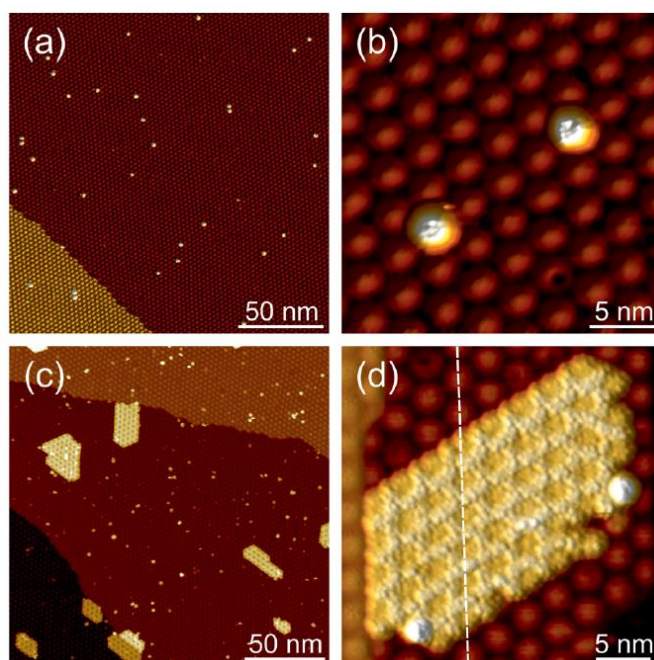


Abbildung 16: STM Aufnahme im Topographie-Modus von $\{\text{Fe}_4\}$ auf hexagonalem Bornitrid/Rh(111) einer Monoschicht bestehend aus 0,001 ML (a,b) und einer Monoschicht bestehend aus 0,06 ML (c,d).^[99]

Da die Eisenkomplexe optimal in die selbstangeordnete, hexagonale Unterstruktur der BN-Oberfläche passen, werden demzufolge einheitlich orientierte, physisorbierte Komplexe erhalten (vgl. **Abbildung 16**).

Auch wenn die einheitliche Orientierung der magnetischen Moleküle für die Adressierung in zukünftigen technischen Geräten unerlässlich ist und in diesem Beispiel realisiert wurde, sollten nichtsdestotrotz diese Komplexe kovalent und in einem vergrößerten Abstand zur Oberfläche verbunden sein. Hiermit kann eine langfristige Stabilität der oberflächengebundenen Koordinationsverbindungen gewährleistet werden.

2010 zeigten M. Mannini et al.^[100], dass das $\{(Fe_4)\text{-SAC}\}$ -System, trotz vorliegender Funktionalisierung und Chemisorption auf einem Goldsubstrat, nicht einheitlich orientiert vorliegt. Wird das System, auf die Goldoberfläche aufgetragen, kann auf Grund der Länge und Flexibilität der dazwischenliegenden Kohlenwasserstoffkette, die als eine Art Abstandshalter fungiert, keine fest definierte Orientierung des chemisorbierten Systems beobachtet werden. Grund hierfür sind die orthogonal zueinander stehenden koordinierten Thiolgruppen, die keine starre Verankerung auf das Goldsubstrat ermöglichen. In **Abbildung 17** ist der chemisorbierte Eisenkomplex dargestellt. DFT-Berechnungen verdeutlichen, dass sich das oberflächengebundene System im Winkelbereich von $\pm 35^\circ$ bewegt, was durch den einschränkenden Faktor des sterischen Einflusses bei Verringerung des Abstandes zwischen Oberflächenatomen und den äußeren Komplexliganden begründet werden kann.

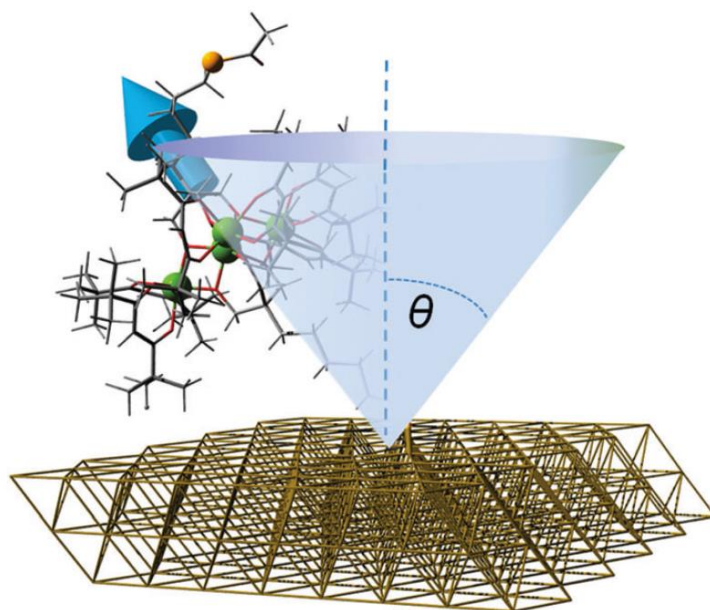


Abbildung 17: Schematische Darstellung des auf Gold chemisorbierten tetrametallischen Eisenkomplexes; mittels der DFT-Rechnung kann der maximale Auslenkungswinkel θ_{\max} (Winkel zwischen der Oberflächennormale, blaue gestrichelte Linie, und der easy magnetization Achse (blauer Pfeil) mit $\pm 35^\circ$ bestimmt werden (grüne Kugeln: Fe^{3+} , rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff, gelb: Schwefel, Goldgitter: Goldfestkörperstruktur).^[101]

Durch die Flexibilität des chemisorbierten, magnetischen Eisenkomplexes wird die Orientierung und damit auch die Adressierbarkeit bezüglich der Realisierung in zukünftigen Anwendungsgebieten negativ beeinflusst.

Ein weiteres System, das vielversprechende Eigenschaften für die Oberflächenauftragung und Untersuchung besitzt, ist das $\{\text{TbPc}_2\}$ (vgl. **Abbildung 5**). Dieses weist als adsorbierte Komplexverbindung ein magnetisches Hystereseverhalten auf. Das SMM-Verhalten des $\{\text{TbPc}_2\}$ wird durch dessen energetisch zweifach entarteten Grundzuständen ermöglicht (vgl. Kap. I.4.). Die magnetische Anisotropie des Terbium(III)-Ions kann theoretisch mittels der bei Schweratomen ausgeprägten Spin-Bahn Kopplung und der Kristallfeldaufspaltung des Lanthanoid-Ions erklärt werden. Zusätzlich muss auch die elektrostatische Abstoßung der Elektronendichteverteilung zwischen den Liganden und den Lanthanoidionen beachtet werden, die die Höhe der effektiven Energiebarriere des Einzelmolekülmagnets beeinflusst.^[102]

Die ersten Oberflächenauftragungen des $\{\text{TbPc}_2\}$ -Clusters wurden, wegen der hohen Stabilität des Phthalocyaninkomplexes, auf diverse metallische Substrate sublimiert und deren magnetische Eigenschaften sowie Anordnung nach erfolgtem Physisorptionsprozess untersucht.^[103-104] Weiterhin wurden, in Abhängigkeit von der verwendeten Konzentration, einfache und mehrfache Oberflächenschichten bestehend aus den $\{\text{TbPc}_2\}$ -Clustern präpariert und über XNLD (**X**-ray linear **d**ichroism) charakterisiert.^[101] Der Vorteil der XNLD-Messung besteht in der Detektion des Dichroismus ohne ein externes Magnetfeld verwenden zu müssen. Hierbei wird der Querschnitt eines horizontal und vertikal linear polarisierten Lichtstrahls gemessen, um die Ladungsverteilung und Orientierung der magnetischen Vorzugsachse des sublimierten $\{\text{TbPc}_2\}$ zu ermitteln. Als Resultat wurden zwei unterschiedliche Anordnungen des physisorbierten Phthalocyaninkomplexes, in Abhängigkeit zu der gewählten Konzentration, beobachtet. Die unterschiedlichen, konzentrationsabhängigen Oberflächenorientierungen des Terbiumkomplexes sind schematisch in **Abbildung 18** illustriert.

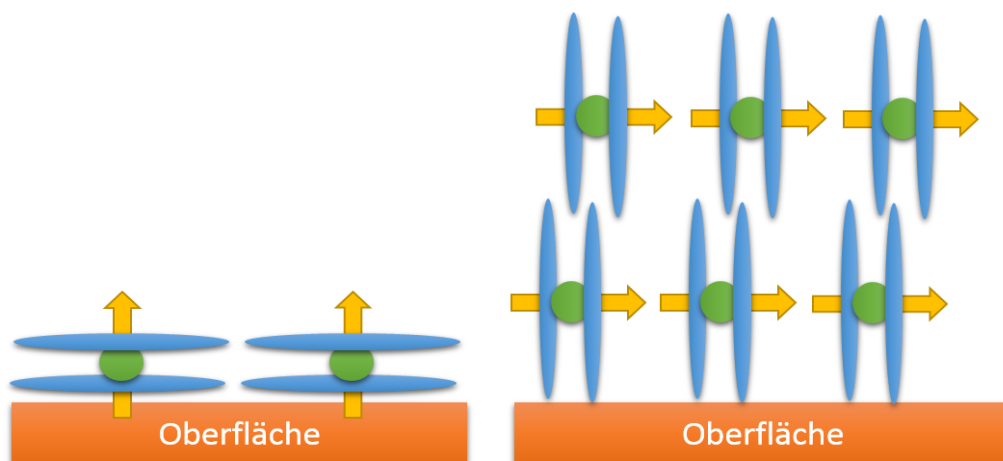


Abbildung 18: Schematische Darstellung der sublimierten $\{\text{TbPc}_2\}$ -Cluster, (*links*) eine Monolage bestehend aus dem $\{\text{TbPc}_2\}$; (*rechts*) die Sublimation einer höheren Konzentration an $\{\text{TbPc}_2\}$ -Komplexen führt zur Ausbildung einer mehrlagigen Adsorptionsschicht, in der sich die Moleküle anders anordnen; (grüne Kreise: Tb^{3+} , blaue Kreise: Phthalocyanin-Liganden, orange: Substrat, gelber Pfeil: magnetischer Vorzugsachse des SMMs); die Abbildung wurde nach einer veröffentlichten Publikation modifiziert.^[101]

Darüber hinaus wurden die Phthalocyanine der Sandwichkomplexe funktionalisiert und das gewählte Zentralatom variiert, um die magnetischen Auswirkungen dieser Veränderungen bezüglich der adsorbierten Komplexsysteme zu untersuchen.^[105] Die chemische Modifizierung des Phthalocyanins kann bei Koordination dieses organischen Liganden einen Einfluss auf die Elektronendichteverteilung des Zentralatoms und damit auf die magnetischen Eigenschaften des SMMs haben. Zudem ist es mittels Funktionalisierung möglich die einheitliche Chemisorption der $\{\text{TbPc}_2\}$ -Komplexe zu erzwingen. So berichtete M. Mannini et al.^[106], dass es möglich ist die $\{\text{TbPc}_2\}$ -Komplexe mit endständigen Alkenen zu funktionalisieren und diese im späteren Verlauf auf einer positiv dotierten Silizium-Oberfläche mittels Hydrosilylierung (vgl. **Abbildung 8**) zur Chemisorption zu verwenden. In diesem Fall konnte ebenfalls das Hystereseverhalten der kovalent, oberflächengebundenen SMMs mittels XMCD-Messung detektiert werden.

Die aktuellen Untersuchungen konzentrierten sich auf lanthanoidhaltige Tripeldecker-Sandwichverbindungen, deren magnetische Eigenschaften charakterisiert wurden, wenn diese Systeme auf einem Substrat physisorbiert vorliegen. 2014 berichteten P. Gambardella et al.^[107], dass der symmetrische Tripeldeckerkomplex $\{\text{Tb}_2\text{Pc}_3\}$ auf eine Kupfer Cu(100)-Oberfläche physisorbiert und zusätzlich mit einer Dünnschicht aus Nickel, als ein ferromagnetisches Metall, versehen wurde. Die XMCD-Untersuchungen des $\{\text{Tb}_2\text{Pc}_3\}$ -Tripeldeckers zeigten, dass die zur Oberfläche gerichteten Tb^{3+} -Ionen eine antiferromagnetische Kopplung mit den Nickelatomen des Substrats eingehen. Dahingegen liegt das Tb^{3+} -Ion der oberen Tripeldeckerhälfte auf Grund des größeren Abstands ungestört von den umgebenden Oberflächeneinflüssen vor. Die beobachtbare magnetische Remanenz der Hysteresekurve des adsorbierten $\{\text{Tb}_2\text{Pc}_3\}$ -Systems wird durch die magnetischen Relaxationsprozesse über die angeregten Spinzustände beider Zentralatome begründet. Außerdem ist es möglich, asymmetrische, heterometallische Dy-Tb-Tripeldecker-Komplexe zu synthetisieren, deren Resultate 2015 von S. Klatskaya et al. publiziert wurden.^[108] Hierbei wurde vor allem die intermetallische Austauschwechselwirkung zwischen den Lanthanoid-Ionen im Feststoff, bzw. auf dem Gold und HOPG Substrat physisorbiert, untersucht. Die schwache ferromagnetische Kopplung zwischen den Dysprosium(III) und Terbium(III)-Ionen führt zu einem charakteristischen Hystereseverlauf, der auch bei Adsorption des Systems wiedergefunden werden kann. Die Verwendung von zwei verschiedenen Phthalocyaninderivat-Liganden für die Bildung der asymmetrischen Tripeldeckerverbindung ist vor allem für die einheitliche Orientierung der aufgetragenen Sandwichverbindung relevant. Die Tripeldeckerverbindungen ordnen sich nämlich auf Grund der attraktiven Van-der-Waals-Kräfte immer auf eine bestimmte Weise auf dem Substrat an, sodass das sterisch anspruchsvollere Phthalocyanin in Kontakt mit der Oberfläche tritt. Zuletzt konnten die physisorbierten Sandwichverbindungen des $\{\text{TbPc}_2\}$ an Hand der Kondo-Resonanz untersucht werden.^[109] Dieses resonante Verhalten kann in Strom-Spannungskurven illustriert und mittels einer weiterentwickelten STM-Methode gemessen werden, um detaillierte Aufnahmen des oberflächengebundenen Systems zu erhalten. Die Kondo-Resonanz tritt auf,

wenn ein isolierter Spin mit den Elektronen aus dem Leitungsband von metallischen Festkörpern (Cantileverspitze und Substrat) interagiert. Aus diesem resonanten Verhalten werden Informationen über den Oberflächenmagnetismus erhalten. Im Falle der Sandwich-Komplexe konnten so Ladungen an den oberflächengebundenen Phthalocyaninliganden ermittelt werden, die radikalischen Charakter besitzen und durch die Wechselwirkung zwischen Substrat und organischem Ligand begründet werden kann. Diese Eigenschaft ermöglicht es auch die organischen Phthalocyanine mittels Rastersondenmikroskopie abbilden zu können.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wird auf die oberflächenlithografischen Methoden eingegangen. Es ist nämlich nicht nur wichtig die definierte Orientierung der Adsorbate zu kontrollieren, sondern auch deren Verteilung zu beeinflussen. Hierbei wird die Verteilung der adsorbierten Moleküle durch die Verwendung eines Templats erzwungen, dessen Furchenanzahl und Größe über eine vorbehandelte Bestrahlung des Templatmaterials mit hochenergetischem Laserlicht vorgegeben wird. In **Abbildung 19** ist die LCW-Methode^[110] (lithographically controlled wetting) schematisch dargestellt. Bei dieser lithografischen Auftragungsmethode dient das Templat als Stempel und definiert die Verteilung der Adsorbate durch Veränderung der Tropfengröße der auf dem Substrat befindlichen Lösung.

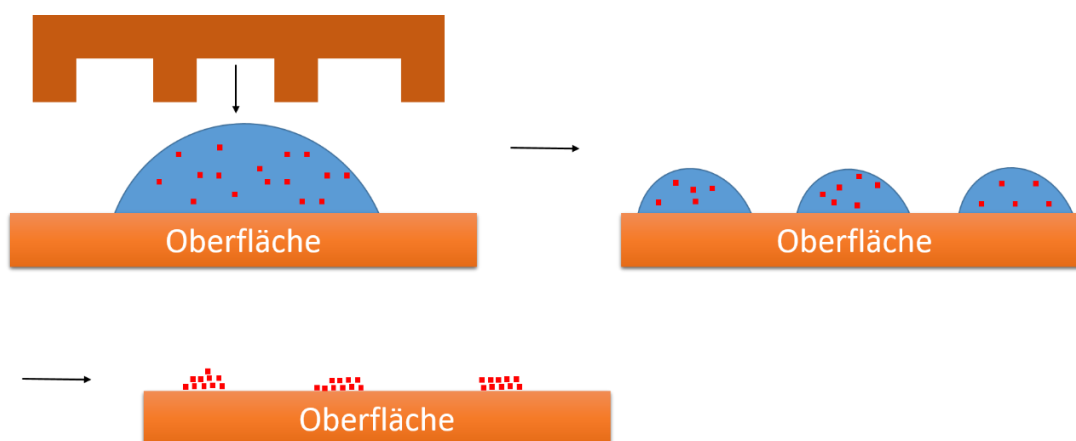


Abbildung 19: Schematische Darstellung der LCW-Methode; die aufzutragenden Moleküle (rote Quadrate) liegen in Lösung (blau) vor; durch Einfluss des Stempels (Templats, braun) lässt sich die Tropfengröße variieren; nach Verdampfen des Lösungsmittels liegen die Moleküle gleichmäßig verteilt auf der Oberfläche adsorbiert vor; nach einer publizierten Arbeit modifiziert.^[110]

Zudem ist es mittels der μ CP-Methode (**m**icro**c**ontact **p**rinting) möglich die Verteilung der magnetischen Moleküle bei der Adsorption in Abhängigkeit zur gewählten Anzahl und Breite dieser Furchen zu beeinflussen.^[111] Hierbei wird das aufzutragende Molekül gelöst und diese Lösung auf das Templat (den Stempel) überführt. Durch Verdampfen der Lösungsmittelbestandteile liegen nur noch die physisorbierten Moleküle auf dem Stempel vor. Im Anschluss wird die Oberfläche dem präparierten Stempel angenähert und als Konsequenz der attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem Stempel und dem Substrat, gleichmäßig

verteilte Adsorbate auf dem Substrat erhalten. Die μ CP-Methode ist in **Abbildung 20** schematisch illustriert.

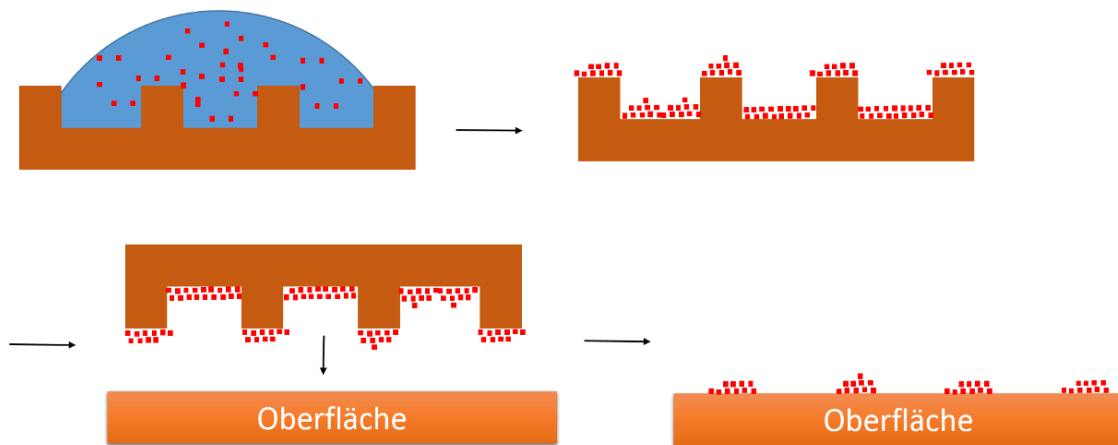


Abbildung 20: Schematische Darstellung der μ CP-Methode der in Lösung (blau) befindlichen Adsorbate (rote Quadrate); durch nachfolgendes Verdampfen des Lösungsmittels liegen die Moleküle auf dem Templat physisorbiert vor; durch Kontakt des Templats (des Stempels) mit dem Substrat können die Moleküle auf Grund höherer attraktiver Kräfte zur Oberfläche auf diese transferiert werden, wodurch diese gleichmäßig verteilt physisorbiert werden; diese Grafik wurde nach einer veröffentlichten Publikation modifiziert.^[111]

Die letzte hier beschriebene Auftragungsmethode, die vielversprechende Eigenschaften bezüglich des Einflusses auf die geordnete Verteilung von Adsorbaten mit sich bringt, ist die „Dip-Pen Nanolithographie“.^[112] In **Abbildung 21** ist die schematische Darstellung dieser Methode veranschaulicht.

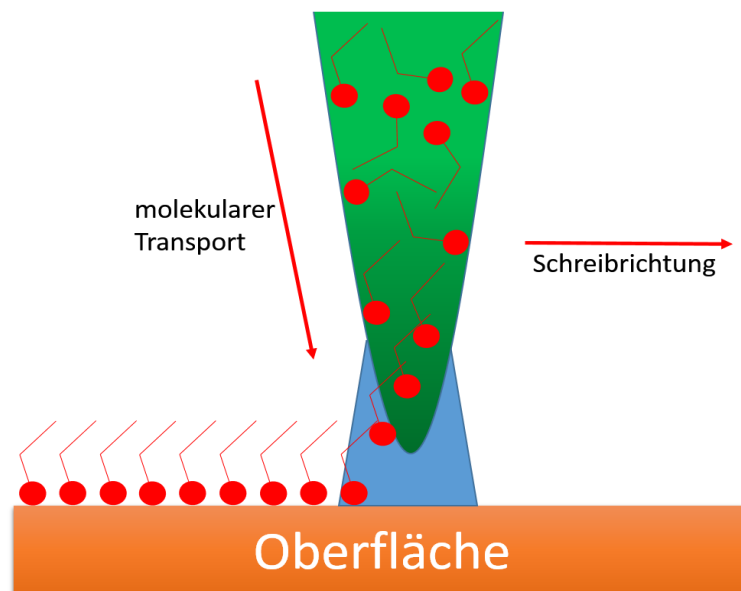


Abbildung 21: Schematische Darstellung der Dip-Pen Nanolithographie, ein lösungsbenetzter Cantilever (grün) wird über die Oberfläche (orange) gerastert und beeinflusst die Verteilung der Adsorbate (rot); der molekulare Transport zum Substrat wird durch den Kontakt der Lösung (blau) mit der Oberfläche gewährleistet; die Abbildung ist nach einer bereits veröffentlichten Publikation modifiziert worden.^[112]

Hierbei wird ein Cantilever eines Rastersondenmikroskops mit der Flüssigkeit benetzt, in der sich das gelöste Molekül befindet, das auf die Oberfläche aufgetragen werden soll. Dieser benetzte Cantilever wird über das Substrat gerastert, wobei ein Flüssigkeitsmeniskus zwischen Cantileverspitze und der Oberfläche ausgebildet wird. Dabei wird der molekulare Transport über den diffusiven Konzentrationsgradienten erzwungen, mit der die Aufbringung der gelösten Moleküle initiiert wird. Die Verteilung der Adsorbate kann zudem in Abhängigkeit zur Rastergeschwindigkeit und der gewählten Konzentration des gelösten Moleküls variiert werden.

III. Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, Übergangsmetall- und 3d-4f-Komplexe zu synthetisieren und zu charakterisieren, die für die definiert orientierte und stabile Oberflächenauftragung unter Erhalt der strukturellen Integrität geeignet sind.

Das hervorzuhebende Stichwort ist hier die Adressierung von oberflächengebundenen und spintragenden Molekülen.

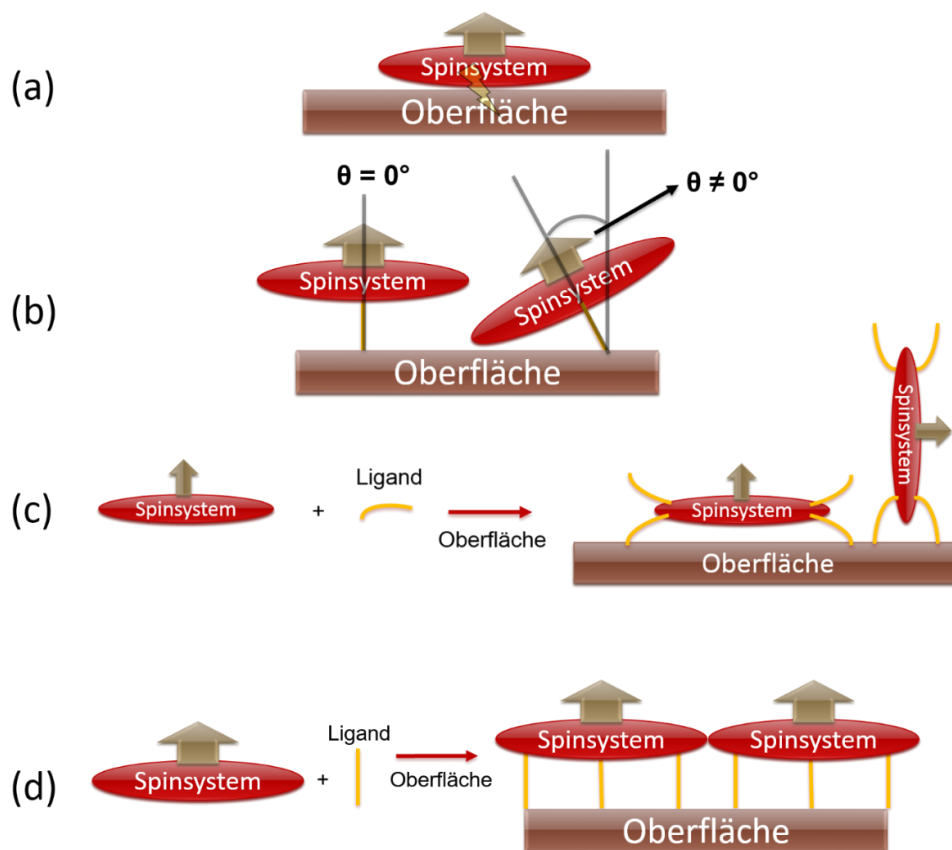


Abbildung 22: Mögliche Oberflächenorientierung der adsorbierten ÜM-Komplexe (allgemein „Spinsystem“) auf einer Oberfläche; (a) Drop casting der physisorbierten, unfunktionalisierten und sphärisch angeordneten Komplexe kann zu unerwünschten Nebenreaktionen (z.B. Redoxreaktion, gelber Pfeil) und zu einer nicht einheitlich definierten Adsorption führen; (b) Vorfunktionalisierung (gelber Strich) ermöglicht Abstandshalter einzuführen, die oberflächeninitiierte Nebenreaktionen unterbinden und eine Vorzugsorientierung der Moleküle durch die erhöhte spezifische Wechselwirkung zwischen Substrat und den funktionellen Gruppen des Komplexes verwirklichen. Die hohe Flexibilität langkettiger Kohlenwasserstoffketten als Abstandshalter führt zu einer Beweglichkeit des verankerten Adsorbats. Diese Flexibilität findet sich im daraus entstandenen Winkel θ (Winkel zwischen Oberflächennormale und der Ausrichtung des Spins) wieder; (c) Chemisorption von funktionalisierten Adsorbaten, die nicht zu parallel zueinander ausgerichteten funktionellen Gruppen koordiniert sind. Folglich können sich die Moleküle auf mehrere Arten auf der Oberfläche anordnen; (d) Vorfunktionalisierung des ÜM-Komplexes mit mehreren Liganden, die funktionelle Gruppen tragen und parallel zueinander sowie orthogonal zur Ebene des Spinsystems ausgerichtet sind. Dies ermöglicht die definiert orientierte Auftragung von mehrkernigen ÜM-Komplexen.

Die Spinsysteme sollten durch ihr Adsorptionsverhalten vielversprechende Eigenschaften für die gezielte magnetische Anregung zur Adressierbarkeit aufweisen, wenn sie im oberflächengebundenen Zustand vorliegen.

In **Abbildung 22** sind schematisch alle Oberflächenorientierungen der adsorbierten Moleküle dargestellt, die unter anderem als SMMs das Hystereseverhalten bei tiefen Temperaturen nach erfolgtem Adsorptionsprozess beibehalten sollten.

Die ersten Oberflächenuntersuchungen des adsorbierten unfunktionalisierten und sphärisch angeordneten $\{\text{Mn}_{12}\text{Ac}\}$ -Clusters wiesen keine einheitlich orientierte Auftragung auf. Gleichzeitig wurde der Verlust der magnetischen Eigenschaften des Mangankomplexes auf Grund unerwünschter Redoxreaktionen eingeleitet (vgl. **Abb. 22 (a)**). Durch Vorfunktionalisierung des $\{\text{Fe}_4\}$ Moleküls als spintragendes System, konnten zwar die unerwünschten Nebenreaktionen unterbunden werden, doch wurde das Hystereseverhalten des chemisorbierten Eisenkomplexes, wegen der Flexibilität der darin koordinierten funktionellen Gruppe, negativ beeinflusst (vgl. **Abb. 22 (b)**). Die Vorfunktionalisierung des $\{\text{TbPc}_2\}$ mittels Hydrosilylierung führte zu einer effektiveren und stabileren Chemisorption des Einzelmolekülmagnets, da hierbei mehr als nur eine funktionelle Gruppe die Verankerung auf dem Substrat gewährleisten und eine gleichgerichtete Auftragung realisieren konnten. Jedoch ist die Möglichkeit gegeben, dass sich die funktionalisierten Phthalocyanin-Komplexe durch die nicht parallel ausgerichteten funktionellen Gruppen auch auf eine andere Weise auf der Oberfläche anordnen lassen (vgl. **Abb. 22 (c)**). Dies ist für den Erhalt adressierbarer Komplexsysteme unerwünscht.

Die zentrale Idee dieser Arbeit ist es planare und spintragende Komplexe auf eine Weise zu funktionalisieren, sodass mehrere funktionelle Gruppen parallel zueinander aber orthogonal zur Ebene dieses Komplexes koordinieren. Folglich können die funktionellen Gruppen als Ankerstellen dienen und durch deren erhöhte Wechselwirkung zur Oberfläche die gleichgerichtete Auftragung erzwingen (vgl. **Abb. 22 (d)**).

Die Komplexsysteme, die für eine Vorfunktionalisierung verwendet und gegenüber deren Adsorptionsverhalten untersucht wurden, sind lanthanoid(III)haltige 15-MC-5 Metallkronen sowie zyklisch angeordnete oktanukleare Eisen(III)komplexe (*ferric wheels*). Im ersten Fall wird die Funktionalisierung der Metallkronen durch die Koordination funktionalisierter Pyridin-Coliganden realisiert. Im letzteren Fall wird die Vorfunktionalisierung der *ferric wheels* durch das Umsetzen mit para-funktionalisierten Phenolliganden ermöglicht. Mittels der Funktionalisierung von *ferric wheels* mit p-substituierten Phenolen können diverse Phenolato-koordinierende Systeme der allgemeinen Formel $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (mit $X = -\text{Br}, -\text{NO}_2, -^t\text{Bu}, -(\text{CH}_2)_7-\text{Me}, -(\text{CH}_2)_2-\text{OMe}, -(\text{CH}_2)_3-\text{OH}, -\text{O-CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{CH}=\text{CH}_2, -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ und $-\text{SMe}$) isoliert werden. Die funktionalisierten *ferric wheels* werden in dieser Arbeit unter anderem für die gleichmäßige und gerichtete Oberflächenauftragung der mehrkernigen ÜM-Eisen(III)-komplexe untersucht.

IV. Ergebnisse und Diskussion der *ferric wheels*

IV.1. Funktionalisierte, oktanukleare *ferric wheels*

2001 berichteten E. Rentschler et al.^[113], dass die koordinierten μ_2 -verbrückten Fluoridoliganden des *ferric wheels* durch μ_2 -verbrückte Phenolato-Liganden substituiert werden können. Dies wird auch durch die Zugabe von para-substituierten Phenolen zu den gelösten $\{\text{Fe}_8\}$ -Eisenpräkursoren (vgl. **Abbildung 23**) ermöglicht. Dabei kann das charakteristische Reaktionsverhalten für die Funktionalisierung der oktanuklearen und zyklisch angeordneten Eisenkomplexe ausgenutzt werden.

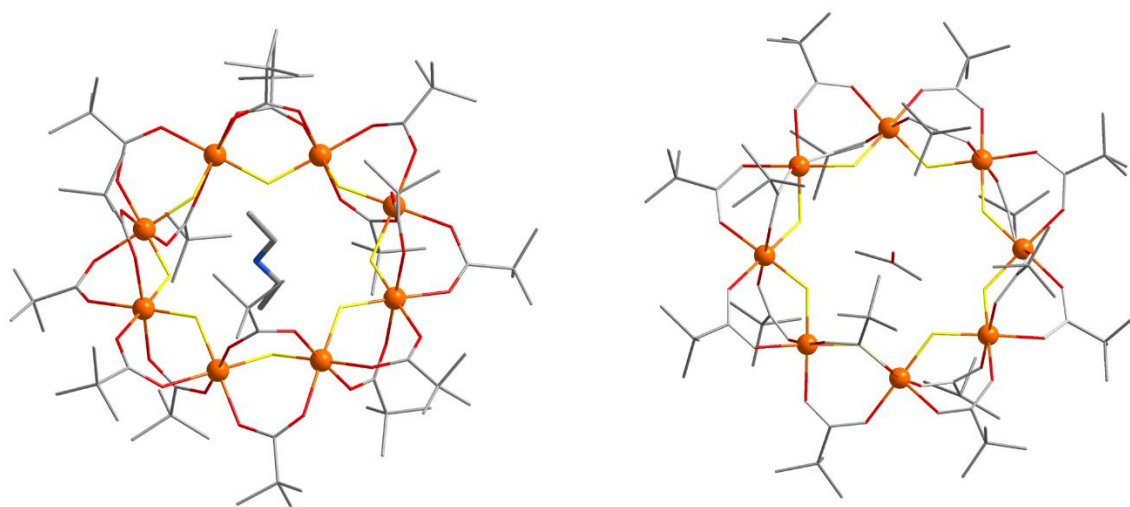


Abbildung 23: Ausschnitt aus einer Röntgenkristallstruktur der oktanuklearen Eisenpräkursoren $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Me}_2\text{CO}^{[6]}$ (rechts) und $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}^{[7]}$ (links); Ansicht entlang der a -Achsen; Fehlorderungen der Pivalatgruppen und Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; (Fe^{3+} : orange, N: blau, O: rot, C: grau, F: gelb).

Die unfunktionalisierten *ferric wheels* $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot X$ (mit $X = \text{Me}_2\text{CO}, \text{Et}_2\text{NH}$) werden durch Zugabe eines sekundären Amins (Diisopropylamin oder Diethylamin) zu einer toluolischen Suspension, bestehend aus Eisen(III)-fluorid und Pivalinsäure, synthetisiert. Ist der sterische Anspruch des Amins zu groß, werden diese durch Lösungsmittelmoleküle, wie das Aceton, substituiert (vgl. $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Me}_2\text{CO}$). Durch Einengen des Lösungsmittels werden dunkelgrüne Kristalle erhalten. Die Molekülstrukturen der $\{\text{Fe}_8\}$ -Präkursoren sind in **Abbildung 23** dargestellt. Diese *ferric wheels* sind aus oktanuklearen Eisen(III)-Ionen aufgebaut, die jeweils eine oktaedrische $\{\text{F}_2\}\text{Fe}\{\text{O}_4\}$ -Koordinationsumgebungen aufweisen. Zwei zueinander benachbarte Eisen(III)-Ionen sind dabei von μ_2 -verbrückten Fluorido- sowie von μ_2 -verbrückten Pivalato-Liganden als Carboxylate^[114] umgeben. Die Metallzentren wechselwirken antiferromagnetisch untereinander, wodurch ein Spingrundzustand von $S = 0$ resultiert.^[115] Die Bildung der *ferric wheels* wird durch Deprotonieren der Pivalinsäure zu Pivalaten unter Ausbildung eines kettenförmigen Eisen(III)pivalat-Komplexes eingeleitet. Die

Färbung der Reaktionssuspension ist hier ein Indiz für die intermediäre Bildung der kettenförmigen Pivalat-Komplexverbindung. Für die strukturanalogen *chromium wheels* (vgl. Kap. I.2.) konnten röntgenkristallographisch Zwischenstrukturen mit einer „Hufeneisenform“ nachgewiesen werden, und die Templatwirkung des zentrierten Amins bestätigt werden. Für die Triebkraft der Ringbildung des *ferric wheels* wird die analoge Ausbildung von nicht-klassischen Wasserstoffbrücken zwischen dem Protonen des Amins und den Fluorido-Liganden postuliert. Die ausgebildeten, stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindungen können durch die ⁵⁷Fe-Mössbauer-Transmissionsspektroskopie indirekt detektiert werden. Das ⁵⁷Fe-Mössbauerspektrum von [Fe₈F₈(piv)₁₆]·Et₂NH zeigt zwei Dubletts (Dublett 1: $\delta = 0,53 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 0,45 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Dublett 2: $\delta = 0,55 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 1,47 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$),^[115] die durch eine ähnliche Isomerieverschiebung δ und einer stark voneinander abweichende Quadrupolaufspaltung Δ_Q charakterisiert sind. Die unterschiedlichen Werte der Quadrupolaufspaltung lassen sich durch die Veränderungen der elektronischen Koordinationsumgebung der Eisenzentren erklären. Wenn Wasserstoffbrückenbindungen zu den Protonen der zentrierten organischen Base ausgebildet werden, verringert dies die Elektronendichte am Fluorido-Liganden. Weiterhin können die ausgebildeten Wasserstoffbrücken durch die Verhältnisse der Dublettsignale zueinander quantifiziert werden. So lässt sich das Dublettsignal 2 mit einer relativen Häufigkeit von 25 % charakterisieren, was der Ausbildung einer einzelnen Wasserstoffbrücke zwischen zwei fluoridoverbrückten Eisen(III)zentren entspricht.

Eine generelle Funktionalisierung der homometallischen *ferric wheels* wird durch Zusatz eines p-substituierten Phenolliganden zu den gelösten Eisenpräkursoren ermöglicht. Bei der Wahl des geeigneten Lösungsmittels ist zu beachten, dass die *ferric wheels* zum einen hydrolyseempfindlich sind. Zum anderen reagieren die oktanuklearen Ringsysteme durch das Verwenden von Methanol unter Ringerweiterung zu der dekanuklearen {Fe₁₀}-Verbindung [Fe₁₀(OMe)₂₀(piv)₁₀] (vgl. Kap. I.2.). Daher ist die Wahl auf unpolare Lösungsmittel wie beispielsweise n-Pentan oder Chloroform beschränkt. Die Konzentration des Phenols sollte mindestens einen achtfachen Überschuss aufweisen, da vier Fluorido-Liganden des Eisen(III)präkursors durch acht Phenolato-Liganden substituiert werden. Die Phenolato-Liganden substituieren jeden zweiten Fluorido-Liganden und liegen alternierend μ_2 -verbrückend zwischen den Eisen(III)-Ionen des ringförmigen Eisenkomplexes vor. Die Eisen(III)-Ionen liegen dabei unverändert in deren high spin Zuständen vor ($S = 5/2$) und treten weiterhin untereinander in antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen. Die Substitution der Fluoridobrücken durch die Koordination der Phenolato-Liganden an dem Eisenkomplex hat einen unmittelbar sichtbaren Farbumschlag der Reaktionslösung von dunkelgrün nach rot bis dunkelbraun zur Folge. Dies kann durch die Veränderung des Ligandenfeldes der oktaedrischen Koordinationsumgebung des Eisen(III)-Ions von {F₂}Fe{O₄} zu {F}Fe{O₅} erklärt werden. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, anschließend abfiltriert und zum langsamen Einengen der Lösungsmittelbestandteile bei Raumtemperatur stehen gelassen. Hierbei werden rote bis dunkelbraune Kristalle isoliert und

röntgenkristallographisch vermessen. In **Abbildung 24** ist die charakteristische Koordination der Phenolato-Liganden an den Eisenpräkursor schematisch illustriert. Die zu dem phenolischen Sauerstoff para-ständige Position kann variiert werden, um die erwünschte funktionelle Gruppe kovalent an den Komplex zu binden. Damit ist möglich funktionalisierte *ferric wheels* zu synthetisieren, in denen die Phenolato-Liganden orthogonal zur planaren Ebene des Ringsystems koordinieren. Diese Eigenschaft und Variation der funktionellen Gruppen lässt sich für den einheitlich definierten Adsorptionsprozess auf diversen Oberflächen ausnutzen. Werden funktionelle Gruppen gewählt, die eine erhöhte und spezifische Wechselwirkung zu den Substratatomten eingehen, können diese als Oberflächenankerstelle für eine gerichtete Anlagerung des funktionalisierten Komplexes genutzt werden.

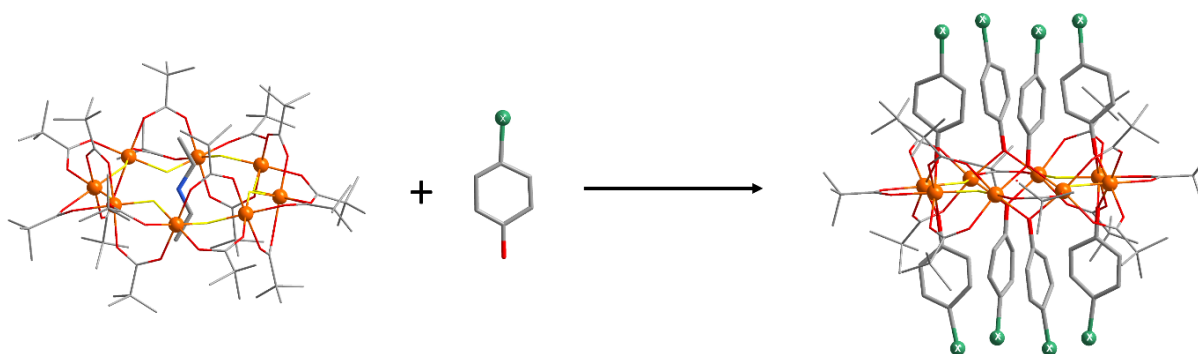


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Funktionalisierung eines homometallischen *ferric wheels* mit para-funktionalisierten Phenolliganden; die zu dem phenolischen Sauerstoff para-stehende Position wurde mit einer grünen Kugel verallgemeinert dargestellt, um die zu variiierende funktionelle Gruppe zu verdeutlichen; orange: Fe^{3+} , rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, grün: funktionelle Gruppe; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die Variation der paraständigen Position des Phenolliganden lässt sich eine Vielzahl funktionalisierter $\{\text{Fe}_8\}$ -Spezies der allgemeinen Formel $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit $X = -\text{Br}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{tBu}$, $-(\text{CH}_2)_7-\text{Me}$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{OMe}$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$,^[116] $-\text{O-CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ und $-\text{SMe}$ ^[115] synthetisieren und charakterisieren. Sämtliche Verbindungen wurden nach einer analogen Reaktionsdurchführung isoliert und die Kristalle mittels der Röntgenkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Molekülstrukturen aller funktionalisierter, homometallischer $\{\text{Fe}_8\}$ -Komplexe sind in **Abbildung 25** dargestellt. Deren röntgenkristallographischen Daten sowie Bindungslängen und Bindungswinkel können dem Anhang dieser Arbeit entnommen werden (vgl. Kap. **XI.** und **XII.**). Einige Röntgenkristallstrukturdaten der funktionalisierten *ferric wheels* besitzen trotz Einzelkristallen geeigneter Qualität schlechte Röntgenbeugungseigenschaften. Beeinflusst wird dies durch die enthaltenen Fehlernordnungen einiger Molekülfragmente in den Kristallstrukturen. So weist ein Teil der gemessenen Molekülstrukturen der funktionalisierten $\{\text{Fe}_8\}$ -Systeme Fehlernordnungen der tert-Butylgruppen des Pivalato-Liganden und Fehlernordnungen der Phenylgruppen des Phenolato-Liganden auf.

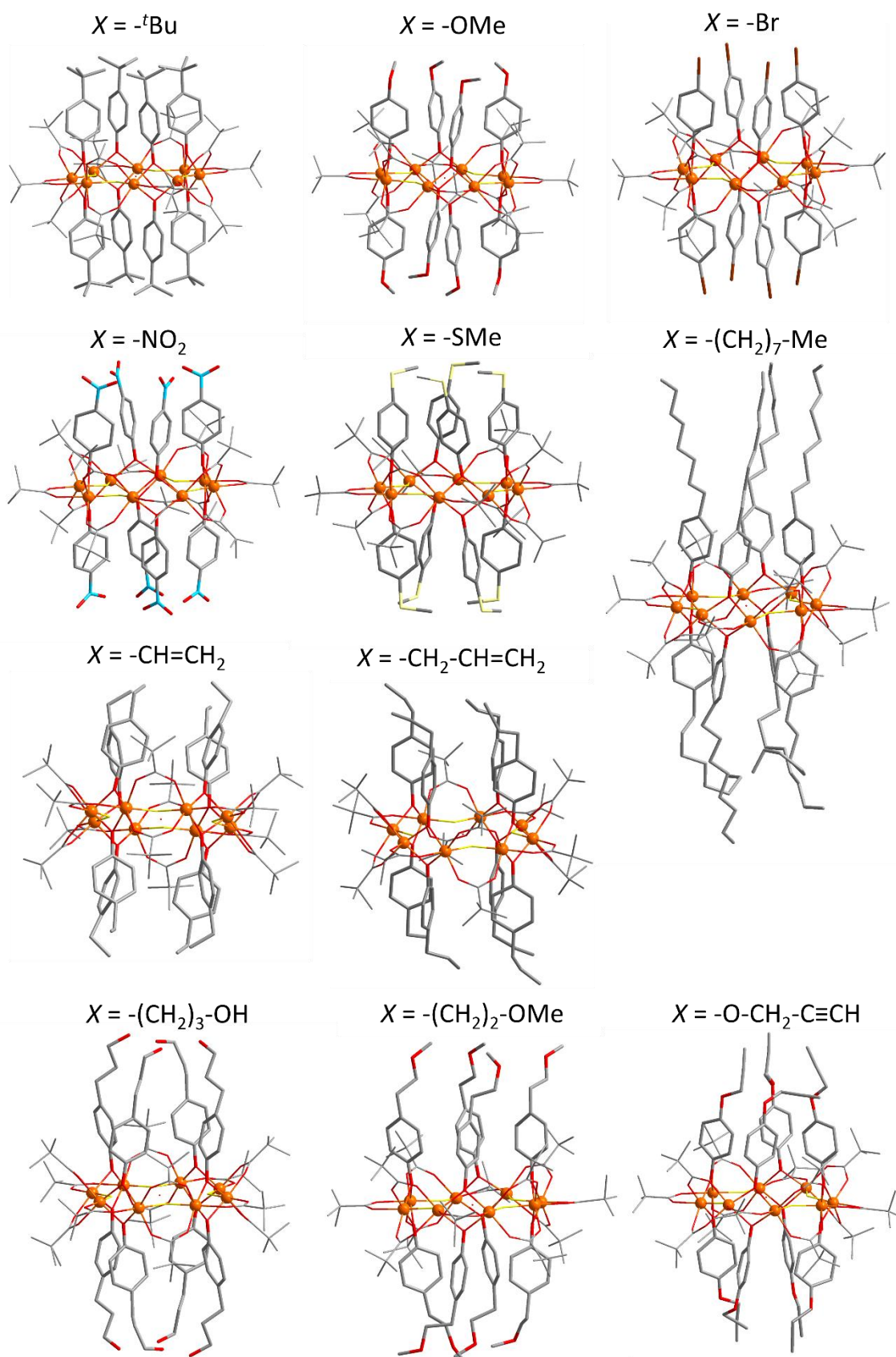


Abbildung 25: Überblick von Molekülstrukturen der funktionalisierten, homometallischen *ferric wheels*; die Fehlorderungen der Pivalat- und Phenyl-Gruppen sowie die Darstellung der Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Fe^{3+} : orange, N: blau, O: rot, C: grau, F: gelb, S: blass gelblich.

Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der funktionalisierten *ferric wheels* wurden mittels Infrarot-Spektroskopie, Elementaranalyse, ⁵⁷Fe-Mössbauer-Transmissionspektroskopie, Röntgenkristallstrukturanalyse, ESI-Massenspektrometrie und magnetischer Suszeptibilitätsmessung charakterisiert. Die funktionalisierten {Fe₈}-Ringsysteme verhalten sich bezüglich deren magnetischen und strukturellen Eigenschaften ähnlich, weswegen im Folgenden exemplarisch auf drei funktionalisierte zyklische Eisenkomplexe [Fe₈F₄(piv)₁₂(O-Ph-X)₈]·H₂O mit X = -OMe (kurz: {Fe₈}-mph), -SMe (kurz: {Fe₈}-htan) und -CH₂-CH=CH₂ (kurz: {Fe₈}-aph) detailliert eingegangen wird. Im Grunde genommen wurden die drei funktionalisierten {Fe₈}-Systeme ausgewählt, um diese für die gezielte Oberflächenauftragung auf diversen Substraten zu untersuchen. So wurde das Methoxy-funktionalisierte {Fe₈}-mph verwendet, um auf sauerstoffaffinen Substraten, wie HOPG oder Silizium, physisorbiert zu werden. Die para-ständigen Sauerstoffatome der Methoxy-Gruppen sollen dabei einen gerichteten Adsorptionsprozess garantieren. Ferner wurde die Methylthiol-funktionalisierte {Fe₈}-htan-Verbindung synthetisiert, um eine spezifische Chemisorption auf einem Goldsubstrat ermöglichen zu können. Das Alken-funktionalisierte {Fe₈}-aph soll per Hydrosilylierung auf einer vorbehandelten Siliziumoberfläche kovalent gebunden werden. Alle hier hervorgehobenen funktionalisierten {Fe₈}-Systeme weisen erhöhte Ausbeuten nach der erfolgten Synthese auf, weswegen diese auch für die Oberflächenuntersuchungen herangezogen wurden.

Im Folgenden wird auf die strukturellen Eigenschaften der drei hier aufgelisteten funktionalisierten {Fe₈}-Systeme eingegangen, bevor im späteren Verlauf deren Oberflächenauftragungen (vgl. Kap. IV.2.) diskutiert werden.

Zunächst lag der Fokus dieser Arbeit auf der Synthese von der Methoxy-funktionalisierten {Fe₈}-mph Verbindung, deren funktionelle Gruppen in para-Position sauerstoffhaltig sind. In diesem Falle sollte die erhöhte Van-der-Waals Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der funktionellen Gruppe und der Oberfläche für einen definierten Physisorptionsvorgang ausgenutzt werden. Hierbei wurden Substrate gewählt, die eine erhöhte Sauerstoffaffinität besitzen und bereits durch den Kontakt mit Sauerstoffatomen aus der Umgebungsluft eine oxidische Passivierungsschicht ausbilden (z.B. Si oder HOPG).^[65] Der überschüssige Zusatz des 4-Methoxyphenols zu einem in Chloroform gelösten {Fe₈}-Präkursor führt zur Farbänderung der Reaktionssuspension und zum Isolieren einzelner dunkelbrauner Kristalle. Deren Analyse konnte in der tetragonalen Raumgruppe P4₂/mnm gelöst werden. Die Molekülstruktur dieser so funktionalisierten, oktanuklearen Eisen(III)verbindung wird in **Abbildung 26** dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, dass das vorher ringzentrierte Amin auf Grund von sterischen Einflüssen verdrängt wurde und sich anschließend ein Wassermolekül aus der Umgebungsfeuchtigkeit in der Kavität des funktionalisierten Eisenkomplexes anordnet. Dieses Wassermolekül kann durch die zwei enthaltenen Protonen mehrere Wasserstoffbrücken zu den μ_2 -verbrückten Fluoridoliganden eingehen. Die eingenommene Position des Wassermoleküls in der Kavität des funktionalisierten *ferric wheels* wird hierdurch stabilisiert. Die Substitution jedes zweiten μ_2 -verbrückten Fluoridoliganden durch einen μ_2 -

verbrückten 4-Methoxyphenolato-Liganden führt zur Funktionalisierung des *ferric wheels*. Die sauerstoffhaltigen Methoxygruppen stehen dabei orthogonal zur planaren Ebene des Ringsystems.

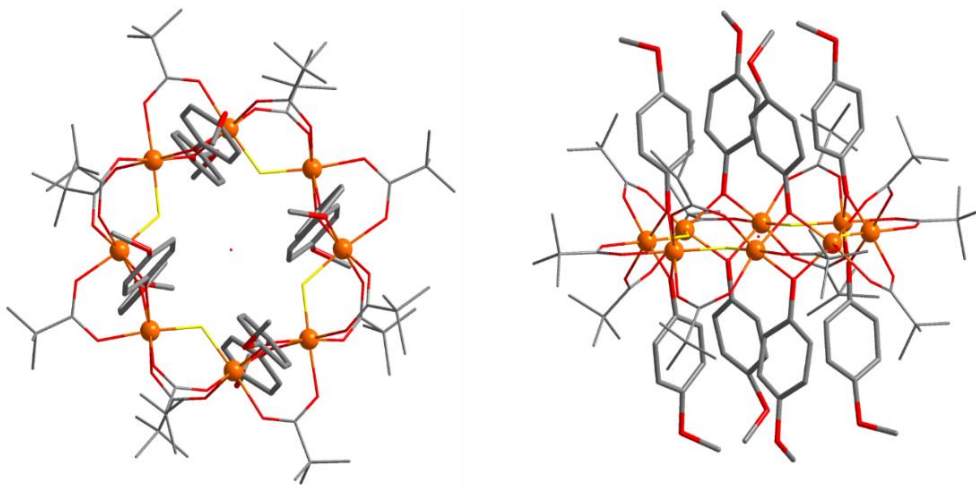


Abbildung 26: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{Fe_8\}$ -(mph); (*links*) Ansicht entlang *a*-Achse; (*rechts*) Ansicht entlang der *c*-Achse; Fehlordnungen der Pivalat- und der Phenylgruppen sowie sämtliche Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; (Fe^{3+} : orange, O: rot, C: grau, F: gelb).

Demzufolge können die Methoxy-Gruppen des $\{Fe_8\}$ -(mph)-Komplexes als Positionen für die gerichtete Physisorption auf Substraten genutzt werden, die eine erhöhte Sauerstoffaffinität aufweisen. Die Charakterisierung des $\{Fe_8\}$ -(mph)-Komplexes erfolgte mittels der Elementaranalyse, der ESI-Massenspektrometrie und der ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie. Im Falle der Elementaranalyse stimmen die zu erwarteten berechneten Werte zufriedenstellend mit den experimentellen Daten überein. Auch die ESI-Massenspektrometrie ist in der Lage, die Synthese des Methoxy-funktionalisierten *ferric wheels* zu bestätigen.

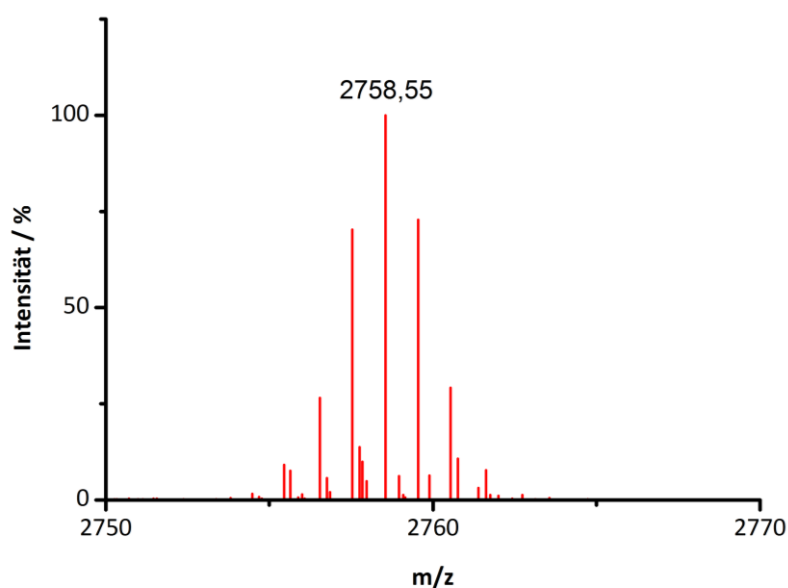


Abbildung 27: ESI-MS mit einem m/z Verhältnis von 2758,55 für das $[Fe_8F_4(piv)_{12}(O-Ph-OMe)_8]^+ \cdot 2 H_2O$ Ions; die Messung wurde in einer Mischung aus Chloroform und Acetonitril im Volumenverhältnis von 1:1 durchgeführt.

In **Abbildung 27** ist das ESI-Massenspektrum des $\{\text{Fe}_8\}$ -(mph)-Komplexes abgebildet. Das ESI-Massenspektrum kann zudem für den Nachweis der Beständigkeit aller funktionalisierter Eisenkomplexe in Lösung bzw. in der Gasphase zugezogen werden, da deren molekulare Massen der m/z -Verhältnisse auch nach dem Lösungsvorgang vorliegen. So nimmt der $\{\text{Fe}_8\}$ -(mph)-Komplex ein m/z -Verhältnis von 2758,55 ein, was der molaren Masse des Molpeaks eines $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8]^+ \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -Ions entspricht. Das ^{57}Fe -Mössbauer-Transmissionsspektrum des $\{\text{Fe}_8\}$ -(mph)-Komplexes zeigt, dass die Bildung von Nebenprodukte verschiedener Eisen(III)-Verbindungen ausgeschlossen werden kann. In **Abbildung 28** ist das Mössbauerspektrum des Methoxy-funktionalisierten *ferric wheels* illustriert und verdeutlicht, dass nur eine Eisenspezies in der synthetisierten Verbindung vorliegt. Es handelt sich um ein einzelnes Dublettsignal mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0,505 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta_Q = 0,411 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dies entspricht den Werten für Eisen(III)-Ionen in einer oktaedrischen Koordinations-umgebungen, bei dem sich die Übergangsmetallionen im high-spin Zustand von $S = 5/2$ befinden. Auch die vorliegenden Wasserstoffbrücken, die zwischen den Fluorido-Liganden und dem zentrierten sowie fehlgeordneten Wassermolekül ausgebildet sind, können durch das Dublett erklärt werden. Da das zentrierte Wassermolekül zwei Protonen besitzt und fehlgeordnet ist, können alle Fluoridbrücken gleichermaßen eine Wasserstoffbrücke zu diesem Molekül ausbilden. Die Wasserstoffbrücken sind statistisch verteilt und bewirken, dass alle Eisen(III)-Ionen in einer gleichen chemischen Umgebung vorliegen.

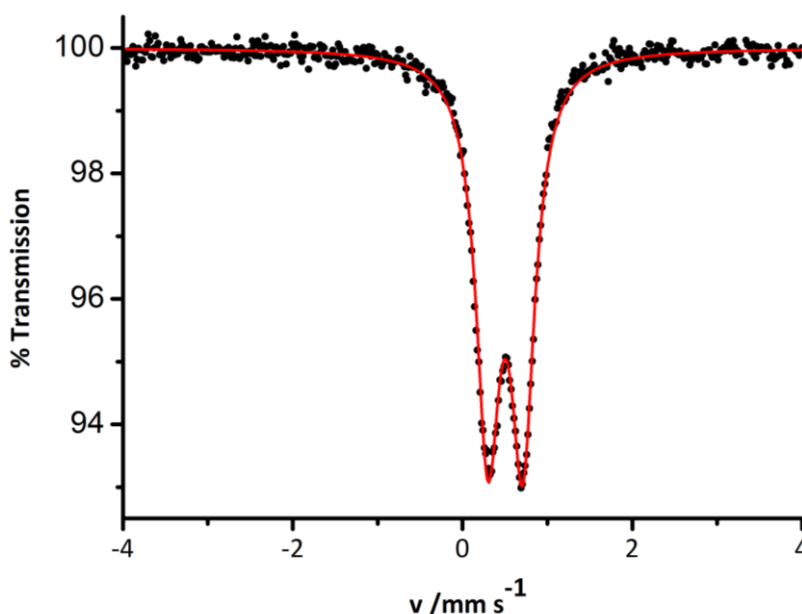


Abbildung 28: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des kristallinen $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ liefert Informationen über die chemische Umgebung der Eisen(III)-Ionen, die im high-spin Zustand zu Sauerstoff und Fluor koordinieren: $\{\text{F}\}\text{Fe}\{\text{O}_5\}$;^[117] Resultat der Simulation (rote Linie) ist: $\delta = 0,51 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 0,41 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Gamma = 0,17 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

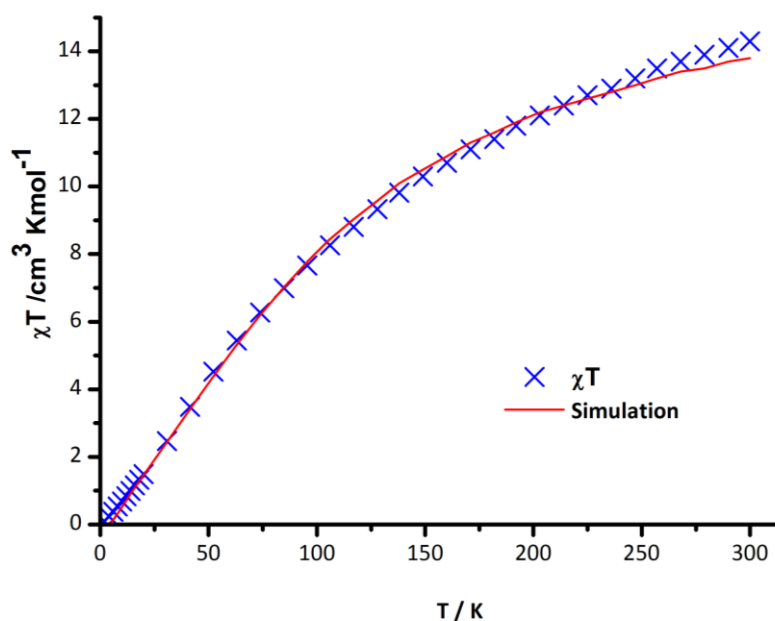


Abbildung 29: Verlauf des Produkts der magnetisch molaren Suszeptibilität und der Temperatur in Abhängigkeit der Temperatur in einem Bereich von 2 K bis 300 K bei 0,1 T für die halbe molare Masse des $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (blaue Kreuze); Simulation der experimentellen Daten (rote Linie).

Um die magnetischen Eigenschaften der homometallischen und funktionalisierten $\{\text{Fe}_8\}$ -Ringsysteme charakterisieren zu können, wurde das Produkt aus der magnetischen molaren Suszeptibilität und der Temperatur $\chi \cdot T$ gegen die Temperatur in einem Bereich von 2 K bis 300 K mittels eines SQUID Magnetometers (Quantum Design MPMS XL)^[118] gemessen und aufgetragen (vgl. **Abbildung 29**). Der Verlauf des Produkts aus $\chi \cdot T$ zeigt eine dominant antiferromagnetische Austauschwechselwirkung der benachbarten Eisen(III)-Ionen untereinander. Zusätzlich wurde der theoretische „spin-only“ Wert von $\chi \cdot T_{\text{theo}} = 17,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (vgl. Kap. IX.) für vier isolierte und nicht miteinander in Wechselwirkung tretende Eisen(III)-Ionen ($S = 5/2$) mit den experimentellen Werten des $\chi \cdot T$ Produktes bei hohen Temperaturen verglichen. Der abweichende experimentelle Wert von $\chi \cdot T_{\text{exp}} = 14,35 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei einer Temperatur von 300 K wird durch die nicht zu vernachlässigende antiferromagnetische Austauschwechselwirkung der Eisen(III)-Ionen untereinander begründet. Die Kopplung zwischen den paramagnetischen Eisenzentren erfolgt dabei über die Fluorido- und Phenolato-Verbrückungen und resultiert in einem Spingrundzustand von $S = 0$. Die Simulation der experimentellen Daten des $\chi \cdot T$ -Verlaufs wurde unter Annahme des vereinfachten Kopplungsschemas in **Abbildung 30** durchgeführt und ist in der Lage die magnetischen Daten zufriedenstellend widerzuspiegeln. Hierbei wird, um die zeitaufwändigen Rechnungen der Simulation eines oktanuklearen Spinsystems zu reduzieren, ein vereinfachter tetranuklearer und zyklischer Eisen(III)-komplex angenommen. Ferner wird die alternierende Verbrückung der Metallionen durch Fluorido- bzw. Phenolato-Liganden beachtet. Die Werte der Austauschkopplungskonstanten J und J' beschreiben die zwischen

den ÜM-Ionen stattfindenden Wechselwirkungen, die in diesem Fall durch die Phenolato- (J) bzw. Fluoridoverbrückungen (J') des *ferric wheels* wiedergegeben werden.

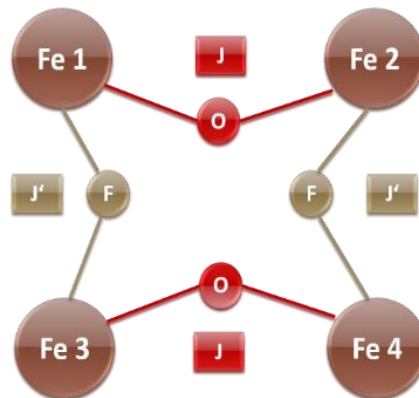


Abbildung 30: Vereinfachtes Kopplungsschema der funktionalisierten, homometallichen *ferric wheels* für die Simulation der experimentellen SQUID Daten unter Berücksichtigung der alternierenden Verbrückung mit Phenolato- (J , rot) und Fluorido-Liganden (J' , Gold).

Die Simulation der experimentellen Suszeptibilitätsdaten ermöglicht mittels des Programms CluMag^[119] die Ermittlung der Austauschkopplungskonstanten unter Berücksichtigung des Spin-Hamiltonians (Formel (7)).^[120]

$$\hat{H}_H = -2 \cdot \sum_{a < b} J_{ab} \cdot \hat{S}_a \cdot \hat{S}_b \quad (7)$$

Mit dem Austauschintegral J_{ab} und den Elektronenspins S_a und S_b der Elektronen a und b , für die folgender Zusammenhang gilt:

$$J_{ab} = \frac{E_S - E_T}{2} \quad (8)$$

Hierbei sind E_S und E_T die Energien des Singulettzustandes bei einer antiparallelen Spinausrichtung bzw. die Energien des Triplettzustandes im Falle einer parallelen Anordnung der benachbarten Elektronenspins.

Die daraus resultierenden Werte für die Austauschkopplungsparameter wurden im Falle des $\{\text{Fe}_8\}$ -(mph)-Clusters mit $J' = -7,68 \text{ cm}^{-1}$ für die Kopplung über die μ_2 -Fluorido-Brücken bzw. mit $J = -1,28 \text{ cm}^{-1}$ für die μ_2 -Phenolatoverbrückten Eisen(III)-Ionen bestimmt. Hierbei handelt es sich um Größenordnungen der Kopplungskonstanten, die für die antiferromagnetische Kopplung zwischen μ_2 -Fluoridoverbrückten bzw. Phenolatoverbrückten ÜM-Ionen typisch sind.^[121] Um eine Überparametrisierung zu vermeiden wurde ein für Eisen(III)komplexe charakteristischer g -Wert von $g = 2,0$ für die Simulation der experimentellen Daten der *ferric wheels* festgelegt und konstant gehalten.^[122]

Ein weiteres *ferric wheel*, das hier auf die gleiche Weise strukturell und magnetisch charakterisiert wurde, ist der von M. Johann^[115] funktionalisierte $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan)-Komplex. Hierbei wurden violette Kristalle isoliert, wenn der in Dichlormethan gelöste Eisenpräkursor mit einem Überschuss an 4-Methylmercaptophenol versetzt wird.^[115]

Ein Ausschnitt aus der Röntgenkristallstruktur von $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan) ist in **Abbildung 31** illustriert und kristallisiert ebenfalls in einer tetragonalen Elementarzelle mit der Raumgruppe $P4_2/mnm$.

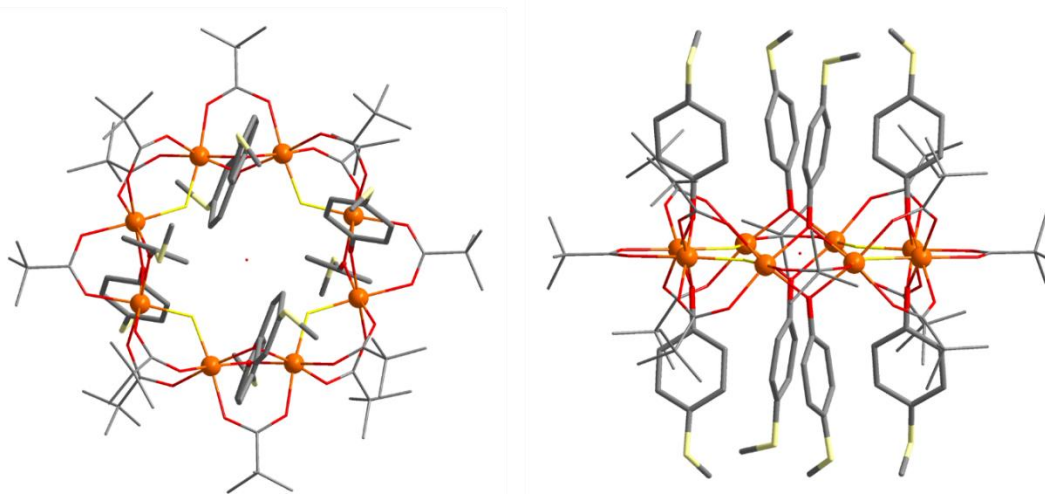


Abbildung 31: Molekülstruktur von $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan); (links) Ansicht entlang a -Achse; (rechts) Ansicht entlang der c -Achse; Fehlorderungen der Pivalat- und der Phenylgruppen sowie sämtliche Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; (Fe^{3+} : orange, O: rot, C: grau, F: gelb, S: blassgelb).^[115]

Die Idee der Synthese des $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan)-Systems war es den Eisenpräkursor mit Thiophenolen zu funktionalisieren, um sie anschließend auf eine Goldoberfläche zu chemisorbieren. Da diverse Oberflächen verwendet werden können, ist es wichtig die funktionalisierten *ferric wheels* den Substraten spezifisch anzupassen. Die Herausforderung hierbei ist es, die zwischen Thiolen stattfindende Nebenreaktion zur Bildung von R-S-S-R Disulfiden zu unterbinden. Die Disulfidbildung wird vor allem durch die radikalische Homolyse der S-H-Bindung unter Wechselwirkung mit UV-Licht initiiert.^{[61], [123]} Aus diesem Grund wurden die Thiophenole mit Methyljodid methyliert und geschützt, um diese Nebenreaktion zu verhindern. Das $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan)-System weist dabei ähnliche Eigenschaften, wie das Methoxy-funktionalisierte *ferric wheel* auf.

Der Verlauf der magnetischen Suszeptibilität (antiferromagnetische Kopplungskonstanten von $J = -7,33 \text{ cm}^{-1}$ und $J' = -1,76 \text{ cm}^{-1}$) sowie des ^{57}Fe -Mössbauerspektrum ($\delta = 0,53 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 0,43 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\Gamma = 0,177 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) ist ebenfalls ähnlich zu der $\{\text{Fe}_8\}$ -(mph) Verbindung. Auch die Elementaranalyse konnte die molekulare Zusammensetzung der Röntgenkristallstrukturanalyse akzeptabel wiedergeben.^[115]

Zuletzt wurde das ESI-Massenspektrum des $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan)-Komplexes gemessen, das in **Abbildung 32** dargestellt ist und die Stabilität des funktionalisierten Komplexes in Lösung bzw. in Gasphase bestätigt.

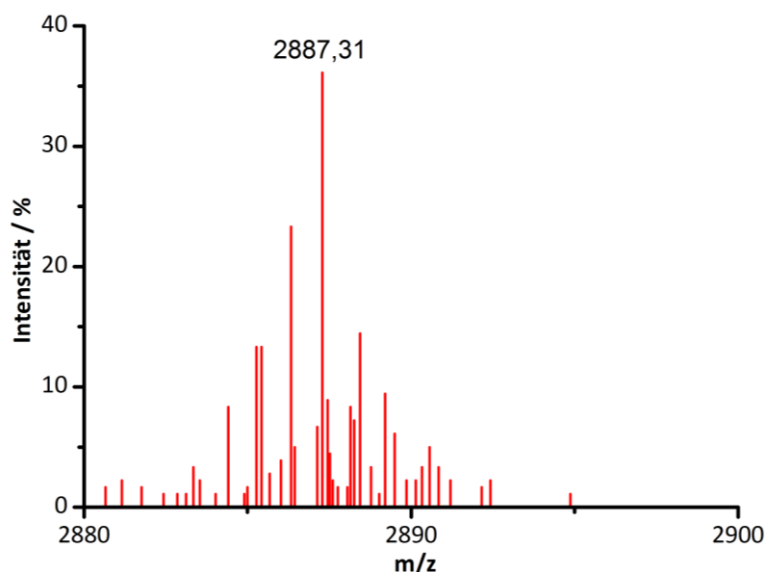


Abbildung 32: ESI-MS mit einem m/z Verhältnis von 2887,31 für das $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{O-Ph-SMe})_8(\text{piv})_{12}]^+\text{-MeCN}$ Ions; die Messung wurde in einer Mischung aus Chloroform und Acetonitril im Volumenverhältnis von 1:1 durchgeführt.

Das letzte homometallische und funktionalisierte *ferric wheel*, das in dieser Arbeit detaillierter besprochen wird, ist das $\{\text{Fe}_8\}$ -(aph)-System. Dieses ist durch die darin koordinierten 4-Allylphenole mit endständigen Alkengruppen versehen, die allesamt aus der Ringebene des zyklischen Eisen(III)komplexes ragen. Die hier verfolgte Idee ist es, diese endständigen Alkene für die Hydrosilylierung auf einem vorbehandelten Siliziumsubstrat zu chemisorbieren (vgl. **Abbildung 8**) und dadurch eine möglichst stabile Verankerung der mehrkernigen Komplexe zu gewährleisten. Das 4-Allylphenol wurde nach E. Pinard et al.^[124] ausgehend von dem 4-Allylanisol per Demethylierung mit Hilfe von BBr_3 hergestellt. Durch den Zusatz eines Überschusses an 4-Allylphenol zu einer Chloroform-Lösung des $\{\text{Fe}_8\}$ -Präkursors wird eine Farbänderung der Lösung von dunkelgrün nach rotbraun beobachtet und nach einigen Tagen rotbraune Kristalle isoliert.

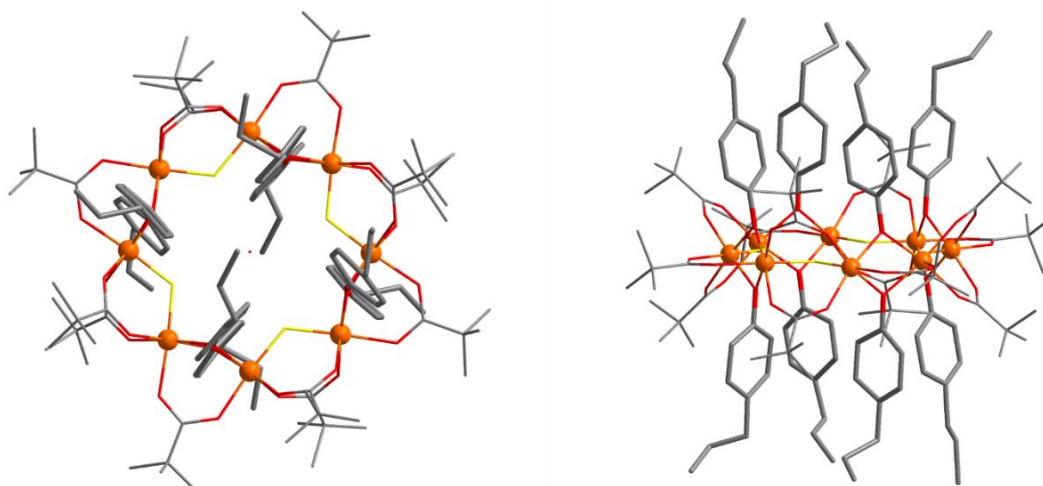


Abbildung 33: Molekülstruktur von $\{\text{Fe}_8\}$ -(aph); (*links*) Ansicht entlang b -Achse; (*rechts*) Ansicht entlang der c -Achse; Fehlordnungen der Pivalat- und der Phenylgruppen sowie sämtliche Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; (Fe^{3+} : orange, O: rot, C: grau, F: gelb).^[115]

Ein Ausschnitt der Röntgenkristallstruktur dieser synthetisierten Verbindung wird in **Abbildung 33** dargestellt, wobei die Struktur des Komplexes in einer monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe P_{21}/n gelöst werden konnte. Die Eigenschaften des $\{\text{Fe}_8\}$ -(aph)-Systems wurden auch hier per Elementaranalyse, ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie und der ESI-Massenspektrometrie charakterisiert. Die Daten der Messungen entsprechen dabei den Erwartungen, die durch die experimentellen Befunde der Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten wurden. So werden die theoretisch zu erwartenden Werte der Elementaranalyse mit den experimentellen Messresultaten wiedergespiegelt. Auch das ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des $\{\text{Fe}_8\}$ -(aph)-Systems, das in **Abbildung 34** dargestellt ist, charakterisiert die darin enthaltenen Übergangsmetalle, ohne eines Nachweises der Ausbildung von Nebenprodukten, als oktaedrisch koordinierte high-spin Eisen(III)-Ionen. Auch in diesem Fall wurde die Stabilität des Alken-funktionalisierten, homometallischen und ringförmigen Eisen(III)komplexes in Lösung per ESI-Massenspektrometrie mit einem m/z -Verhältnis von 2838,73 nachgewiesen (vgl. **Abbildung 35**).

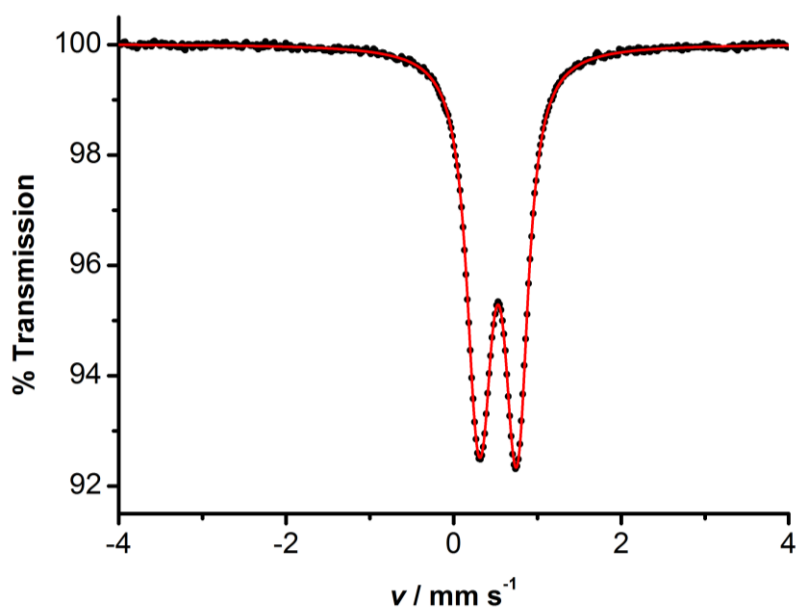


Abbildung 34: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des kristallinen $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Resultat des Fits (rote Linie) ist: $\delta = 0,54 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 0,46 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Gamma = 0,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Im Anschluss wurden die magnetischen Daten der $\{\text{Fe}_8\}$ -(aph)-Verbindung analog zu der Auswertung des Suszeptibilitätsverlaufs des Methoxy-funktionalisierten *ferric wheels* über das vereinfachte Kopplungsschema simuliert (vgl. **Abbildung 36**). Hierbei wurden magnetische Austauschkopplungskonstanten von $J = -9,80 \text{ cm}^{-1}$ und $J' = -2,57 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt, deren antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen einen resultierenden Spingrundzustand von $S = 0$ bewirkt. Das abweichende Verhalten bei hohen Temperaturen des Produkts von $\chi \cdot T_{\text{exp}} = 11,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ kann ebenfalls durch die nicht zu vernachlässigende Wechselwirkung der Eisen(III)-Ionen untereinander erklärt werden.

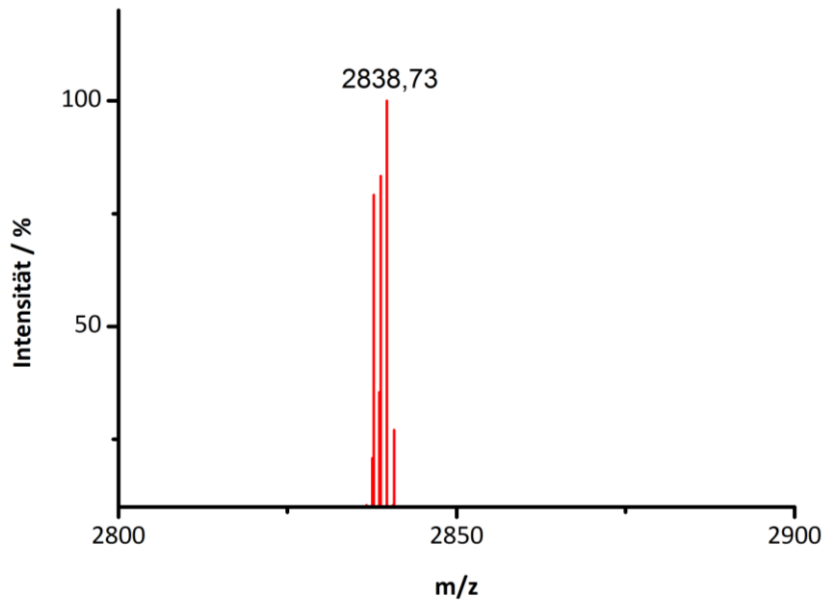


Abbildung 35: ESI-MS mit einem m/z Verhältnis von 2838,73 für das $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ Ions; die Messung wurde in einer Mischung aus Chloroform und Acetonitril im Volumenverhältnis von 1:1 durchgeführt.

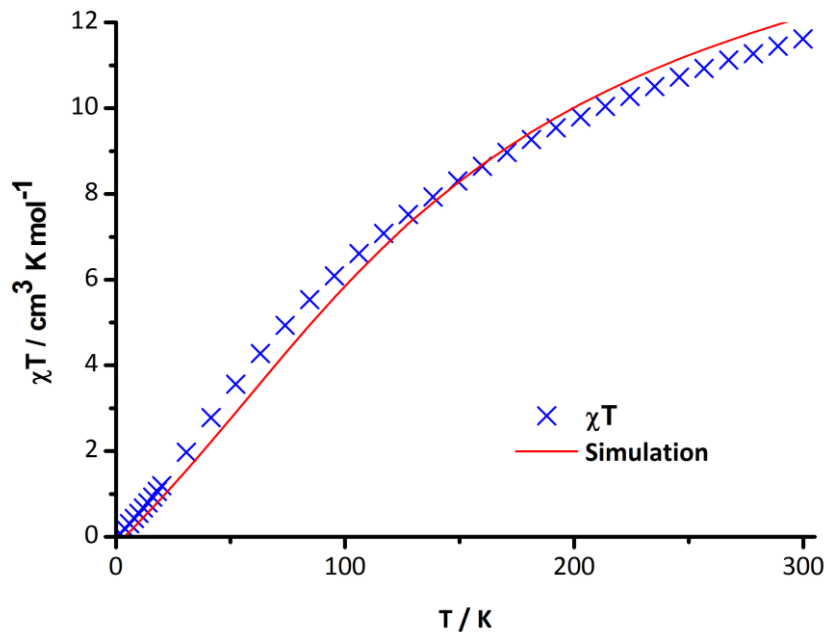


Abbildung 36: Auftragung von $\chi \cdot T$ gegen den Bereich von 2 K bis 300 K bei 0,1 T für die halbe molare Masse des $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (blaue Kreuze); Simulation der experimentellen Daten (rote Linie).

IV.2. Oberflächenuntersuchungen funktionalisierter ferric wheels

Im folgenden Abschnitt dieses Kapitels werden die Oberflächenauftragungen und Untersuchungen der drei zuvor beschriebenen funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -Systeme diskutiert. Das Konzept der einheitlichen Auftragung ist in **Abbildung 37** schematisch veranschaulicht.

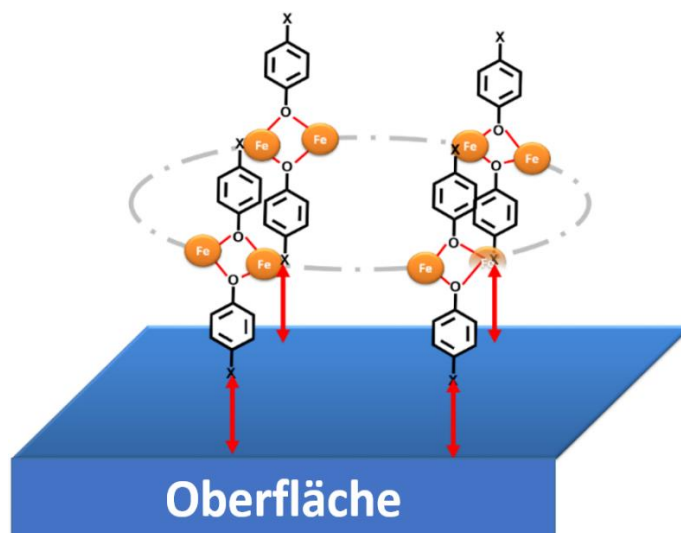


Abbildung 37: Schematische Darstellung eines physisorbierten, vorfunktionalisierten *ferric wheels*; die roten Pfeile verdeutlichen eine mögliche erhöhte Wechselwirkung der funktionellen Gruppen (X) mit dem Substrat; bei einer geeigneten Wahl der miteinander interagierenden Systeme, kann ein definierter Adsorptionsprozess des funktionalisierten *ferric wheels* erzwungen werden.

Da sämtliche p-substituierten Phenolate und damit auch deren funktionelle Gruppen des funktionalisierten *ferric wheels* senkrecht zur Ringebene ausgerichtet sind, kann der Physisorptions- bzw. Chemisorptionsvorgang in eine definierte Richtung gezwungen werden. Im Gegensatz hierzu lässt sich der definierte Adsorptionsprozess von bspw. sphärisch angeordneten Komplexen wie dem funktionalisierten dodekanuklearen Mangankomplex nicht steuern. Demzufolge sollten sämtliche in dieser vorfunktionalisierten ringförmigen Eisen(III)komplexe, ein ähnliches Adsorptionsverhalten auf dem Substrat aufweisen, sofern sich diese nicht untereinander beeinflussen. Daher wurde zuerst die nötige Mindestkonzentration ermittelt, bei denen die Moleküle als Adsorbate monolagige Schichten ausbilden. Bei einer zu hoch gewählten Konzentration kann keine Aussage über die Anordnung der adsorbierten Moleküle getroffen werden, da die Komplexe Konglomerate, bestehend aus mehreren Schichten, aufbauen und sich gegenseitig beeinflussen. Diese intermolekularen Wechselwirkungen wirken sich negativ auf das gleichmäßige und langzeitstabile Adsorptionsverhalten der Adsorbate aus.

Die für den hier untersuchten Physisorptionsvorgang benötigten attraktiven Van-der-Waals Wechselwirkungen und die erhöhte Sauerstoffaffinität der HOPG-Oberfläche^[65] wird für die gerichtete Adsorption des $\{Fe_8\}$ -(mph)-Komplexes ausgenutzt. Hierzu wurden die $\{Fe_8\}$ -(mph)-Moleküle in Chloroform gelöst, auf eine HOPG-Oberfläche aufgetragen („drop casting“) und

mittels der Rasterkraftmikroskopie untersucht. Die ersten konzentrationsabhängigen AFM-Aufnahmen des Methoxy-funktionalisierten und physisorbierten $\{Fe_8\}$ ferric wheel sind in **Abbildung 38** dargestellt.

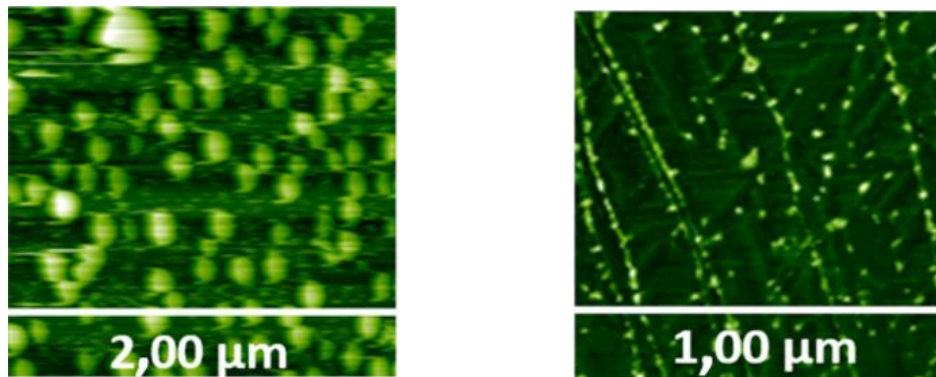


Abbildung 38: AFM Aufnahmen („tapping“ Modus) der in Chloroform gelösten $\{Fe_8\}$ -(mph)-Verbindung, die über drop casting auf eine HOPG-Oberfläche physisorbiert wurde; (links) AFM-Aufnahme bei einer Konzentration von 0,52mM; (rechts) AFM-Aufnahme bei einer Konzentration von 0,62 μ M.

Bei höheren Konzentrationen bilden sich Konglomerate aus, die eine Größenausdehnung von einigen hundert Nanometern aufweisen. Die zyklischen Anordnungen werden durch das kontinuierliche Verdampfen des Chloroforms begründet, wobei das gelöste ferric wheel bei Erreichen der kritischen Konzentration ausfällt. Die charakteristische Physisorption der Konglomerate ist demnach von der Form des entstandenen Tropfens abhängig (vgl. „breath figures“-Methode, Kap. II.). Wird die Konzentration des gelösten $\{Fe_8\}$ -(mph)-Systems verringert, so können per AFM-Messung einzelne physisorbierte Moleküle sichtbar gemacht werden. Diese weisen eine Größenverteilung von 10 nm bis 20 nm auf. Die Breite der ferric wheels ist laut der Röntgenkristallstrukturanalyse durch einen Größenbereich von 1,7 nm bis maximal 1,9 nm charakterisiert. Die Abweichung zu der gemessenen Breite eines physisorbierten $\{Fe_8\}$ -Systems lässt sich unter anderem durch den so genannten „Verbreiterungseffekt“^[125] erklären (vgl. **Abbildung 39**).

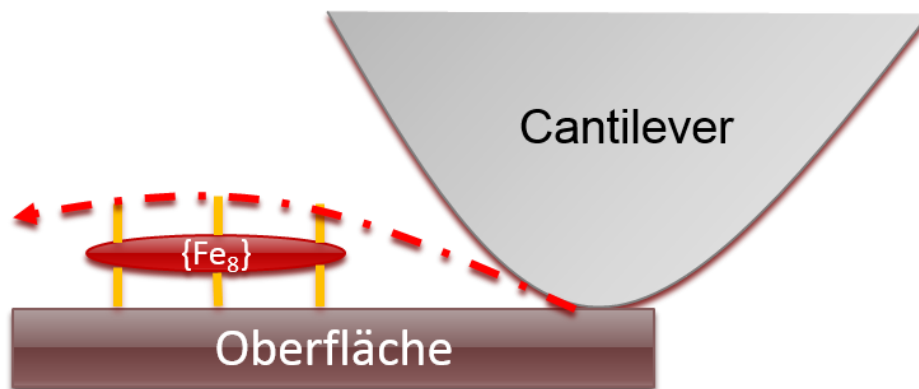


Abbildung 39: Schematische Veranschaulichung des Verbreiterungseffekts von adsorbierten Molekülen, die durch eine Größenausdehnung von wenigen Nanometern charakterisiert sind.

Zudem lässt sich die Ausbildung von Konglomeraten der physisorbierten Komplexe auch bei geringeren Konzentrationen nicht verhindern. Auffällig ist, dass sich die $\{\text{Fe}_8\}$ -Adsorbate bevorzugt auf Grund höherer attraktiver Wechselwirkungen zu den Oberflächenatomen entlang der Stufenkanten des Graphitsubstrats anordnen.

Es ist auch wichtig, die adsorbierten *ferric wheels* und deren Oberflächenorientierungen mittels des Rastertunnelmikroskops zu untersuchen. So zeigten R. W. Saalfrank et al.^[126], dass es möglich ist einzelne physisorbierte, achtgliedrige Eisenkomplexe und die Anordnung derer darin koordinierten Eisen(III)-Ionen über den CITS-Modus des STMs (vgl. Kap. 1.7.) zu bestimmen. In **Abbildung 40** sind die STM/CITS-Aufnahmen der auf einer HOPG-Oberfläche physisorbierten $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan)-Moleküle illustriert. Die Methylthiol-funktionalisierten *ferric wheels* wurden auf eine HOPG-Oberfläche adsorbiert, da Goldsubstrate zu diesem Zeitpunkt nicht zugänglich waren.

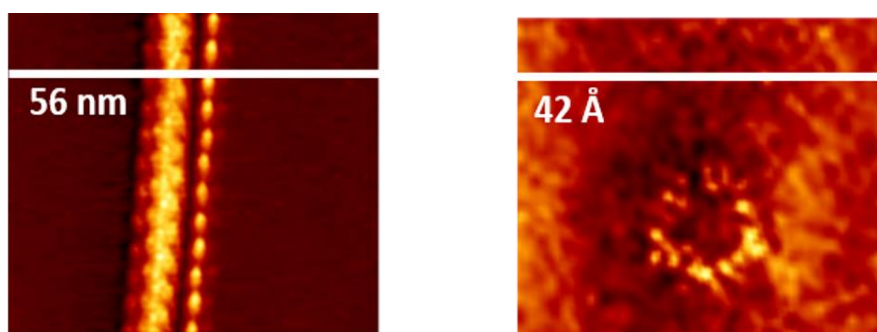


Abbildung 40: Simultan aufgenommenes Topographie- (*links*) und CITS-Strom-Spannungsbild bei einer Vorspannung von $-0,7\text{ V}$ (*rechts*) für die in CH_2Cl_2 gelösten und auf HOPG physisorbierten $\{\text{Fe}_8\}$ -(htan)-Moleküle ($c = 10^{-7}\text{ M}$); Oberflächenauftragung über die drop-casting Methode.

Auch hier ordnen sich die funktionalisierten *ferric wheels* nahe der Graphitstufenkante des HOPG-Substrats an, wobei einzelne Adsorbate mittels der CITS-Methode hervorgehoben werden können. Die verbesserte Auflösung der STM-Aufnahmen wird dabei durch den exponentiell abstandsabhängigen Tunnelstrom begründet, der sensibler auf lokale Veränderungen als das kraft-abstandsabhängige AFM reagiert (vgl. Kap. 1.7.). Zudem lassen sich die in der Komplexverbindung koordinierenden, paramagnetischen ÜM -Ionen durch die CITS-Messmethode besonders effizient darstellen, da deren d-Orbitale eine Erhöhung der elektronischen Zustandsdichten bewirken. Folglich resultieren an den Positionen der ÜM -Ionen höhere Tunnelströme als bei den organischen Liganden. Der CITS-Messung zu Folge entspricht der Durchmesser einzelner detektierbarer oktanuklearer Eisen(III)komplexe im Strom-Spannungsbild einem Längenwert von $1,1\text{ nm}$. Dies entspricht näherungsweise den Resultaten der ermittelten Ringdurchmesser in der Röntgenkristallstrukturanalyse. Die große Problematik der Physisorption der hier funktionalisierten ÜM -Komplexe ist, dass sich mittels dieser Auftragungsmethode keine langzeitstabile Verankerung der zyklischen Eisen(III)systeme gewährleisten lässt. So führt der Spülvorgang mit einer behandelten Oberfläche auch immer zur partiellen und nicht kontrollierbaren Desorption der zuvor physisorbierten Moleküle. Dementsprechend ist diese Eigenschaft für die zukünftige

Anwendung in spintronischen Geräten ungeeignet, da sich hierdurch keine langzeitstabile und definiert orientierte Adsorption garantieren lässt.

Auf Grund dieser Umstände wurde in dieser Arbeit die Chemisorption des Alken-funktionalisierten *ferric wheels* über die Hydrosilylierung (vgl. Kap. I.7.) eingeführt. Dies ist eine besonders stabile Chemisorptionsmethode, in der Alken-funktionalisierte Moleküle in die Si-H-Bindungen insertieren, die auf dem vorbehandelten Siliziumsubstrat vorliegen. Eine Siliziumoberfläche besitzt außerdem vorteilhafte Eigenschaften im Vergleich zu der Chemisorption von Thiol-funktionalisierten Molekülen auf Goldsubstraten. Zu nennen sind hier zum einen die geringeren Materialkosten der Si-Oberflächen und zum anderen die vielfältigeren Möglichkeiten Silizium als Substrat chemisch modifizieren zu können. Zur Chemisorption des Alken-funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -(aph)-Systems wurde der Hydrosilylierungsprozess nach **Abbildung 8** auf zwei verschiedenen Arten untersucht, indem die Reaktion unter Verwendung einer p-dotierten Si(111)- bzw. Si(100)-Oberfläche durchgeführt wurde. Die positive Dotierung des Siliziumsubstrats ermöglicht es die präparierten Oberflächen auch per STM vermessen zu können, da hierdurch die essentielle elektrische Leitfähigkeit der Probe garantiert wird. Das Lösen der Alken-funktionalisierten und homometallischen *ferric wheels* in Mesitylen mit dem darauffolgenden zweistündigen Erhitzen der mit NH_4F bzw. HF vorbehandelten Si-Oberfläche in einer Argon-Inertgasatmosphäre führt zur Ausbildung der chemisorbierten *ferric wheels*. Die Resultate der AFM-Messung dieser so präparierten Proben können der **Abbildung 41** entnommen werden.

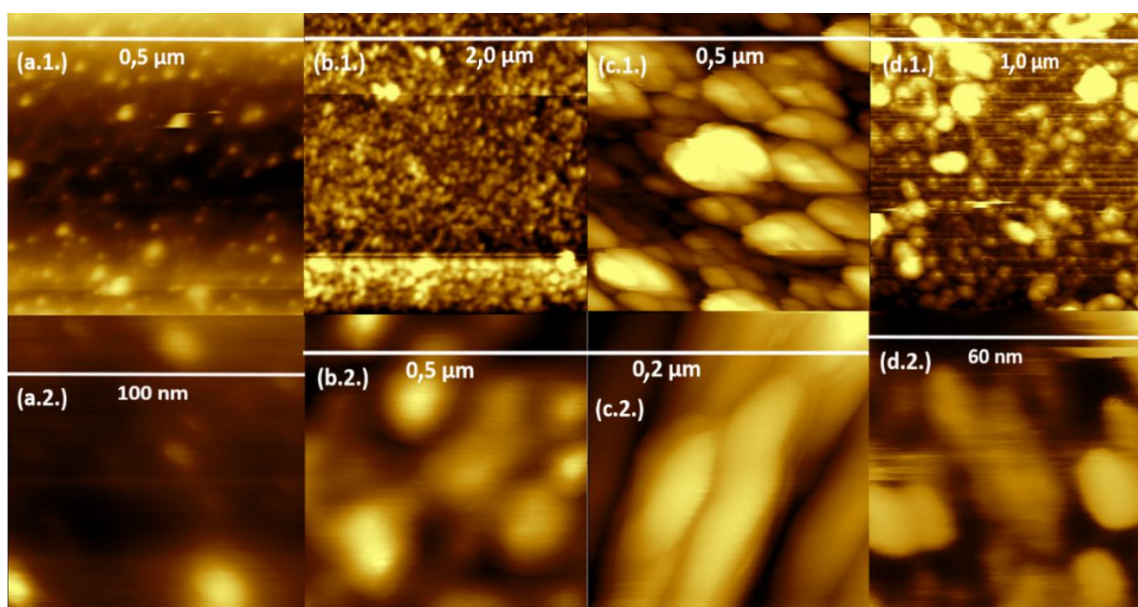


Abbildung 41: (a.1.) Auf einer Si(100)-Oberfläche chemisorbiertes $\{Fe_8\}$ -(aph) ($c = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$), mit 1% HF(aq)-Lösung vorbehandelt; (a.2.) Vergrößerung von (a.1.); (b.1.) auf einer Si(111)-Oberfläche chemisorbiertes $\{Fe_8\}$ -(aph) ($c = 1,01 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$), mit 40 Gew.% NH_4F (aq)-Lösung vorbehandelt; (b.2.) Vergrößerung von (b.1.); (c.1.) auf einer Si(100)-Oberfläche chemisorbiertes $\{Fe_8\}$ -(aph) ($c = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$), mit 1% HF(aq)-Lösung vorbehandelt; (c.2.) Vergrößerung von (c.1.); (d.1.) auf einer Si(111)-Oberfläche chemisorbiertes $\{Fe_8\}$ -(aph) ($c = 2,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$), mit 40 Gew.% NH_4F (aq)-Lösung vorbehandelt; (d.2.) Vergrößerung von (d.1.); alle Proben wurden unter Standardbedingungen an der Umgebungsluft per „tapping“ Modus des AFMs gemessen.

Die Substrate wurden vor der Hydrosilylierung mit Peroxomonoschwefelsäure sowie mit MilliQ Wasser (18,2 M Ω -cm Wasser)^[127] im Ultraschalbad gereinigt. Das zweistündige Erhitzen unter Rückfluss und Argon-Inertgas bei 200 °C der fluoridbehandelten Si-Substrate mit der in Mesitylen gelösten Eisenkomplexe wurde nach der Reaktionszeit mehrfach mit dem reinen Lösungsmittel und danach mit Milli-Q Wasser im Ultraschalbad gereinigt. Dieser Prozess ist nötig, um Verunreinigungen und nicht chemisorbierte Moleküle von der Oberfläche entfernen.

In **Abbildung 41** (a.1.) bzw. (b.1.) können, unter Berücksichtigung des Verbreiterungseffekts des AFMs, einzelne chemisorbierte {Fe₃}-Moleküle visualisiert werden. Deren Ausdehnung liegt im Größenbereich von 5 nm bis 10 nm. Hierbei wurden Konzentrationen von 1,01 mM der in Mesitylen gelösten Komplexe verwendet, um die verschiedenen Si-Oberflächen zu präparieren. Das konzentrationsabhängige Verhalten der Chemisorption kann an Hand des Bedeckungsgrades der Si-Oberflächen verdeutlicht werden, da vor allem die Hydrosilylierung der Substrate mit einer erhöhten Komplexkonzentration von 2,33 mM die Ausbildung von adsorbierten Konglomeraten bewirkt. Außerdem wurden die unbehandelten und gewaschenen Si(111)- bzw. Si(100)-Oberflächen mittels der Rasterkraftmikroskopie (vgl. **Abbildung 42**) untersucht, um den Unterschied zu den auf der Oberfläche hydrosilylierten Komplexen zu verdeutlichen.

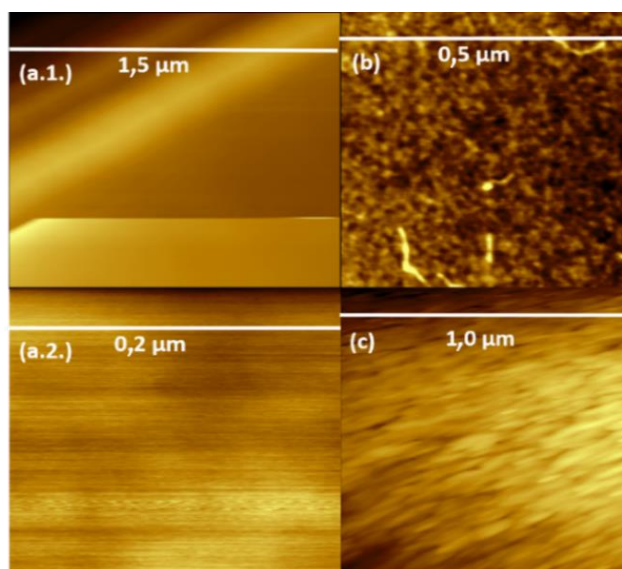


Abbildung 42: (a.1.) unbehandelte und gewaschene (mit Peroxomonoschwefelsäure und 18,2 M Ω -cm Wasser) Si(100)-Oberfläche; (a.2.) Vergrößerung von (a.1.); (b) unbehandelte und gewaschene Si(111) Oberfläche; (c) Hydrosilylierung mit dem {Fe₃}-(*mph*)-Komplex ($c = 0,94 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) auf eine mit 40 Gew% NH₄F vorbehandelte Si(111)-Oberfläche.

Demzufolge liegen keine adsorbierten Moleküle vor, die über die AFM-Messung detektiert werden konnten. So sind nur die verschiedenen Oberflächengegebenheiten des Siliziums abgebildet, die durch die Unterschiede in der Oberflächenrauigkeit zwischen den unbehandelten Si(111)- und Si(100)-Substraten zustande kommen. Die Proben wurden von der Firma Plano GmbH^[128] erworben und verfügen über zueinander abweichende,

charakteristische Oberflächenebenenheiten, die auch durch die AFM-Messungen sichtbar gemacht werden konnten. Zuletzt zeigten AFM-Oberflächenuntersuchungen am in Mesitylen gelösten Methoxy-funktionalisierte $\{Fe_8\}$ -(mph)-Komplex ($c = 0,94$ mM), dass das benötigte Kriterium für den erfolgreichen Hydrosilylierungsvorgang nur bei Anwesenheit von Alken-funktionalisierten *ferric wheels* erfüllt wird. So wurde das $\{Fe_8\}$ -(mph)-System analog auf ein mit 40 Gew% NH_4F (aq) vorbehandeltes Si(111)-Substrat aufgebracht. Es zeigte sich, dass nur die benötigten terminalen Alkene zu einer erfolgreichen Chemisorption durch Insertion in die Si-H-Bindungen führen. Bei Abwesenheit von Alkenen wird bei den Methoxy-funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -Moleküle lediglich eine Physisorption hervorgerufen. Demzufolge leitet der nachfolgende Spülvorgang im Ultraschallbad die Desorption der physisorbierten Komplexe ein (vgl. **Abbildung 42** (c)).

Damit der erfolgreiche Chemisorptionsvorgang endgültig bewiesen werden kann, wurden diese Substrate mittels XAS- bzw. XPS-Messungen charakterisiert. Um die Effizienz und die Quantität des Hydrosilylierungsprozesses der mit NH_4F behandelten Si(111) bzw. der mit HF behandelten Si(100)-Substrate (vgl. **Abbildung 8**) vergleichen zu können, wurden die Resultate der spektroskopischen Methoden der XPS- und der XAS-Messung (vgl. Kap. 1.7.) zu Rate gezogen. Hierbei werden alle gemessenen Spektren im Energiebereich der Eisen- (720 eV ($2p_{1/2}$); 707 eV ($2p_{3/2}$)) bzw. der Fluorkanten (685 eV ($1s$)) untersucht, um die adsorbierten *ferric wheels* detektieren zu können. Die Übergänge zwischen den Zuständen der Eisenkanten erfolgen auf Grund der Spin-Bahn Kopplung von den energetisch nicht mehr entarteten $2p_{1/2}$ - bzw. von den $2p_{3/2}$ -Orbitalen in unbesetzte $3d$ -Orbitale.^[129] Im Falle der Fluorkante findet der Übergang ausgehend von den kernnahen $1s$ -Orbitalen statt.^[129] Die Elektronen der kernnahen Ausgangszustände werden in Abhängigkeit der Anregungsenergie der gewählten Spektroskopie-Methoden entweder in das Kontinuum (XPS) oder in die unbesetzten Zustände der äußeren Valenzschalen des betrachteten Atoms angeregt, von wo diese die entstandenen Elektronenlöcher unter elementspezifischer Emission wieder befüllen (XAS). Mittels der XPS-Spektroskopie kann die Chemisorption der Alken-funktionalisierten Eisen(III)komplexe quantifiziert werden. Hierzu müsste jedoch eine Kalibration dieser oberflächengebundenen Systeme durchgeführt werden, um Aussagen über die Anzahl der adsorbierten *ferric wheels* treffen zu können. Es ist allerdings möglich durch Vergleich der Flächeninhalte der Eisen- bzw. Fluorkanten zueinander, Rückschlüsse auf die Konzentrationen der Adsorbate der unterschiedlich präparierten Oberflächen zu bekommen. In **Abbildung 43** sind sämtliche aufgenommene XPS-Spektren der elementspezifischen Energiebereiche für Eisen und Fluor dargestellt, die um deren störenden Einfluss der Untergrundstrahlung korrigiert wurden. Da jedes XPS-Spektrum eine unspezifische Hintergrundstrahlung aufweist, die von unelastischen Streuprozessen der ionisierten Oberflächen- und Adsorbatatome herrühren, wurden Untergrundkorrekturmethode nach D. A. Shirley^[130-131] oder S. Tougaard^[132-133] angewendet. Diese Korrekturmethode geben den unspezifischen Verlauf der Hintergrundstrahlung näherungsweise wieder, um die auf der Oberfläche stattfindenden störenden Streuprozesse zu identifizieren und eliminieren zu können.

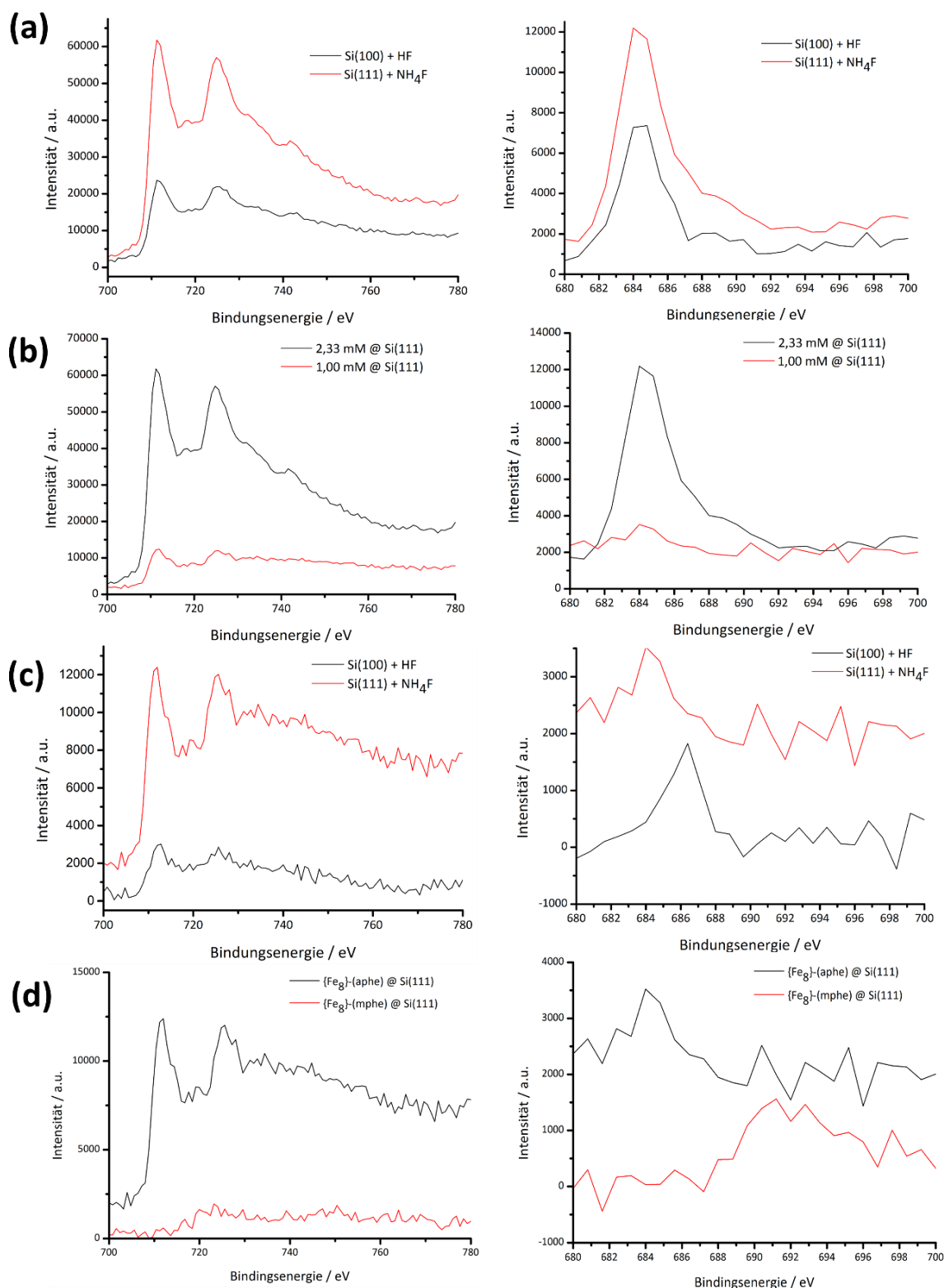


Abbildung 43: (a) (links) Energiebereich des XPS-Spektrums der Eisenkante ($L_3(2P_{3/2}) = 709$ eV und $L_2(2P_{1/2}) = 721$ eV) für die konz. Lösung des $\{Fe_8\}$ -(aph) ($c = 2,33$ mM); (rechts) Fluorkante ($K(1S) = 685$ eV) für die konz. Lösung des $\{Fe_8\}$ -(aph); (b) (links) Eisenkante für die verd. bzw. konz. Lösung des $\{Fe_8\}$ -(aph) auf Si(111), vorbehandelt mit NH_4F ; (rechts) Fluorkante beider Substrate aus (b); (c) (links) Eisenkante für die verd. Lösung des $\{Fe_8\}$ -(aph) ($c = 1,01$ mM) auf verschiedenen Si-Substraten; (rechts) Fluorkante beider Substrate aus (c); (d) (links) Eisenkante der unterschiedlich funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -Komplexe auf eine mit NH_4F vorbehandelte Si(111)-Oberfläche; (rechts) Fluorkante beider Substrate aus (d); Untergrundkorrektur der XPS-Spektren nach S. Tougaard.^[132-133]

Der Vergleich beider Korrekturmethode zeigt, dass die Methode nach S. Tougaard die experimentellen Befunde am besten mit den theoretisch zu erwartenden Resultaten der Oberflächenquantifikation charakterisiert.^[134] Demzufolge wurde für die Untergrundkorrektur, der hier gemessenen XPS-Spektren, die Methode nach S. Tougaard gewählt. In **Abbildung 44** sind zudem die XPS-Spektren der unbehandelten und gewaschenen Siliziumoberflächen (vgl. auch **Abbildung 42**) gezeigt, um die Intensitäten der Eisen- und Fluorkante der XPS-Spektren bei Abwesenheit von Fluorido- bzw. Eisen(III)-Ionen der funktionalisierten *ferric wheels* zu veranschaulichen.

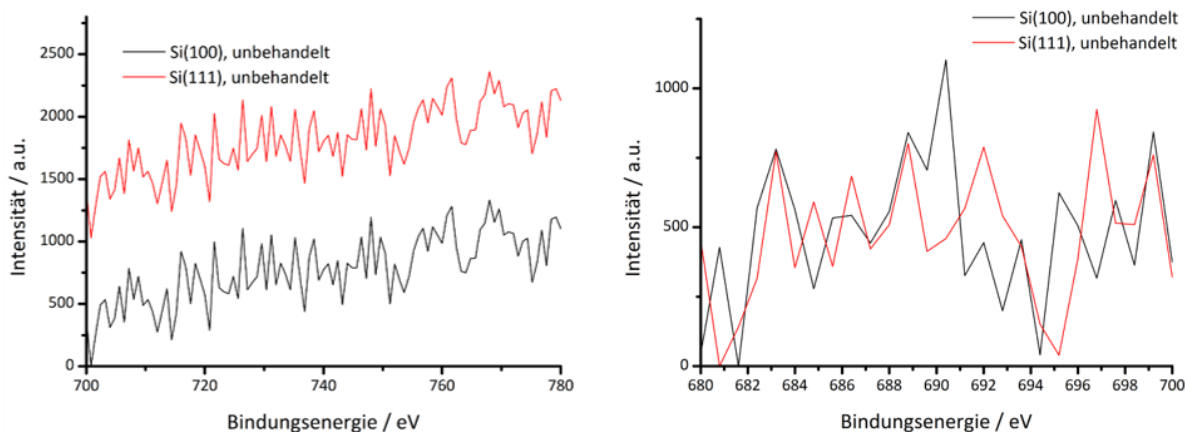


Abbildung 44: (links) Energiebereich des XPS-Spektrums der Eisenkante für die unbehandelten Si(111) bzw. Si(100)-Substrate; (rechts) Energiebereich der Fluorkante für die unbehandelten Substrate; Untergrundkorrektur der XPS-Spektren nach S. Tougaard.

Werden die XPS-Spektren miteinander verglichen, ist ein konzentrationsabhängiges Verhalten ersichtlich. So weisen die Eisen- und Fluorkanten der Substrate, die mit einer höheren Konzentration ($c = 2,33 \text{ mM}$) an gelösten und funktionalisierten *ferric wheel* behandelt wurden, auch erhöhte Intensitäten und Flächeninhalte der elementspezifischen Kanten auf. Zudem scheint bei Gegenüberstellung der verschiedenen Auftragungsmethoden (Si(100)-Vorbehandlung mit 1 % HF(aq) bzw. Si(111)-Vorbehandlung mit 40 Gew% NH_4F (aq)) eine unterschiedliche Konzentration der chemisorbierten $\{\text{Fe}_8\}$ -(aph)-Moleküle vorzuliegen. Im Grunde genommen scheint die Verwendung von einer mit NH_4F vorbehandelten Si(111)-Oberfläche zu höheren Konzentration an oberflächengebundenen Molekülen zu führen. Obwohl beide Auftragungsvarianten mit der gleichen Konzentration an gelösten $\{\text{Fe}_8\}$ -(aph)-Komplexen durchgeführt und die Reaktionszeit sowie die Temperatur beibehalten wurden, ist ein Unterschied zwischen den XPS-Messungen zu verzeichnen. Demnach ist die Chemisorption der Hydrosilylierung per $\text{NH}_4\text{F}/\text{Si}(111)$ -Methode bei gleichbleibenden Bedingungen effizienter.

Ferner wurde $\{\text{Fe}_8\}$ -(mph) auf die gleiche Weise nach Vorbehandlung durch NH_4F auf das Si(111)-Substrat aufgetragen. Hierbei sollte bewiesen werden, dass die terminalen Alkene für eine stattfindende Chemisorption über die Hydrosilylierung essentiell sind. Im Fall des $\{\text{Fe}_8\}$ -(mph)-Moleküls ist das *ferric wheel* lediglich mit Methoxygruppen funktionalisiert und kann

demnach keine kovalente Bindung zu der Siliziumoberfläche eingehen. Folglich werden diese Systeme nur durch attraktive und relativ labile Van-der-Waals-Kräfte auf der Oberfläche gehalten und über die nachfolgende Ultraschallbehandlung wieder desorbiert. Dieser Umstand kann über die AFM- und die XPS-Messungen bestätigt werden. Beide Messmethoden belegen die Abwesenheit der Methoxy-funktionalisierten ringförmigen Eisen(III)komplexe. Außerdem wäre es möglich das Verhältnis der Flächeninhalte zwischen den Eisen- und Fluorkanten der einzelnen Chemisorptionsexperimente miteinander zu vergleichen. Hiermit könnte gezeigt werden, dass die strukturelle Integrität der oberflächengebundenen Komplexe unverändert bleibt. Jedoch sind für die Berechnung der quantitativen Flächeninhaltsverhältnisse Kalibrationen an oberflächengebundenen Komplexen bekannter Konzentration nötig, in denen die elementspezifischen ASF-Werte (atomic sensitivity factor)^[135] berücksichtigt werden müssen. Die genaue Bestimmung der Komplexkonzentration der chemisorbierten *ferric wheels* wurde in dem hier beschriebenen Experiment allerdings nicht untersucht.

Zuletzt zeigten Untersuchungen mittels XAS-Spektroskopie der auf einer mit HF vorbehandelten Si(100)-Oberfläche der hydrosilylierten {Fe₈}-(*aph*)-Moleküle (*c* = 1,01 mM) die Detektion partiell initiiertes und unerwünschter Redoxreaktionen.

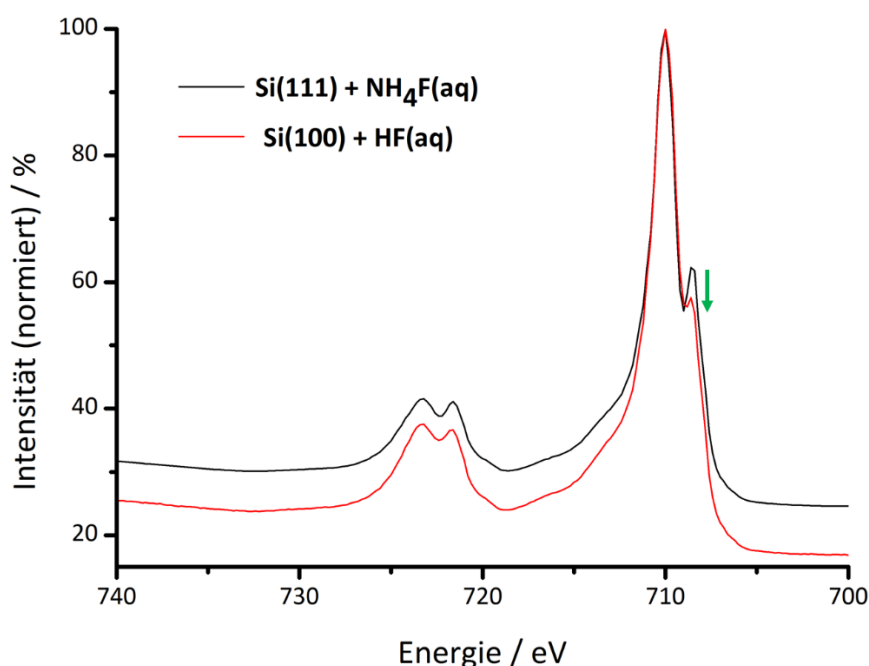


Abbildung 45: Normalisiertes XAS-Spektrum des Energiebereichs der Eisen-Kante ($L_3(2P_{3/2}) = 709$ eV und $L_2(2P_{1/2}) = 721$ eV) für die verdünnte Mesitylen-Lösung aus {Fe₈}-(*aph*) (*c* = 1,01 mM), aufgetragen auf eine Si(100)-Oberfläche vorbehandelt mit 1% HF bzw. aufgetragen auf einem Si(111)-Substrat und vorbehandelt mit 40 Gew% NH₄F; (grüner Pfeil) die Abnahme der Intensität einer Bande der Eisen-Kante bei 708,6 eV, im Falle der mit HF vorbehandelten Si(100)-Oberfläche, lässt sich durch aufkommende und unerwünschte partielle Redoxreaktionen des chemisorbierten *ferric wheels* erklären ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$).

Die Aufnahme der XAS-Messung erfolgte mit Synchrotronstrahlung an der Elektronenspeicherringanlage BESSY^[136]. Innerhalb dieses Speicherrings werden Elektronen

auf eine definiert hohe kinetische Energie beschleunigt und über ein Magnetfeld auf einer geschlossenen, zyklischen Umlaufbahn gehalten. Die forcierte Elektronenkreisbewegung wird durch die feldabhängige Lorentzkraft realisiert, wobei die Bremsenergie auf Grund der erzwungenen Richtungsänderungen der Elektronen in Form von Röntgenstrahlung an die Umgebung emittiert. Diese Bremsstrahlung ist an den Positionen der Richtungsänderungen tangential nach außen gerichtet und wegen des flachen Verlaufs des zyklisch angeordneten Speicherrings linear polarisiert. In Abhängigkeit von der eingestellten Richtungsänderung der emittierten Bremsstrahlung relativ zu der Ebene des Speicherrings lässt sich rechts oder links zirkular polarisierte Synchrotronstrahlung generieren.^[137] Diese wird für die Aufnahme und Charakterisierung von adsorbierten magnetischen Molekülen mittels XMCD- bzw. XAS-Spektroskopie (vgl. Kap. I.7. und II.) verwendet. Der Vorteil der XAS-Spektroskopie gegenüber der XPS-Spektroskopie ist nicht nur deren Möglichkeit simultan XAS- und XMCD-Spektren aufnehmen zu können, die Informationen über Oxidations- und Spinzustände der Adsorbate liefern. Zusätzlich weisen XAS-Spektren durch die verwendete Synchrotronstrahlung eine höhere Röntgenstrahlungsintensität als beispielsweise über Röntgenröhren erzielte Spektren auf. Dies wirkt sich vorteilhaft auf das Signal-zu-Rausch Verhältnis der Spektren aus, sodass die Absorptionskanten der Übergänge von kernnahen Ausgangszuständen besser von der Untergrundabsorption unterschieden werden können. Auch lässt sich die Synchrotronstrahlung wesentlich effektiver auf einen kleinen Flächenabschnitt der Oberfläche fokussieren, was die Untersuchung der lokalen Verteilung von den Adsorbaten ermöglicht. Die hier präparierten Si-Oberflächen unterscheiden sich durch die Intensität und Form der Absorptionskanten. Demzufolge wird auch im Falle der XAS-Messung eine erhöhte Konzentration der {Fe₈}-Moleküle detektiert, wenn diese auf eine NH₄F-vorbehandelte Si(111)-Oberfläche chemisorbierten. Die XPS- und XAS-Messungen charakterisieren diese Hydrosilylierungsmethode als die effizientere Variante. Auffällig ist weiterhin die Abnahme der Intensität einer Absorptionskante bei 708,6 eV für die mit HF vorbehandelte Oberfläche (vgl. **Abbildung 45**). Dieses Verhalten kann durch eine partiell oberflächeninitiierte Redoxreaktion des chemisorbierten *ferric wheels* erklärt werden. Die Eisen(III)-Ionen (d⁵) werden auf der Oberfläche teilweise zu Eisen(II)-Ionen (d⁶) reduziert, was an Hand der Anzahl der beobachtbaren Übergänge zu sehen ist. Die Anzahl der Absorptionskanten resultiert aus den Übergängen von kernnahen Spin-Bahn gekoppelten p-Orbitalen in halbbesetzte Zustände der d-Orbitale ($2p^{6-1} \rightarrow 3d^{n+1}$, mit $n = 5$ für Fe³⁺ und $n = 6$ für Fe²⁺, vier bzw. fünf mögliche Absorptionvorgänge mit einem sehr schwachen Übergang bei dem Plateau um 713 eV). Die Eisen(III)-Ionen besitzen auf Grund derer Koordinationsumgebungen eine oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung im high-spin Zustand. Wird das Eisen(III)-Ion zu einem Eisen(II)-Ion reduziert, so liegt in den d-Orbitalen ein Elektron mehr vor. Die Elektronenaufnahme führt zur Vollbesetzung des energetisch am niedrigsten liegenden d-Orbitals, was die Absorption des Elektrons aus den p-Orbitalen in dieses d-Orbital verhindert. Konsequenterweise ist die Abnahme der Intensität der einzelnen Eisen-Kante bei 708,6 eV. Die Redoxreaktion als unerwünschte Nebenreaktion, lässt sich nur im Falle der mit HF vorbehandelten Si(100)-Oberfläche

beobachten. Demzufolge ist diese Chemisorptionsmethode im Vergleich zu der Hydrosilylierungsvariante der Si(111)/NH₄F-Vorbehandlung weniger effektiv und leitet zudem unerwünschte Redoxreaktionen ein.

IV.3. Funktionalisierung heterometallischer $\{Fe_7M\}$ ferric wheels

Die oben beschriebene Substitution der μ_2 -verbrückten Fluoridoliganden von homometallischen *ferric wheels* durch Phenole wurde erstmals 2001 von E. Rentschler et al.^[113] berichtet. Diese Methode der charakteristischen Reaktion der Eisen(III)komplexe mit diversen Phenolderivaten ist im Arbeitskreis von Prof. Dr. Eva Rentschler zur Funktionalisierung der Systeme weiter untersucht und etabliert worden.^[115-116] Deswegen wurden hier die funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -Systeme für die definierte Oberflächenauftragung eingeführt, synthetisiert und charakterisiert. Auch die ersten Resultate dieser Arbeit zeigen, dass sich die funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -Komplexe für die planbare Adsorption ausnutzen lassen. Jedoch können die funktionalisierten homometallischen *ferric wheels* nicht als geeignete Qubit-Systeme in Quantencomputern verwendet werden, da sie einen diamagnetischen Spingrundzustand besitzen. Allerdings konnte der homometallische und ringförmige Eisen(III)komplex als Modellsystem herangezogen werden, um dessen Adsorptionsverhalten zu untersuchen. Diese Resultate können auf das heterometallische, spintragende und strukturell ähnliche $\{Fe_7M\}$ *ferric wheel* übertragen werden. In diesem Abschnitt werden die heterometallischen $\{Fe_7M\}$ *ferric wheels* (mit $M^{II} = Ni^{2+}$ und Co^{2+}) analog zu dem homometallischen $\{Fe_8\}$ -Komplex untersucht. Ebenso soll mittels analoger Funktionalisierung eine definierte Oberflächenauftragung von spintragenden Systemen realisiert werden. Durch die Substitution eines einzelnen trivalenten durch ein bivalentes Übergangsmetallion (vgl. Kap. I.2.) einer anderen Spinquantität werden achtgliedrige Eisen(III)systeme synthetisiert, die einen Spingrundzustand von $S \neq 0$ aufweisen.^[8]

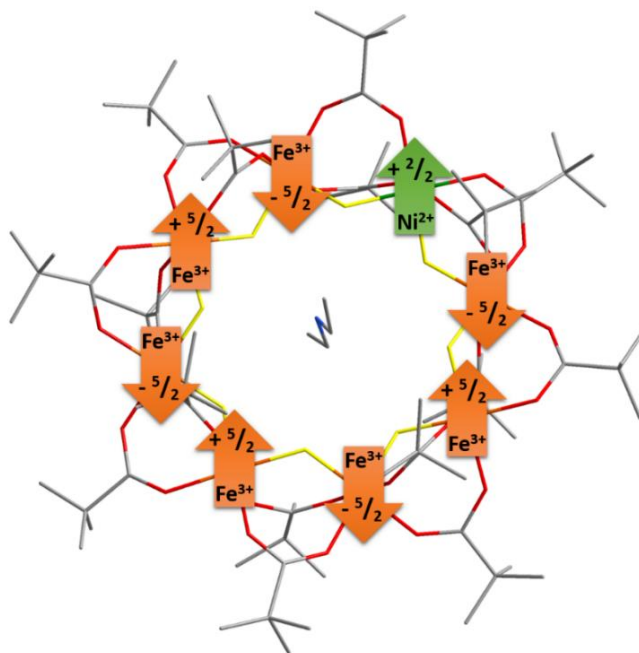


Abbildung 46: Schematische Darstellung der zwischen den paramagnetischen ÜM-Ionen stattfindenden antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung in einem heterometallischen $\{Fe_7Ni\}$ *ferric wheel*; orange: Fe^{3+} ($S = 5/2$), grün: Ni^{2+} ($S = 2/2$), gelb: Fluor, rot: Sauerstoff, grau: Kohlenstoff; die Pfeile repräsentieren die Orientierung der Spins.

Diese magnetische Eigenschaft ist essentiell, um die *ferric wheels* unter anderem für die zukünftige Anwendung in Quantencomputern nutzbar zu machen (vgl. Kap. I.5.). Der Spingrundzustand wird durch die Austauschwechselwirkungen zwischen den Eisen(III)ionen ($S = \pm 5/2$) untereinander und dem enthaltenen heterometallischen bivalenten ÜM-Ion bewirkt. Diese können ungeachtet der antiferromagnetischen Austauschwechselwirkungen die magnetischen Momente nicht mehr vollständig kompensieren. Folglich resultiert ein paramagnetischer Spingrundzustand der heterometallischen Ringsysteme vor. Die Spins der einzelnen ÜM-Ionen können sich nicht vollständig aufheben, was den Spingrundzustand in Abhängigkeit des substituierten Metall(II)ions festlegt (vgl. **Abbildung 46**).

Das erste heterometallische System, das in dieser Arbeit eingehender studiert wurde, ist der zyklische $\{Fe_7Ni\}$ -Komplex. Dieser weist einen Spingrundzustand von $S = 3/2$ auf und wurde über AAS (Atomabsorptionsspektroskopie), Elementaranalyse, ^{57}Fe -Transmissionspektroskopie sowie über eine temperaturabhängige Suszeptibilitätsmessung charakterisiert. Kristallografisch können Eisen(III)- und Nickel(II)-Ionen untereinander aufgrund ihrer ähnlichen Elektronendichten nicht unterschieden werden. Außerdem ist das Nickel(II)-Ion fehlgeordnet und besetzt $1/8$ aller Zentralatomplätze des *ferric wheels*. Demzufolge wurde auf die Einkristallstrukturbestimmung sämtlicher heterometallischer $\{Fe_7M\}$ -Präkursoren verzichtet. Die Atomabsorptionsspektroskopie wurde herangezogen, um das quantitative Verhältnis der im Komplex enthaltenen Metallionen ermitteln zu können. Das gemessene Eisen-zu-Nickel-Verhältnis entspricht einem Wert von 7,11 zu 1,0 und gibt die stöchiometrische Zusammensetzung des heterometallischen $\{Fe_7Ni\}$ -Präkursors wieder.^[116] Auch die Elementaranalyse ist in der Lage die molekulare Zusammensetzung des heterometallischen Eisenpräkursors zufriedenstellend zu beschreiben.^[116] In **Abbildung 47** ist zudem das ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des $\{Fe_7Ni\}$ -Präkursors abgebildet.

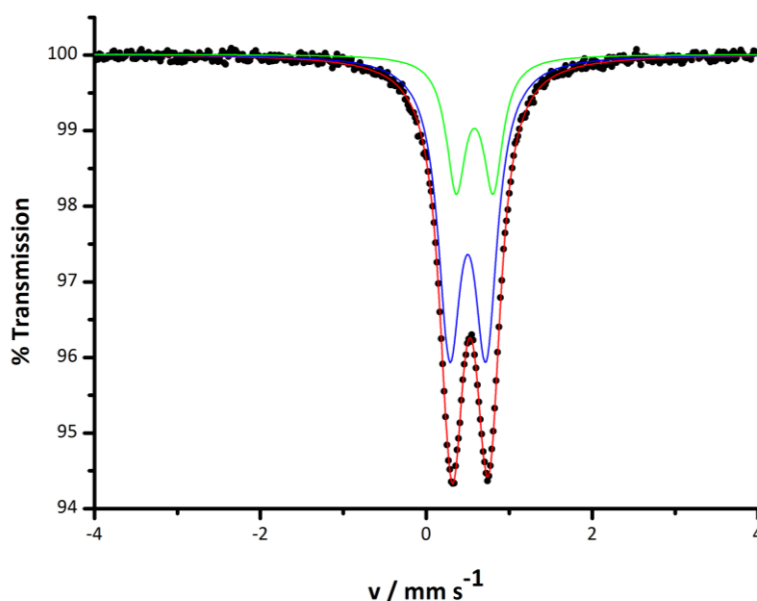


Abbildung 47: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des $\{Fe_7Ni\}$ -Präkursors $[Fe_7NiF_8(piv)_{16}][Et_2NH_2]$; Resultat der Fits: Dublett 1: $\delta = 0,50 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 0,44 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Gamma = 0,17 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (blaue Linie, rel. Häufigkeit: 71,39 %) und Dublett 2: $\delta = 0,58 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 0,45 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Gamma = 0,14 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (grüne Linie, rel. Häufigkeit: 28,61 %).

Das Resultat der ^{57}Fe -Mössbauermessung ermöglicht die Auflistung von zwei verschiedenen Dublettsignalen, die ähnliche elektrische Quadrupolaufspaltungen Δ_Q und verschiedene Isomerieverschiebungen δ besitzen. Die zwei Dublettsignale spiegeln dabei den Einfluss des enthaltenen bivalenten Heterometallions wider, der die Isomerieverschiebung der Eisen(III)ionen aufgrund einer Änderung der Elektronendichte beeinflusst. Das Nickel(II)ion ist zu zwei Eisen(III)ionen ($^{2/7}$) direkt benachbart, während die Isomerieverschiebung der restlichen Eisen(III)ionen ($^{5/7}$) durch einen zu großen Abstand zu dem Nickel(II)ion nicht verändert werden. Dieses Verhältnis wird in den relativen Häufigkeiten beider Dublettsignale wiedergefunden. Die zueinander ähnlichen Quadrupolaufspaltungen der Dublettsignale beschreiben, dass die Eisen(III)-Ionen im high-spin Zustand vorliegen und oktaedrisch von μ_2 -Phenolato- und Fluoridobrücken umgebend sind. Die resultierenden Dublettsignale können durch die in der Eisen(III)verbindung entstandenen Wasserstoffbrücken erklärt werden. Da es sich hierbei um ein einfach negativ geladenes Komplex handelt, liegt in der Kavität des ringförmigen Eisen(III)systems ein Ammonium-Ion vor. Dieses hebt die Gesamtkomplexladung auf und bildet nicht-klassische Wasserstoffbrücken zu den μ_2 -verbrückten Fluorido-Liganden aus. Dementsprechend weisen alle Eisen(III)-Ionen gleiche chemische Koordinationsumgebungen auf und werden lediglich durch die unterschiedliche Elektronendichte des Nickel(II)ions beeinflusst, was einen Einfluss auf die Ausbildung unterschiedlicher Isomerieverschiebungen des Mössbauerspektrums hat. Zum Vergleich wird das ungeladene, funktionalisierte und homometallische *ferric wheel* herangezogen, in dessen Ringmitte ein Wassermolekül vorliegt. Dieses zentrierte Wassermolekül ist analog zu dem Ammonium-Ion in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen zu generieren. Durch die statistische Verteilung des Wassermoleküls wird ein einzelnes Dublettsignal detektiert, das die chemisch äquivalenten Koordinationsumgebungen der Eisen(III)ionen bestätigt.

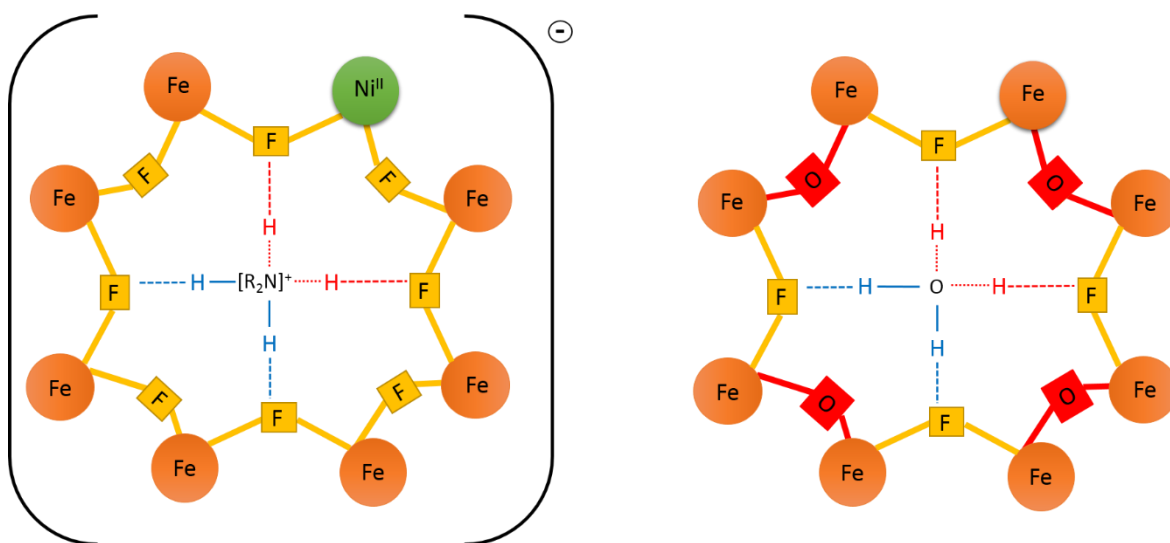


Abbildung 48: Schematische Darstellung der nicht-klassischen Wasserstoffbrücken (gestrichelte Linien) im heterometallischen, anionischen $\{\text{Fe}_7\text{Ni}\}$ -Präkursor (*links*); das Nickel(II)-ion ist fehlgeordnet und besetzt $1/8$ aller Zentralatomplätze; homometallisch, funktionalisierter *ferric wheel* (*rechts*).

In **Abbildung 48** ist dieses Verhalten schematisch am Beispiel des heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{Ni}^{\text{II}}\}$ Präkursors und des homometallisch funktionalisierten *ferric wheels* verdeutlicht.

In **Abbildung 49** ist der temperaturabhängige Verlauf des $\chi \cdot T$ -Produkts für das heterometallische $\{\text{Fe}_7\text{Ni}\}$ -Ringsystem illustriert. Dabei liegt im Tieftemperaturbereich ein Spingrundzustand von ungleich Null vor. Dieser wird durch einen Messwert von $1,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 2 K beschrieben und entspricht näherungsweise einem bei einer antiferromagnetischen Austauschwechselwirkung theoretisch zu erwartenden Wert von $1,88 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für $S = 3/2$ (vgl. Kap. IX.). Der ermittelte Messwert charakterisiert allerdings einen nicht gänzlich isolierten Spingrundzustand von $S = 3/2$ für das $\{\text{Fe}_7\text{Ni}\}$ -Komplex, da sich der Verlauf des $\chi \cdot T$ -Produkts in diesem Temperaturbereich nicht konstant verhält und das Minimum des $\chi \cdot T$ -Wert noch nicht erreicht wurde. Um den Spingrundzustand eindeutig charakterisieren zu können, wurden die Magnetisierungsverläufe des Ringsystems bei Variation des externen Magnetfelds temperaturabhängig aufgenommen. Auch diese Untersuchungen des heterometallischen *ferric wheels* zeigten, dass sich das System in keinem isolierten Spingrundzustand befindet.

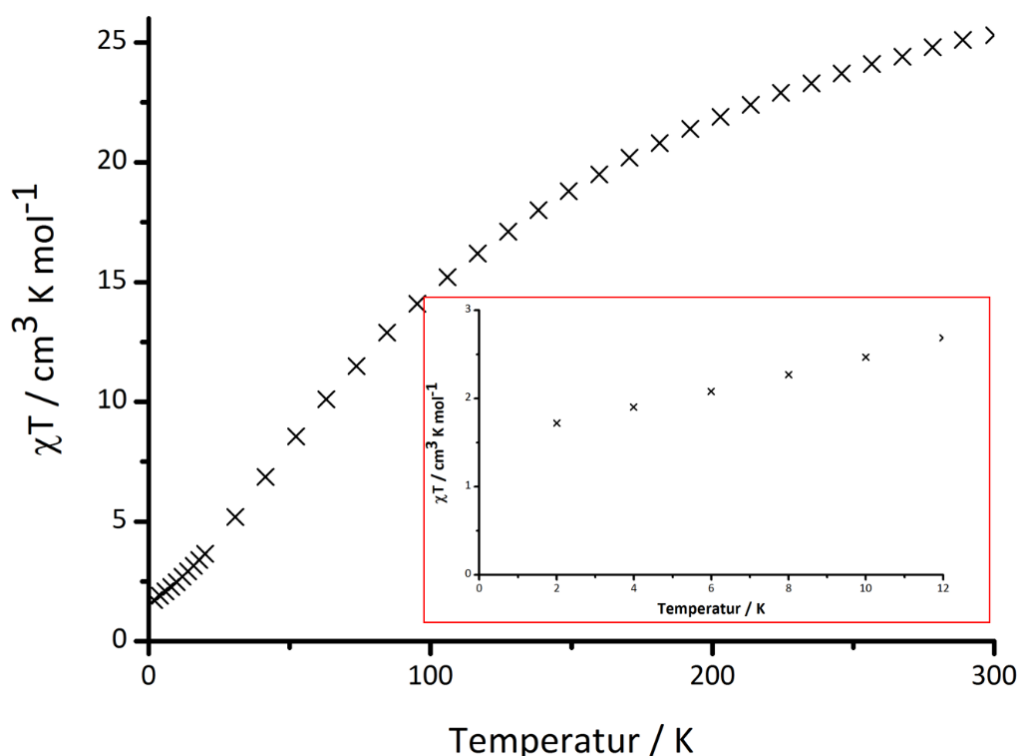


Abbildung 49: Auftragung von $\chi \cdot T$ gegen den Bereich von 2 K bis 300 K bei 0,1 T für $[\text{Fe}_7\text{NiF}_8(\text{piv})_{16}][\text{Et}_2\text{NH}_2]$; Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs von 0 K – 12 K (roter Kasten).

Eine Simulation der experimentellen $\chi \cdot T$ -Daten wurde nicht durchgeführt, da kein vereinfachtes Kopplungsschema die Struktur des unsymmetrischen und heterometallischen Systems hinreichend gut beschreibt. Demzufolge sind rechen- und zeitaufwendige Simulationen nötig, um den Einfluss aller untereinander wechselwirkender Spins zu berücksichtigen.

Ein weiteres anionisches und heterometallisches *ferric wheel*, das in dieser Arbeit untersucht wurde, ist der $\{\text{Fe}_7\text{Co}\}$ -Komplex.^[5] Diese Verbindung wurde analog zu dem $\{\text{Fe}_7\text{Ni}\}$ -Präkursor charakterisiert. Hiermit soll ein Cobalt(II)haltiges *ferric wheel* mittels p-substituierter Phenolat-Liganden funktionalisiert werden, um die Variationsmöglichkeiten des Spingrundzustandes in heterometallischen *ferric wheels* aufzuzeigen. Durch die Substitution der trivalenten Eisen(III)ionen in Abhängigkeit von der Zugabe diverser bivalenter Übergangsmetallionen kann der Spingrundzustand verändert werden. Die Zugabe eines stöchiometrischen Zusatzes an Cobalt(II)pivalat und des Dipropylamins führt zu der Synthese des $\{\text{Fe}_7\text{Co}\}$ -Systems. Dieses weist auf Grund der intramolekularen, antiferromagnetischen Kopplung der Eisen(III)-Ionen mit dem darin enthaltenen Cobalt(II)-Ion einen Spingrundzustand von $S = 1$ auf (sämtliche Übergangsmetallionen liegen oktaedrisch koordiniert im high-spin Zustand vor). In **Abbildung 50** ist das $\chi \cdot T$ -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

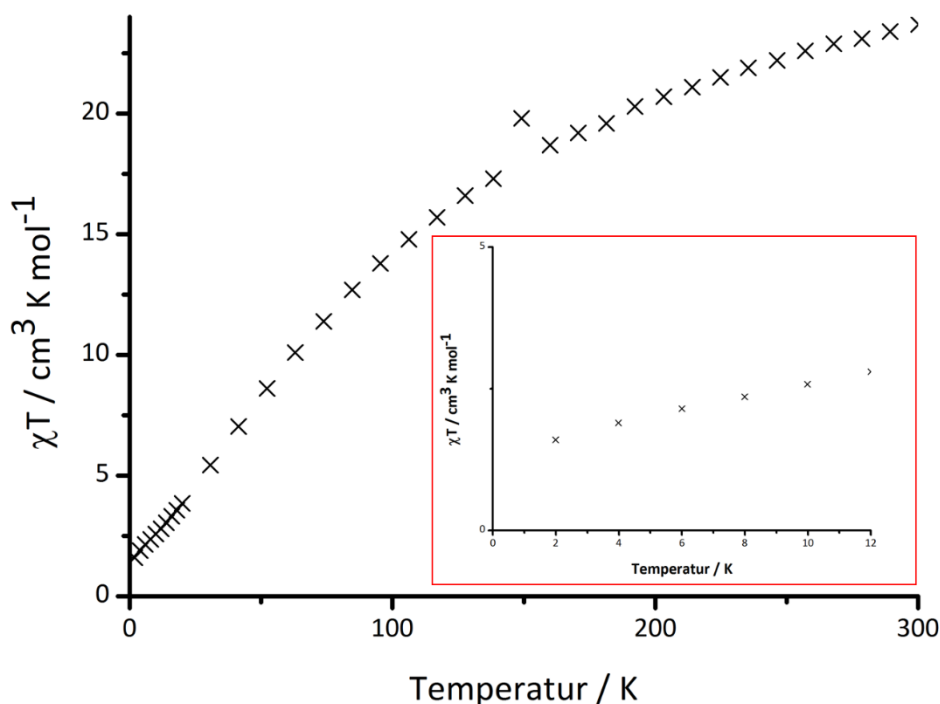


Abbildung 50: Auftragung von $\chi \cdot T$ gegen den Bereich von 2 K bis 300 K bei 0,1 T für $[\text{Fe}_7\text{CoF}_8(\text{piv})_{16}][\text{Pr}_2\text{NH}_2]$; Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs von 0 K – 12 K (roter Kasten).

Der bei 2 K resultierende experimentelle Messwert von $\chi \cdot T = 1,58 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ weicht stark vom theoretischen Wert von $\chi \cdot T = 1,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für ein System ab, das im Spingrundzustand von $S = 1$ vorliegen sollte. Der Unterschied kann durch den nicht isolierten Spingrundzustand des $\{\text{Fe}_7\text{Co}\}$ -Präkursors erklärt werden. Das Minimum des $\chi \cdot T$ -Werts ist auch hier noch nicht erreicht worden, weswegen sich die $\chi \cdot T$ -Messdaten nahe der 2 K nicht konstant und temperaturunabhängig verhalten. Weiterhin wurde der vorliegende nicht isolierte Spingrundzustand über die Magnetisierung bestätigt. Die Daten der Elementaranalyse des $\{\text{Fe}_7\text{Co}\}$ -Präkursors zeigen übereinstimmende Werte mit der Theorie.

Schließlich wurde der heterometallische $\{\text{Fe}_7\text{Co}\}$ -Komplex mittels AAS charakterisiert. Dieser besitzt ein Eisen-zu-Cobalt Verhältnis von 7,8 zu 1,0 und entspricht der stöchiometrischen Zusammensetzung des zyklischen $\{\text{Fe}_7\text{Co}\}$ -Systems.

Der nächste Schritt war es die heterometallischen und zyklischen Eisen(III)komplexe, analog zu den homometallischen Modellsystemen, zu funktionalisieren und zu charakterisieren. Unter Zusatz eines Überschusses an p-substituierten Phenolliganden zu einem gelösten $\{\text{Fe}_7\text{M}\}$ -Komplex (mit $M = \text{Ni}^{2+}$ und Co^{2+}) konnte wieder ein Farbumschlag beobachtet und nach einigen Tagen Kristalle isoliert werden. Diese wurden analog mittels magnetischer Suszeptibilitätsmessung, AAS und der Röntgenkristallographie untersucht. Die röntgenkristallographischen Resultate sind identisch zu denen der funktionalisierten homometallischen $\{\text{Fe}_8\}$ -Verbindungen und erlauben nicht das enthaltene bivalente Heterometallion zu detektieren. Außerdem zeigten die Untersuchungen per AAS, dass sich mittels Funktionalisierung der heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{M}\}$ -Ringpräkursoren, das vorher enthaltene Nickel(II)- bzw. Cobalt(II)-Ion nicht mehr nachweisen lässt. Die magnetischen Daten lassen darauf schließen, dass der vorher ermittelte paramagnetische Spin der heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{M}\}$ -Präkursoren nach der Funktionalisierung mit p-substituierten Phenolen wie die homometallischen funktionalisierten *ferric wheels* diamagnetisch ist. So zeigen sämtliche magnetischen Suszeptibilitätsverläufe der funktionalisierten $\{\text{Fe}_7\text{M}\}$ -Komplexe einen antiferromagnetischen $\chi \cdot T$ -Verlauf, der zu einem diamagnetischen Spingrundzustand von $S = 0$ führt.

Das heißt, dass die heterometallischen und anionischen Ringsysteme durch eine kinetische Instabilität gekennzeichnet sind. Die strukturelle Integrität wird durch den Substitutionsprozess mit den Phenolato-Liganden aufgehoben. Demzufolge wird aus dem heterometallischen *ferric wheel* in situ das homometallische $\{\text{Fe}_8\}$ -System ausgebildet. Die Eigenschaften der isolierten Kristalle entsprechen dabei den bereits charakterisierten funktionalisierten $\{\text{Fe}_8\}$ -Komplexen (vgl. Kap. IV.1.).

Um nichtsdestotrotz funktionalisierte und spintragende Übergangsmetallkomplexe erhalten zu können, wurden verschiedene Lösungsansätze untersucht.

Im ersten Schritt wurde das heterometallische $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ *chromium wheel* (Spingrundzustand von $S = 3/2$) mit p-substituierten Phenolliganden versetzt, um das in der Literatur etablierte System zu funktionalisieren. Trotz zusätzlicher Zugabe eines Überschusses an Diethylamin, konnte kein spezifischer Farbumschlag beobachtet werden. Die organische Base sollte die Deprotonierung der phenolischen OH-Gruppen und die Substitution der Fluorido-Liganden durch die Phenolato-Liganden einleiten. Die isolierten Kristalle wurden zudem per ESI-Massenspektrometrie analysiert. Hierbei wurde bestätigt, dass der *chromium wheel* unfunktionalisiert vorliegt. Demnach ist der $\{\text{Cr}_7\text{Ni}\}$ -Cluster substitutionsinert sowie reaktionsträge und trotz basischer Bedingungen nicht mittels dieser Methode funktionalisierbar. Ein weiterer Lösungsansatz war der gezielte Zusatz an tertiären Ammonium-Salzen zu einer Reaktionslösung aus den gelösten $\{\text{Fe}_7\text{M}\}$ -Komplexen und den p-substituierten Phenolen. Hierdurch sollte der funktionalisierte und negativ geladene $\{\text{Fe}_7\text{M}^{\text{II}}\}$ -

Cluster zur Kristallisation gezwungen werden. Das Ammoniumsalz würde als Gegenkation fungieren, die Ladung des Systems kompensieren und die Kristallisation erleichtern. Nach einigen Tagen konnten rotbraune Kristalle isoliert werden. Jedoch zeigte die AAS-Analyse keine nachweisbaren Konzentrationen an bivalenten Cobalt- bzw. Nickelionen.

Zuletzt wurde die Synthese des Präkursors verändert, um ein heterometallisches und zudem ungeladenes Ringsystem zu erhalten. Dabei sollte ein trivalentes d-Metallsalz in der Synthese des zyklischen Eisen(III)komplexes zugesetzt werden, um einen stabileren und funktionalisierbaren $\{\text{Fe}_7\text{M}^{\text{III}}\}$ -Cluster zu erhalten. Dies sollte durch die stöchiometrische Zugabe eines Chrom(III)nitrats realisiert werden. Nach der Reaktion wurde ein dunkelgrüner und polykristalliner Feststoff isoliert und per ^{57}Fe -Mössbauerspektroskopie, Elementaranalyse, magnetischer Suszeptibilitätsmessung sowie AAS charakterisiert. In **Abbildung 51** ist das ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des synthetisierten $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Präkursors dargestellt.

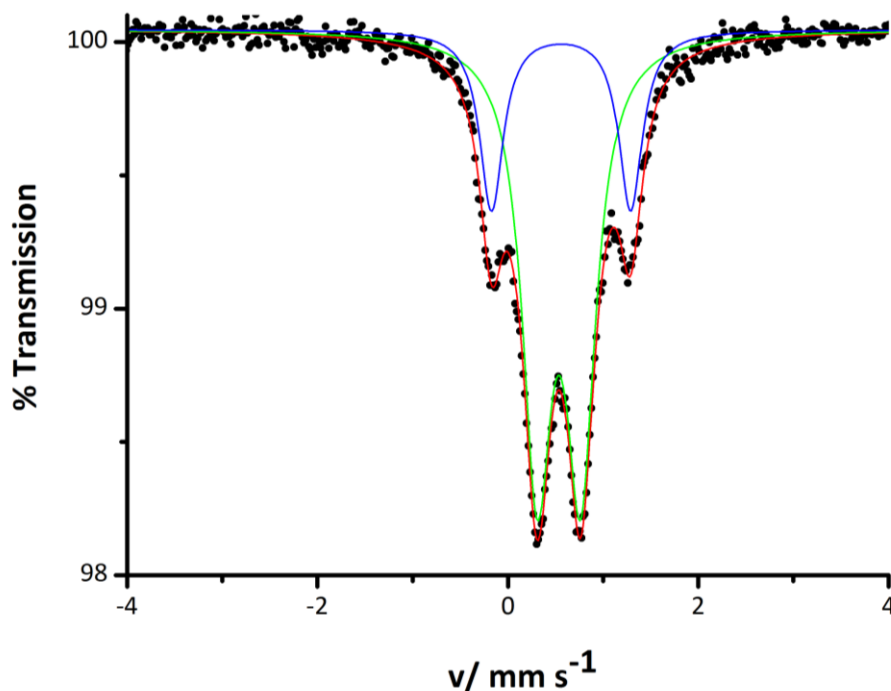


Abbildung 51: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Präkursors $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{piv})_{16}][\text{Et}_2\text{NH}]$; Resultat des Fits (rote Linie): Dublett 1 (grün, relative Häufigkeit 75,0 %): $\delta = 0,54 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 0,46 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Gamma = 0,19 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$; Dublett 2 (blau, relative Häufigkeit: 25,0 %): $\delta = 0,56 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Delta_Q = 1,46 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $\Gamma = 0,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Die beiden detektierten Dublettsignale können durch die Wasserstoffbrücken zwischen dem in der Kavität befindlichen Diethylamin und den Verbrückungen der Fluoridoliganden erklärt werden. So werden die unterschiedlichen chemischen Umgebungen der Eisen(III)zentren durch die einseitige Lokalisation der Wasserstoffbrücken bewirkt und die relativen Häufigkeiten der Eisen(III)zentren von $\frac{2}{8}$ zu $\frac{6}{8}$ detektiert. Der ungeladene und heterometallische Ringcluster verhält sich demnach ähnlich zu dem homometallischen $\{\text{Fe}_8\}$ -Präkursor.

Der Einfluss des enthaltenen trivalenten Heterometallions lässt sich hier nicht detektieren, da die Methode der Mössbauerspektroskopie nicht sensitiv genug ist. So sollten die Dublettsignale zusätzlich, analog zu dem Mößbauerspektrum des $\{\text{Fe}_7\text{Ni}\}$ -Präkursors (vgl. **Abbildung 47**), ähnliche Quadropolaufspaltungen und zueinander verschiedene Isomerenverschiebungen im Häufigkeitsverhältnis von $2/7$ zu $5/7$ besitzen. In **Abbildung 52** ist die resultierende nicht-klassische Wasserstoffbrücke in dem $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -System schematisch dargestellt worden, um die aufkommenden relativen Häufigkeiten der Dublettsignale grafisch zu verdeutlichen. Die Elementaranalyse ist nicht in der Lage die Eigenschaft des $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Präkursors zufriedenstellend zu beschreiben. Dies kann durch eine Verunreinigung von in situ gebildetem Chrom(III)pivalat erklärt werden. Mittels der Atomabsorptionsspektroskopie kann das bivalente Heterometallion zwar nachgewiesen werden. Jedoch wurde ein Eisen-zu-Chrom Verhältnis von 2,6 zu 1,0 bestimmt, was das stöchiometrische Verhältnis des zu erwarteten $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Präkursors nicht wiedergibt. Der erhöhte Wert der Chrom(III)-Ionen Massenkonzentration lässt sich auch hier vermutlich durch eine Verunreinigung an in situ gebildeten Chrom(III)pivalaten erklären.

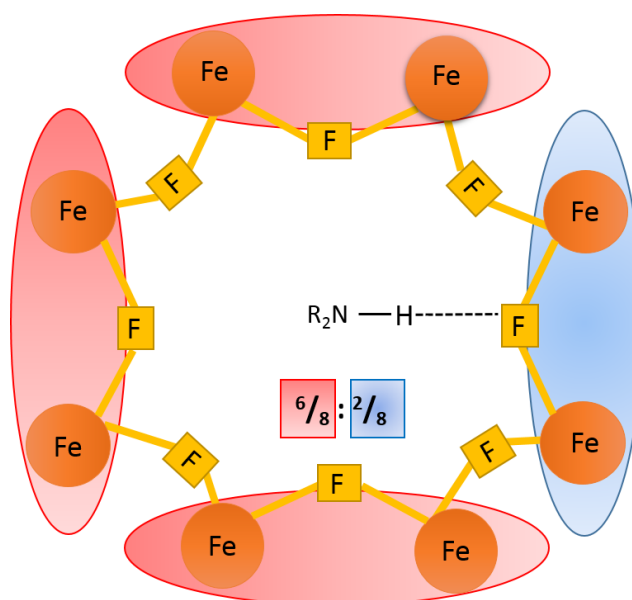


Abbildung 52: Schematische Darstellung der nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen im ungeladenen homo- bzw. heterometallischen *ferric wheel*; im Falle des heterometallischen Systems besetzt das fehlgeordnete Cr^{3+} -Ion $1/8$ aller Zentralatomplätze.

Die Chrom(III)pivalate sind in unpolaren Lösungsmitteln löslich und können dementsprechend nicht durch chemische Extraktion vom Produkt des heterometallischen *ferric wheel* getrennt werden. Eine Möglichkeit die chrom(III)haltige Verunreinigung von dem noch nicht vollständig bewiesenen heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -System zu trennen, ist die Aufarbeitung mittels der Säulenchromatografie. Nichtsdestotrotz wurde der isolierte Feststoff ohne weitere Aufarbeitung für die Funktionalisierung des vermuteten heterometallischen *ferric wheels* verwendet, da p-substituierte Phenol-Liganden lediglich mit dem *ferric wheel* spezifisch unter Substitution der Fluorido-Liganden reagieren können. Anschließend wurden die magnetischen

Daten des $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Präkursors aufgenommen, um den heterometallischen Charakter des synthetisierten Komplexes durch einen isolierten Spingrundzustand von $S \neq 0$ zu bestätigen. In **Abbildung 53** ist der Temperaturverlauf des $\chi \cdot T$ -Produkts dargestellt, der einen paramagnetischen Spingrundzustand aufweist. Dieser $\chi \cdot T$ -Wert weicht mit $\chi \cdot T = 1,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Vergleich zu dem theoretisch zu erwartenden Wert von $\chi \cdot T = 1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ für antiferromagnetisch gekoppelte Komplexe leicht ab (Gesamtspingrundzustand von $S = 1$). Die magnetische Suszeptibilität verhält sich bei tiefen Temperaturen nicht konstant und nicht temperaturunabhängig, was laut Magnetisierungsuntersuchungen an einem nicht isolierten Spingrundzustand bei 2 K liegt.

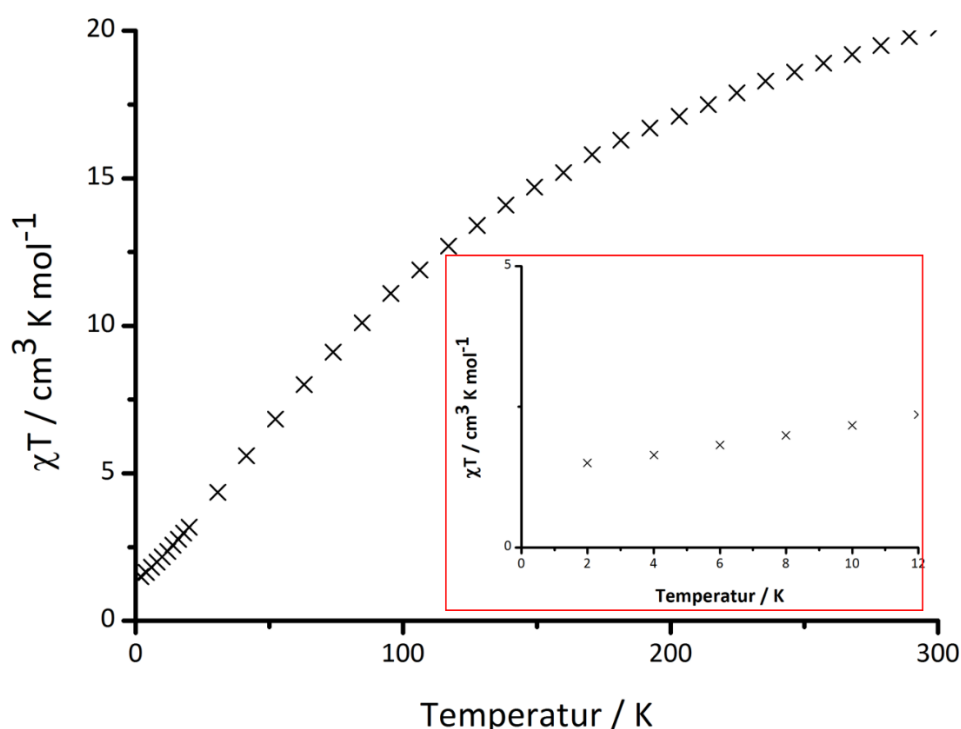


Abbildung 53: Auftragung von $\chi \cdot T$ gegen den Bereich von 2 K bis 300 K bei 0,1 T für $[\text{Fe}_7\text{Cr}(\text{III})\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$; Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs von 0 K – 12 K (roter Kasten).

Durch Zugabe des 4-Allylphenols zu dem Präkursor konnte ein Farbumschlag von grün nach rotbraun beobachtet und nach einigen Tagen rotbraune Kristalle isoliert werden. Laut den Resultaten der Einkristallmessung sind sich die Molekülstrukturen der isolierten funktionalisierten $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ - und der $\{\text{Fe}_8\}$ -Komplexe ähnlich (vgl. **Abbildung 33**). Die röntgenkristallographischen Daten der Kristallstrukturen beider funktionalisierter Moleküle sind in **Tabelle 1** gegenübergestellt worden

Ferner wurden die strukturellen Eigenschaften des funktionalisierten $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Komplexes mittels Elementaranalyse untersucht, wobei die experimentellen Befunde die theoretischen Daten nun zufriedenstellend bestätigen.

Auch mittels der Atomabsorptionsspektroskopie ist es hier möglich das trivalente Chrom(III)-Übergangsmetallion nachzuweisen. So wurden Massenkonzentrationen ermittelt, die einem Eisen-zu-Chrom Verhältnis von 6,0 zu 1,0 entsprechen und die stöchiometrische

Zusammensetzung des heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Systems beschreibt. Demzufolge könnte hier ein funktionalisiertes heterometallisches *ferric wheel* vorliegen, das durch die Substitution eines einzelnen trivalenten Übergangsmetallions isoliert wurde. Es ist nun erstmals möglich die Anwesenheit des Heterometallions nach erfolgter Funktionalisierung mit p-substituierten Phenolen zu detektieren. Die erhöhte kinetische Stabilität des heterometallischen und funktionalisierten $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Moleküls wird durch die nicht vorhandene Gesamtladung des Komplexes vermutet.

Tabelle 1: Gitterparameter und Raumgruppen der Alken-funktionalisierten $\{\text{Fe}_8\}$ - und $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -*ferric wheels*

	$[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$
Raumgruppe	P_{21}/n	P_{21}/n
$a / \text{Å}$	16,5527(35)	16,4484(20)
$b / \text{Å}$	26,8630(52)	26,8797(30)
$c / \text{Å}$	17,3120(40)	17,3895(20)
$\alpha / ^\circ$	90	90
$\beta / ^\circ$	100,8183(6)	102,5632(4)
$\gamma / ^\circ$	90	90

Zuletzt wurden die magnetischen Eigenschaften des funktionalisierten $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Systems mittels des Squids aufgenommen (vgl. **Abbildung 54**).

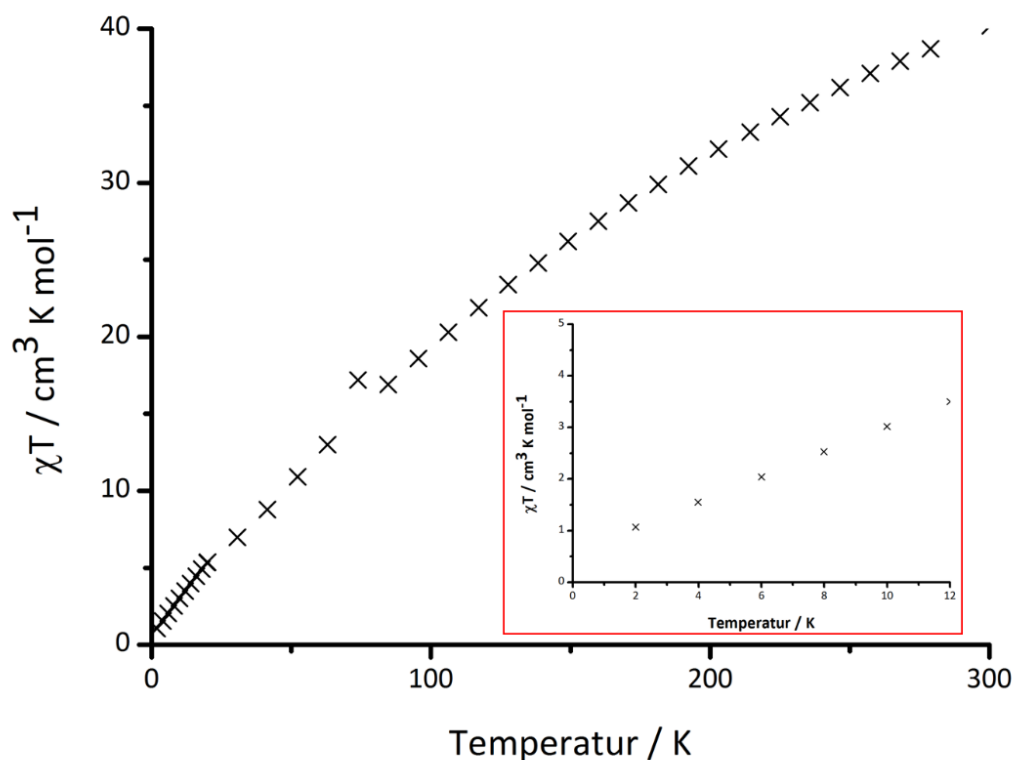


Abbildung 54: Auftragung von $\chi \cdot T$ gegen den Bereich von 2 K bis 300 K bei 0,1 T für $[\text{Fe}_7\text{Cr}(\text{III})\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)]\cdot\text{H}_2\text{O}$; Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs von 0 K – 12 K (roter Kasten).

Hierbei ist zu sehen, dass bei tiefen Temperaturen ein Spingrundzustand von $\chi \cdot T = 1,07 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bei $T = 2 \text{ K}$) vorliegt und mit den theoretischen Wert von $\chi \cdot T = 1,0 \text{ cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ beschrieben werden kann. Dieser entspricht dem Gesamtspingrundzustand von $S = 1$ für untereinander antiferromagnetisch koppelnde Eisen(III)- (jeweils $S = 5/2$) bzw. Chrom(III)-Spinzentren (jeweils $S = 3/2$). Laut der Magnetisierungsmessungen liegt auch hier ein nicht isolierter Spingrundzustand vor.

Zusammenfassend ist es unter Zusatz eines trivalenten ÜM-Ions erstmals möglich den heterometallischen Charakter der *ferric wheels* nach erfolgter Funktionalisierung zu bestätigen. Die erhöhte Substitutionsinertheit des $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Systems gegenüber den Phenolatokomplexe wird dabei durch die erhöhte Stabilität aufgrund der Ladungsneutralität des Gesamtkomplexes vermutet. Dies ist ein wichtiger Schritt, um spintragende und funktionalisierte ÜM-Komplexe für den gerichteten Adsorptionsprozess zu synthetisieren. Jedoch wurden die magnetische Eigenschaften des heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Systems noch nicht vollständig charakterisiert.

IV.4. Zusammenfassung und Ausblick für die ferric wheels

Ligandenaustausch-Reaktionen mit p-substituierten Phenolen erlauben eine charakteristische Funktionalisierung der ringförmigen Eisen(III)komplexe. Da sich sämtliche Phenolato-Liganden orthogonal zu der Ringebene ausrichten, können diese als Ankerstellen für die gerichtete und definierte Oberflächenauftragung ausgenutzt werden. Bereits durch die ersten Physisorptionsuntersuchungen der funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -Komplexe auf einer HOPG-Oberfläche konnte gezeigt werden, dass sich die Systeme gezielt anlagern lassen und sich nahe der Graphitstufenkanten charakteristisch anordnen. Dies wurde vor allem durch STM/CITS-Messungen verdeutlicht. Jedoch sind die Adsorbate nur durch schwache und unspezifische Van-der-Waals Wechselwirkungen auf der Oberfläche gebunden. Bereits schwache äußere Einflüsse, wie die Behandlung des präparierten Substrats mit Ultraschall, beeinflussen die zuvor physisorbierten $\{Fe_8\}$ -Systeme, wodurch diese partiell desorbieren. Um dem entgegenzuwirken wurde in dieser Arbeit die Chemisorption von Alken-funktionalisierten *ferric wheels* mittels der Hydrosilylierung auf einem p-dotierten Siliziumsubstrat untersucht. Die Bildung der kovalent Si-C-oberflächengebundenen $\{Fe_8\}$ -Cluster wurde über zwei verschiedene Hydrosilylierungsprozesse realisiert und deren Effizienz mittels XAS- und XPS-Spektroskopie studiert. Hierbei sieht man, dass die Vorbehandlung eines Si(111)-Substrats mit 40 Gew% $NH_4F(aq)$ bei gleichen Ausgangsbedingungen zu einer erhöhten Konzentration an chemisorbierten $\{Fe_8\}$ -Komplexen führt. Auch ist die XAS-Spektroskopie in der Lage unerwünschte Redox-Nebenreaktionen zu detektieren, wenn das funktionalisierte *ferric wheel* auf einer HF vorbehandelten Si(100)-Oberfläche hydrosilyliert wurde. Als Nachweis für die tatsächlich erfolgte Chemisorption der Alken-funktionalisierten $\{Fe_8\}$ -Komplexe wurden die Methoxy-funktionalisierten Systeme unter den gleichen Bedingungen auf einer vorbehandelten Siliziumoberfläche adsorbiert. Diese Systeme besitzen keine terminalen Alkene und können damit keine kovalente Si-C-Bindungen per Hydrosilylierung mit der Oberfläche eingehen. Dementsprechend werden die Methoxy-funktionalisierten *ferric wheels* nur physisorbiert und nach erfolgter Ultraschallbehandlung desorbiert, was an der geringen und kaum nachweisbaren Konzentration der Eisenkante auf der Oberfläche im XPS-Spektrum zu sehen ist. Der Vergleich der chemisorbierten $\{Fe_8\}$ -aph Verbindung zeigt, dass diese trotz Ultraschallbehandlung auf der Oberfläche detektiert werden können und d.h. ein stabilerer Adsorptionsprozess erfolgt.

Um weitere Aussagen über die einheitliche Orientierung der adsorbierten *ferric wheels* treffen zu können, sind zusätzliche STM/CITS-Messungen der chemisorbierten $\{Fe_8\}$ -Komplexe nötig. Diese wurden gezielt auf eine p-dotierte Siliziumoberfläche aufgetragen, um die elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und die STM-Messungen dieser präparierten Substrate zu ermöglichen. Vor allem die behandelten Oberflächen mit der am geringsten verwendeten Konzentration an Komplexen können untersucht werden, um einzelne hydrosilylierte *ferric wheels* und deren Orientierungen per CITS zu qualifizieren und detektieren zu können. Hierzu werden die Anordnungen der paramagnetischen Übergangsmetallionen untereinander

mittels CITS hervorgehoben und detaillierter untersucht. Dies ist durch die lokal erhöhten elektronischen Zustandsdichten und Tunnelströme an den Positionen der d-Orbitale der Metallzentren möglich.

Der in Kapitel IV.2. untersuchte homometallische und zyklisch angeordnete Eisen(III)komplex diente lediglich als Modellsystem, um das Adsorptionsverhalten dieser funktionalisierter Komplexe zu definieren. Das eigentliche System sollte einen paramagnetischen Spingrundzustand besitzen, um beispielsweise als Qubitsystem in der technischen Anwendung von Quantencomputern verwendet werden zu können. Dies ist für die homometallischen Modellspezies nicht der Fall. Die antiferromagnetische Austauschwechselwirkung der Spin-Zentren führt in den geradzahligen Systemen zu einem Spingrundzustand von $S = 0$.

Die Synthese und Charakterisierung heterometallischer und funktionalisierter *ferric wheels* ist deshalb wichtig. Dementsprechend wurden verschiedene heterometallische *ferric wheels* synthetisiert, die einen Spingrundzustand von $S \neq 0$ aufweisen. Die ersten Funktionalisierungsversuche der anionischen und heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{M}^{\text{II}}\}$ -Präkursoren (mit $\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) zeigten jedoch, dass die strukturelle Integrität dieses Systems durch die Funktionalisierung mit Phenolen verloren geht. Es wurden trotz der Verwendung eines heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{M}\}$ -Präkursors homometallische, funktionalisierte *ferric wheels* isoliert.

Die Zugabe einer trivalenten Chrom(III)-Verbindung könnte zur Substitution eines der Eisen(III)-Ionen und somit zur Synthese eines ungeladenen, heterometallischen $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ -Präkursors führen. Im Gegensatz zu den $\{\text{Fe}_7\text{M}^{\text{II}}\}$ -Systemen ist hier eine strukturelle Integrität gegenüber der Funktionalisierung mit p-substituierten Phenolen zu erwarten. Die Daten der magnetischen Suszeptibilitätsmessungen zeigen nach der Funktionalisierung einen Spingrundzustand von $S \neq 0$, der allerdings noch nicht vollständig charakterisiert ist.

Interessant ist die Synthese lanthanoid(III)haltiger und ringförmiger Eisen(III)komplexe für die zukünftige Adsorption auf Oberflächen. So berichteten R. E. P. Winpenny et al.^[10], dass es unter anderem möglich ist $\{\text{Cr}_6\text{Y}_2\}$ -Ringsysteme herzustellen. Hier könnte die magnetische Einzelionenanisotropie von 4f-Ionen ausgenutzt werden, um funktionalisierbare SMMs zu erhalten, die zusätzlich strukturell geeignete Eigenschaften für die definierte Oberflächenauftragung mit sich bringen. Der bereits literaturbekannte $\{\text{Cr}_6\text{Y}_2\}$ -Komplex enthält Yttrium(III)ionen, die keine besetzten f-Orbitale besitzen. Werden jedoch die Ionenradien der trivalenten Heterometallionen von Dysprosium und Yttrium miteinander verglichen ($r_{\text{Y}(\text{III})} = 116 \text{ pm}$, $r_{\text{Dy}(\text{III})} = 116,7 \text{ pm}$),^[139] wäre es formal möglich ein „ $\{\text{Cr}_6\text{Dy}_2\}$ “-Ringsystem zu synthetisieren. Da achtfach koordinierte Yttrium(III)- und Dysprosium(III)-Ionen zueinander relativ ähnliche Ionenradien aufweisen, könnten dysprosium(III)haltige zyklische Komplexe hergestellt werden, die Einzelmolekülmagnetisches Verhalten aufweisen. Hier könnte der trivalente Charakter der Lanthanoid-Ionen für die Bildung ungeladener und heterometallischer *ferric wheels* ausgenutzt werden, die dann hoffentlich SMM-Verhalten bei tiefen Temperaturen zeigen. Ein vielversprechendes System wäre hier der noch nicht isolierte

und ebenfalls rein hypothetische „ $\{Fe_6Dy_2\}$ “-Präkursor. Auf die Eigenschaften des *ferric wheels* übertragen, könnten so lanthanoid(III)haltige und funktionalisierbare *ferric wheels* erhalten werden. Im Allgemeinen könnten so heterometallische und funktionalisierte *ferric wheels* für die Chemisorption mittels Hydrosilylierung auf die Siliziumoberflächen aufgetragen werden. Im darauffolgenden Schritt sollten diese so präparierten Adsorbate mittels XMCD-Spektroskopie charakterisiert werden.

Unter der Verwendung der „Dip-Pen Nanolithographie“ ist es möglich die Verteilung der zu chemisorbierenden funktionalisierten *ferric wheels* zu beeinflussen und so eine einheitlich definierte Orientierung und Verteilung auf dem Substrat gewährleistet (vgl. Kap. II.). Auch das intermolekulare Verknüpfen der funktionalisierten und heterometallische *ferric wheels* ist ein Themengebiet, das detaillierter erforscht werden sollte um das „Entanglement“ der Ringsysteme zu ermöglichen. Hierzu können die *ferric wheels* zusätzlich untereinander über die Carboxylatliganden verbunden werden, um eine räumliche Nähe der funktionalisierten Moleküle zu erzwingen und die intermolekularen Wechselwirkungen der spintragenden Ringsysteme zu garantieren.

V. Ergebnisse und Diskussion der funktionalisierten Metallakronen

V.1. Funktionalisierte 15-MC-5-Metallakronen

Metallakronen besitzen als Koordinationsverbindungen hohe strukturelle Stabilitäten und weisen oft, in Abhängigkeit der darin koordinierten Übergangsmetallionen und deren Koordinationsgeometrien, einzelmolekülmagnetisches Verhalten auf. Zusätzlich können durch die Wahl des organischen Liganden eine Vielzahl verschiedener Metallakronen-Klassen synthetisiert werden (vgl. Kap. I.3.).

In dieser Arbeit liegt der Fokus auf die Synthese von funktionalisierten 15-MC-5-Metallakronen. Diese besitzen, ähnlich zu den *ferric wheels*, eine planare, die die 15-MC-5-Metallakronen durch Funktionalisierung für die einheitlich definierte Oberflächenadsorption attraktiv machen.

Das erste Modellsystem, das hier auf dessen Funktionalisierungseigenschaften hin untersucht wurde, ist die von J. Lisowski et al.^[17] veröffentlichte {LnNi₅}-Metallakrone ([LnNi₅(picha)₅](NO₃)₃, kurz: {LnNi₅}, mit Ln³⁺ = Sm, Dy, Ce, Er, Pr). Der Fokus wurde zuerst auf die {SmNi₅}-Metallakrone gelegt. Wird Nickel(II)nitrat mit 2-Picolinhydroxamsäure in eine basische Methanol-Lösung überführt und Samarium(III)nitrat zugesetzt, ist ein Farbumschlag von grün nach braun zu beobachten. Aus dieser Reaktionslösung wird eine gelbe, polykristalline Substanz isoliert, die mittels ESI-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie charakterisiert und als {SmNi₅}-Metallakrone bestätigt wurde.^[17]

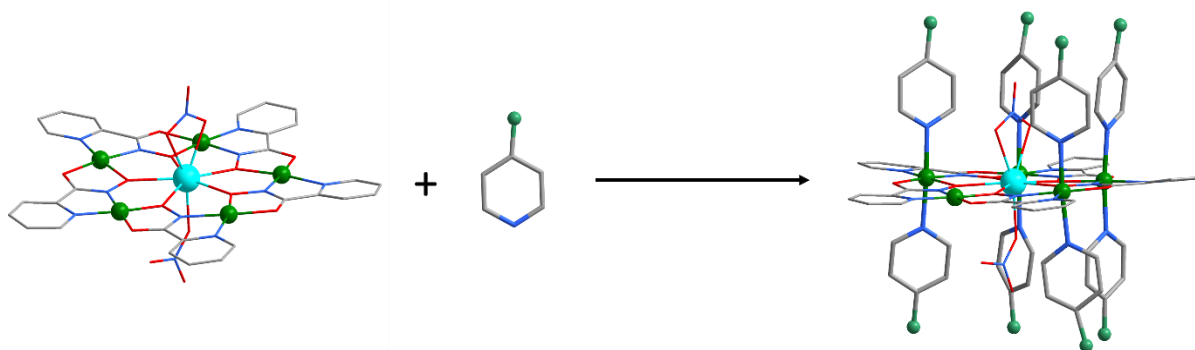


Abbildung 55: Schematische Darstellung der Funktionalisierung einer 15-MC-5-Metallakrone mit para-funktionalisierten Pyridinliganden als Coliganden; die zu dem Stickstoffatom para-stehende Position wurde mit einer grünen Kugel verallgemeinert dargestellt, um die zu variierende funktionelle Gruppe zu verdeutlichen; türkis: Sm³⁺, grün: Ni²⁺, rot: Sauerstoff, blau: Stickstoff, grau: Kohlenstoff, türkisgrün: zu variierende funktionelle Gruppe; Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wird die {SmNi₅}-Metallakrone mit Pyridin versetzt, koordinieren diese als Coliganden und ordnen sich dabei orthogonal zur planaren Ebene der 15-MC-5-Metallakrone an (vgl.

Abbildung 55). Dementsprechend kann diese charakteristische Koordination der Pyridinderivate für die einheitlich definierte Oberflächenadsorption ausgenutzt werden. Durch Zugabe von para-substituierten Pyridinen zu dem unfunktionalisierten $\{SmNi_5\}$ -Komplex koordinieren die entsprechenden Pyridin-Derivate als Coliganden an jeder freien Koordinationsstelle der Nickel(II)-Ionen. Folglich verändert das Nickel(II)-Ion seine Koordination von einer quadratisch planaren zu einer oktaedrischen Umgebung. Im Allgemeinen werden die $\{SmNi_5\}$ -Metallakronen in einem Überschuss an dem Pyridinderivat gelöst. Liegt das Pyridinderivat bei Raumtemperatur als Feststoff vor, wird *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel für eine realisierbare Koordination der p-substituierten Pyridin-Coliganden verwendet. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung kann die Polarität des Lösungsmittels verändert und damit die Kristallisation der funktionalisierten 15-MC-5-Metallakronen erzwungen werden. In **Abbildung 56** sind einige Ausschnitte der Röntgenkristallstrukturen der synthetisierten $\{SmNi_5\}$ -Metallakronen mit der allgemeinen Formel $[SmNi_5(picha)_5(py-X)_y](NO_3)_3$ (mit $X = -H,^{[17]} -CH=CH_2, -C\equiv N$ und $-SMe$) illustriert.

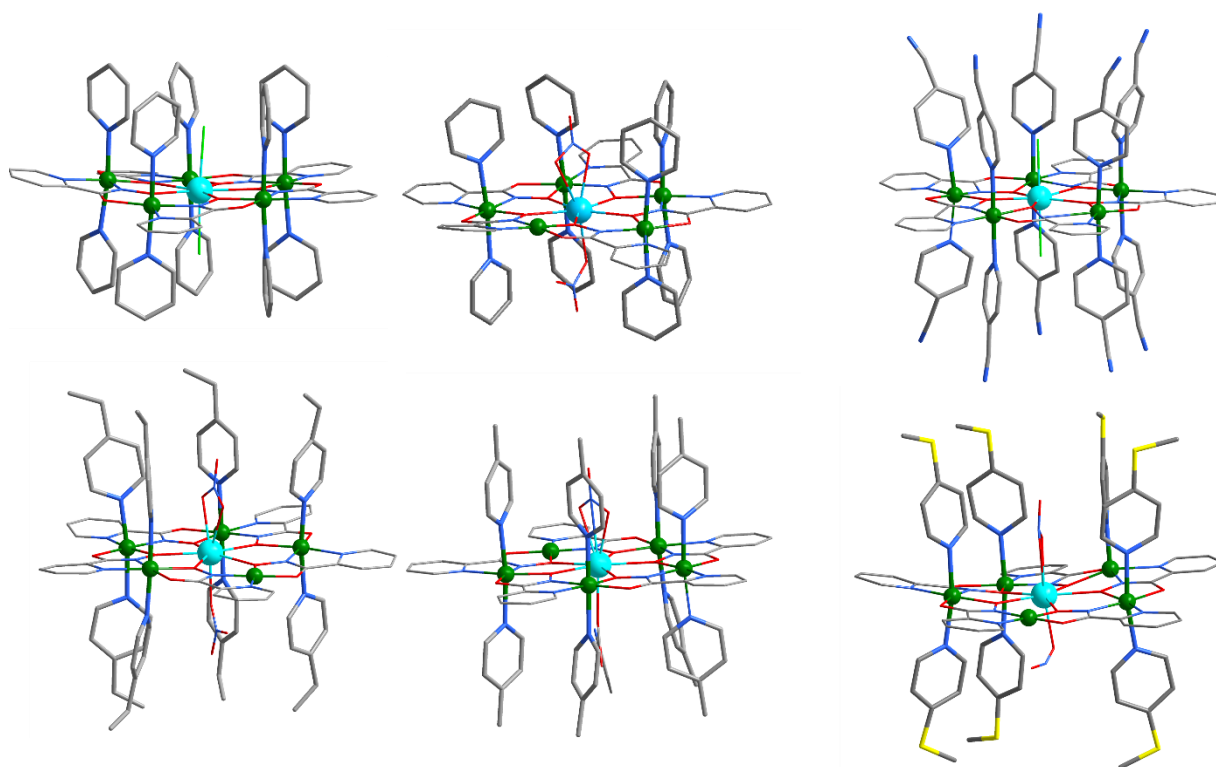


Abbildung 56: Überblick einiger Ausschnitte der Kristallstrukturen der funktionalisierten $\{SmNi_5\}$ -Metallakronen; die Fehlordnungen der Pyridine sowie die Darstellung der Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Sm^{3+} : türkis, Ni^{2+} : grün, N: blau, O: rot, C: grau, S: gelb.

Die detaillierten Resultate sämtlicher Röntgenkristallstrukturen sowie Bindungswinkeln und Bindungslängen können dem Anhang dieser Arbeit entnommen werden (vgl. Kap. XI. und XII.). Die Variable y in der allgemeinen Formel $[SmNi_5(picha)_5(py-X)_y](NO_3)_3$ ist von der Sterik der am Lanthanoid(III)-Ionen koordinierenden Gegenanionen abhängig und nimmt Werte von

$y = 7 - 10$ an. Es ist möglich die Anzahl der Coliganden zu erhöhen, wenn das zentrale Lanthanoid(III)-Gastion der Metallakrone sterisch weniger anspruchsvolle Chlorid-Gegenionen koordiniert (vgl. **Abbildung 56**).

Im Folgenden werden exemplarisch die Eigenschaften der mit 4-Vinylpyridin funktionalisierten $\{\text{SmNi}_5\}$ -Metallakrone ($X = -\text{CH}=\text{CH}_2$, kurz: $\{\text{SmNi}_5\}$ -vp) detaillierter diskutiert. Durch Zugabe der unfunktionalisierten $\{\text{SmNi}_5\}$ -Metallakrone zu einer Lösung aus 4-Vinylpyridin, können mittels Etherdiffusion nach mehreren Tagen braun-orangene Kristalle isoliert und röntgenkristallographische untersucht werden. In **Abbildung 57** ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur des $\{\text{SmNi}_5\}$ -vp gesondert dargestellt, dessen Struktur in einer monoklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe C_2/c gelöst werden konnte.

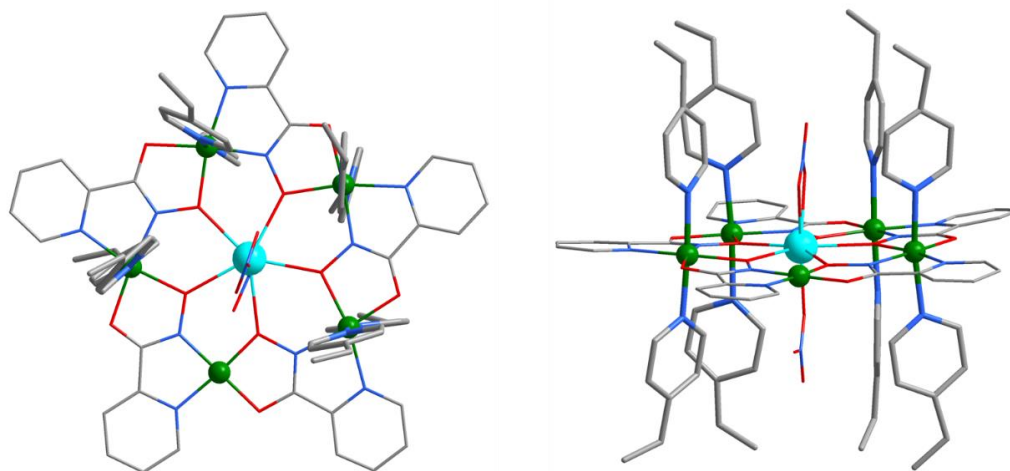


Abbildung 57: Molekülstruktur von $\{\text{SmNi}_5\}$ -vp; (*links*) Ansicht entlang der c -Achse; (*rechts*) Ansicht entlang der a -Achse; Fehlorderungen der Pyridin-Coliganden sowie sämtlicher Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt, ein Nickel(II)-Ion liegt quadratisch planar koordiniert vor, da die Koordination eines Pyridinderivates wegen des sterischen Einflusses des Nitrat-Ions an dieser Position nicht möglich ist (Sm^{3+} : türkis, Ni^{2+} : grün, N: blau, O: rot, C: grau).

Die Stabilität der Alken-funktionalisierten Metallakrone in Lösung wurde mittels der ESI-Massenspektrometrie analysiert, wobei das Resultat der Messung in **Abbildung 58** dargestellt ist. Hierbei ist zu sehen, dass die strukturelle Integrität des gelösten, funktionalisierten $\{\text{SmNi}_5\}$ -vp Systems unter den Bedingungen der ESI-Massenspektrometrie nicht mehr vorliegt. In der ESI-Massenspektrometrie wird das in Lösung befindliche Molekül bei Atmosphärendruck in ein starkes elektrisches Feld überführt. Die am Auslass-System vorherrschende hohe angelegte Spannung des ESI-Massenspektrometers ist für eine gleichmäßige Zerstäubung der gelösten Probe in den Probenraum und die Ionisierung des Analyt-Moleküls verantwortlich. Mittels dieser massenspektrometrischen Methode ist die Ionisation der Probe zu mehrfach geladenen Molekülonen möglich.^[140] Im Falle der funktionalisierten $\{\text{SmNi}_5\}$ -Komplexe kann nur die unfunktionalisierte Metallakrone detektiert werden. Die vorher im Feststoff koordinierten 4-Vinylpyridin-Coliganden liegen ungebunden vor, wenn das System per ESI-Massenspektrometrie in Lösung analysiert wurde.

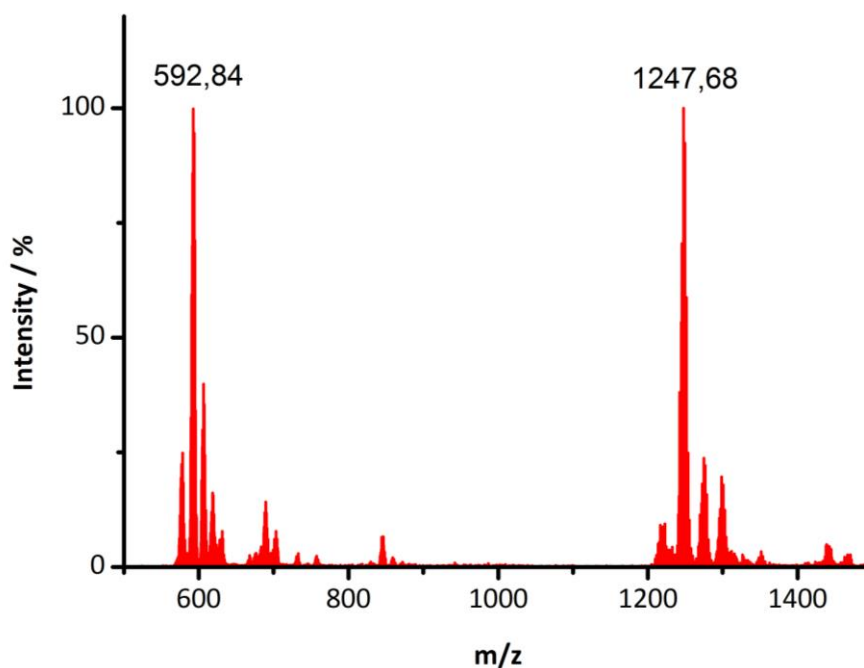


Abbildung 58: ESI-Massenspektrum mit einem m/z Verhältnis von 592,84 für das $\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_2\}^{2+}$ Ion bzw. mit einem m/z Verhältnis von 1247,68 für das $\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_2\}^+$ Ion des $\{SmNi_5\}$ -vp; die Messung wurde mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt.

Da es sich bei den $\{SmNi_5\}$ -Komplexen um lanthanoid(III)haltige 15-MC-5-Metallakronen handelt, wurden zusätzlich die magnetischen Eigenschaften des $\{SmNi_5\}$ -vp Systems untersucht. Jedoch zeigt die funktionalisierte samarium(III)haltige Komplexverbindung kein *out-of-phase* Signal, um als SMM charakterisiert werden zu können (vgl. Kap. 1.4.). Für ein effizientes einzelmolekülmagnetisches Verhalten der 3d-4f-Koordinationsverbindungen ist eine magnetische Einzelionenanisotropie nötig. Diese ist von der bei Schweratomen ausgeprägten Spin-Bahn Kopplung und der Kristallfeldaufspaltung des Lanthanoid(III)ions abhängig. Ferner ist es wichtig die repulsiven, elektronischen Wechselwirkungen der Elektronendichten zwischen dem 4f-Element und den umgebenden organischen Liganden zu berücksichtigen. Im Falle des Samarium(III)-Ions wird die Elektronendichteverteilung der 4f-Orbitale durch eine gestreckte Form beschrieben, die nur geringfügig in repulsive, elektronische Wechselwirkungen zu den umgebenden Elektronen der koordinierenden Hydroxamat-Liganden treten. Je höher die Wechselwirkung der Elektronendichten untereinander ist, desto ausgeprägter ist die effektive Energiebarriere des 3d-4f-Komplexes und damit auch dessen einzelmolekülmagnetisches Verhalten.^[102]

Auf Grund dessen wurden die $\{DyNi_5\}$ -Metallakronen in dieser Arbeit eingeführt, synthetisiert und funktionalisiert sowie bezüglich derer Eigenschaften charakterisiert. Da Dysprosium(III)-Ionen eine abgeflachte 4f-Elektronendichteverteilung besitzen,^[102] können funktionalisierte 15-MC-5-Metallakronen mit Eigenschaften eines SMMs erwartet werden. In **Abbildung 59** sind alle funktionalisierten $\{DyNi_5\}$ -Metallakronen mit der allgemeinen Form $[DyNi_5(picha)_5(py-X)_y](NO_3)_3$ (mit $X = -H,^{[17]} -CH=CH_2, -SMe$ und $y = 7 - 8$) dargestellt.

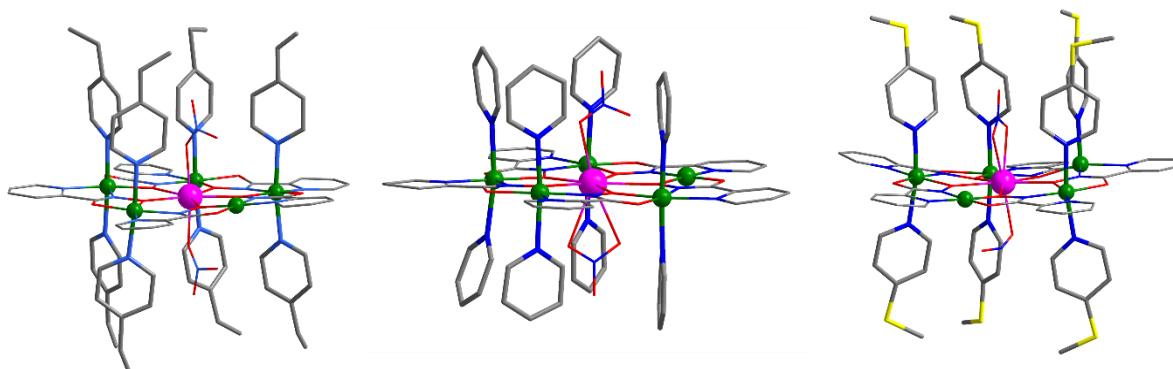


Abbildung 59: Überblick einiger funktionalisierter $\{DyNi_5\}$ -Metallakronen; die Fehlordnungen der Pyridine sowie die Darstellung der Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Dy^{3+} : pink, Ni^{2+} : grün, N: blau, O: rot, C: grau, S: gelb.

Hier gezeigt sind die schematischen Darstellungen der funktionalisierten $\{DyNi_5\}$ -Metallakronen, da lediglich der mit 4-Vinylpyridin funktionalisierte Komplex röntgenkristallografisch charakterisiert wurde. Im Falle des mit Pyridin funktionalisierten $\{DyNi_5\}$ -Systems wurden die Resultate des isolierten Systems der bereits veröffentlichten Arbeit von J. Lisowski et al.^[17] reproduziert und bestätigt. Die 4-Methylmercaptopyridin-funktionalisierte $\{DyNi_5\}$ -Metallakrone wurde lediglich durch Ergebnisse aus der ESI-Massenspektrometrie und der Elementaranalyse charakterisiert.

Im Folgenden wird die mit 4-Vinylpyridin funktionalisierte $\{DyNi_5\}$ -Metallakrone (kurz: $\{DyNi_5\}$ -vp) detaillierter diskutiert. Durch Lösen der $\{DyNi_5\}$ -Metallakrone in 4-Vinylpyridin und der nachfolgenden Lösungsmitteldiffusion mit Diethylether können nach einigen Tagen Kristalle isoliert und per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Die Einkristallstruktur der isolierten orange-braunen Kristalle können in einer monoklinen mit der Raumgruppe C_2/c gelöst werden. In **Abbildung 60** ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur des $\{DyNi_5\}$ -vp illustriert.

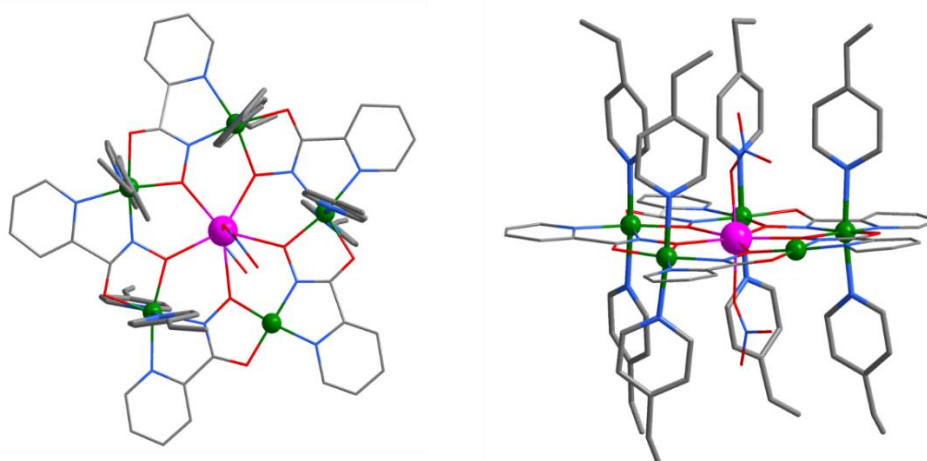


Abbildung 60: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{DyNi_5\}$ -vp; (*links*) Ansicht entlang der c -Achse; (*rechts*) Ansicht entlang der b -Achse; Fehlordnungen der Pyridin-Coliganden sowie Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; auf Grund sterischer Einflüsse des Nitrat-Ions liegt ein Ni^{2+} -Ion quadratisch planar koordiniert vor (Dy^{3+} : pink, Ni^{2+} : grün, N: blau, O: rot, C: grau).

Auch hier ist zu sehen, dass das am Lanthanoid(III)-Gastion koordinierte Nitrat-Ion einen sterischen Einfluss auf die Coliganden besitzt und dadurch die Koordinationsstelle eines Nickel(II)-Ions blockiert.

In **Tabelle 2** sind zudem die Gitterparameter der {SmNi₅}-vp bzw. {DyNi₅}-vp Metallakronen gegenübergestellt worden. Hierbei ist zu sehen, dass sich die Gitterparameter vor allem in den Längen der Elementarachsen unterscheiden. Dies hängt mit der unterschiedlichen Anordnung der funktionalisierten Moleküle in deren ausgedehnten Festkörperstruktur zusammen.

Tabelle 2: Gitterparameter und Raumgruppen der {SmNi₅}-vp und {DyNi₅}-vp Metallakronen

	[SmNi ₅ (picha) ₅ (py-CH=CH ₂) ₈](NO ₃) ₃	[DyNi ₅ (picha) ₅ (py-CH=CH ₂) ₈](NO ₃) ₃
Raumgruppe	C ₂ /c	C ₂ /c
a / Å	27,4619(36)	25,8990(41)
b / Å	33,0662(43)	15,7925(25)
c / Å	26,2135(35)	49,6281(74)
α / °	90	90
β / °	109,768(2)	98,078(2)
γ / °	90	90

Das ESI-Massenspektrum dieser Komplexverbindung bestätigt wiederholt die Labilität der funktionalisierten {DyNi₅}-vp Metallakrone in Lösung (vgl. **Abbildung 61**).

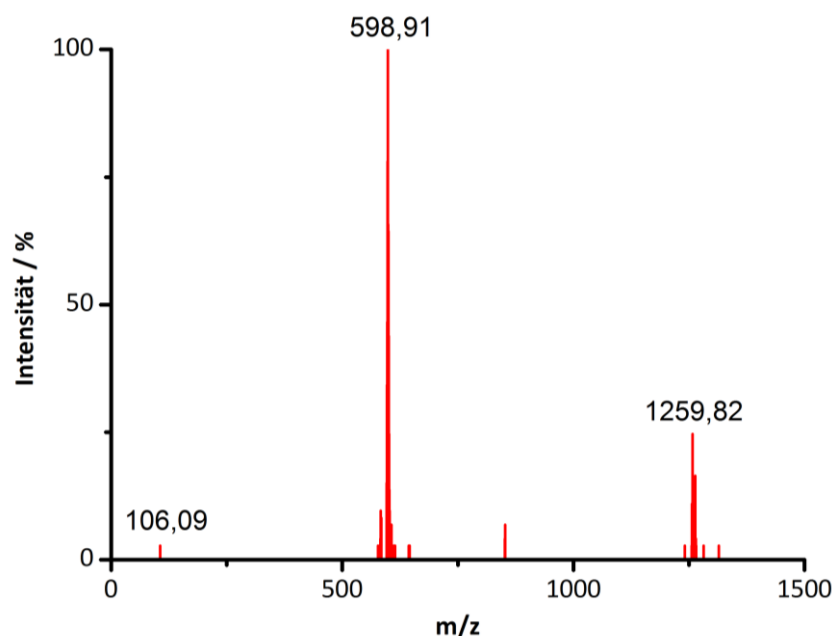


Abbildung 61: ESI-Massenspektrum mit einem m/z Verhältnis von 598,91 für das {[DyNi₅(picha)₅](NO₃)₃}²⁺ Ion bzw. mit einem m/z Verhältnis von 1259,82 für das {[DyNi₅(picha)₅](NO₃)₂}⁺ Ion des {DyNi₅}-vp ; bei dem m/z Verhältnis von 106,09 ist das unkoordinierte und protonierte 4-Vinylpyridin als [M-H]⁺-Ion detektiert worden; die Messung wurde mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt.

Dem ESI-Massenspektrum zu Folge wird das unfunktionalisierte $\{\text{DyNi}_5\}$ -System in situ aus der funktionalisierten Komplexverbindung unter den vorherrschenden Bedingungen in Lösung gebildet, was an den detektierten Molekülpeaks der einfach und zweifach positiv geladenen Metallakrone zu sehen ist. Zusätzlich kann die Molmasse des 4-Vinylpyridins mittels der ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden, das keine Koordination mehr zu der Metallakrone eingeht.

Zusätzlich wurden die magnetischen Eigenschaften der $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp Metallakrone untersucht. Anfangs wurde eine Messequenz gestartet, um die SMM-Eigenschaften der dysprosium(III)haltigen Metallakrone zu überprüfen. Hierzu wurde das *out-of-phase* Signal des $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp gemessen. Die 3d-4f-Koordinationsverbindung wurde dabei mit einem externen Magnetwechselfeld magnetisiert, das frequenzabhängig oszilliert (dynamischer Magnetismus). Aufgrund einer langen Relaxationszeit kann das magnetische Moment des Moleküls dem oszillierenden Wechselfeld des externen Magneten ab einer charakteristischen Frequenz nicht mehr folgen. Dementsprechend schwingen das magnetisierte Molekül und das externe Magnetwechselfeld nicht mehr in Phase (*out-of-phase* Signal), wenn das Molekül ein einzelnmolekülmagnetisches Verhalten aufweist. Die effektive Energiebarriere des SMMs lässt sich über die Relaxationsdauer τ der magnetisierten M_S -Zustände mittels der Arrhenius-Gleichung bestimmen (vgl. Formel **(3)**, Kap. **1.4.**).

Im Falle des $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp Systems wurde ein *out-of-phase* Signal χ'' , der magnetischen Suszeptibilität detektiert, sodass es sich bei dieser 15-MC-5-Metallakrone um ein SMM handelt. Allerdings wird die *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' erst durch das Anlegen eines kleinen statischen Magnetfeldes beobachtet. Hierdurch werden Quantentunnelprozesse eingeschränkt, die ohne statisch angelegtes Feld zwischen isoenergetischen M_S -Zuständen stattfinden können. Damit wird die Relaxationsdauer bei dem Übergang von den magnetisierten Zuständen in den Gleichgewichtszustand beeinflusst.^[141] Dies hängt mit der Tatsache zusammen, dass das angelegte statische Feld die energetische Entartung der M_S -Zustände aufhebt und die Relaxationsprozesse per Quantentunneln unwahrscheinlicher werden. Die nun energetisch unterschiedlich zueinander liegenden und bevölkerten M_S -Zustände sind nicht mehr in der Lage die dazwischenliegende Energiebarriere zu durchtunneln.

Um die Relaxationszeiten τ des untersuchten $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp Moleküls bestimmen zu können, ist der temperaturabhängige Verlauf der *in-phase* Suszeptibilität χ' gegen die *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' aufzutragen. Zuerst werden die temperaturabhängigen Funktionen von χ' und von χ'' gegen die Frequenz ν des Magnetwechselfeldes aufgetragen (vgl. **Abbildung 62**). Daraus kann mittels der Cole-Cole Gleichung^[142] (Formel **(9)**) der unbekannte Verlauf der *in-phase* Suszeptibilität χ' in Abhängigkeit von der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' bestimmt werden (vgl. **Abbildung 63**). Im darauffolgenden Schritt kann die χ' -gegen- χ'' -Auftragung gefittet und die temperaturabhängigen Relaxationszeiten τ der $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp Metallakrone quantifiziert werden.

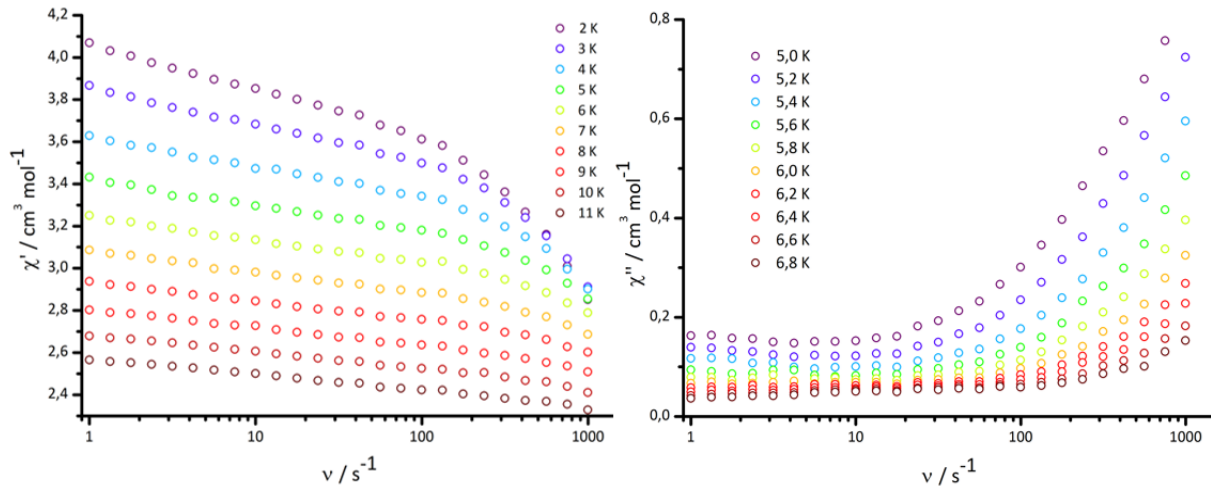


Abbildung 62: (links) frequenzabhängiger Verlauf der *in-phase* Suszeptibilität χ' bei konstanten Temperaturen von 2 bis 11 K; (rechts) frequenzabhängiger Verlauf der *out-of-phase* Suszeptibilität χ'' bei konstanten Temperaturen von 5,0 bis 6,8 K.

$$\chi_{AC}(\omega) = \chi' - i\chi'' = \chi_S + [(\chi_T - \chi_S)/(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})] \quad (9)$$

Hierbei ist $\chi_{AC}(\omega)$ die magnetische Suszeptibilität des von der Kreisfrequenz ω abhängigen oszillierenden Magnetwechselfeldes, χ' der reelle Teil von $\chi_{AC}(\omega)$ (auch *in-phase* Suszeptibilität genannt), χ'' der imaginär komplexe Teil von $\chi_{AC}(\omega)$ (auch *out-of-phase* Suszeptibilität genannt), χ_S die adiabatische Suszeptibilität (als Grenzwert für sehr große Frequenzbereiche), χ_T die isotherme Suszeptibilität (als Grenzwert für $\omega \rightarrow 0$), τ die Relaxationszeit und α der Cole-Cole Parameter mit Werten von $0 \leq \alpha \leq 1$.

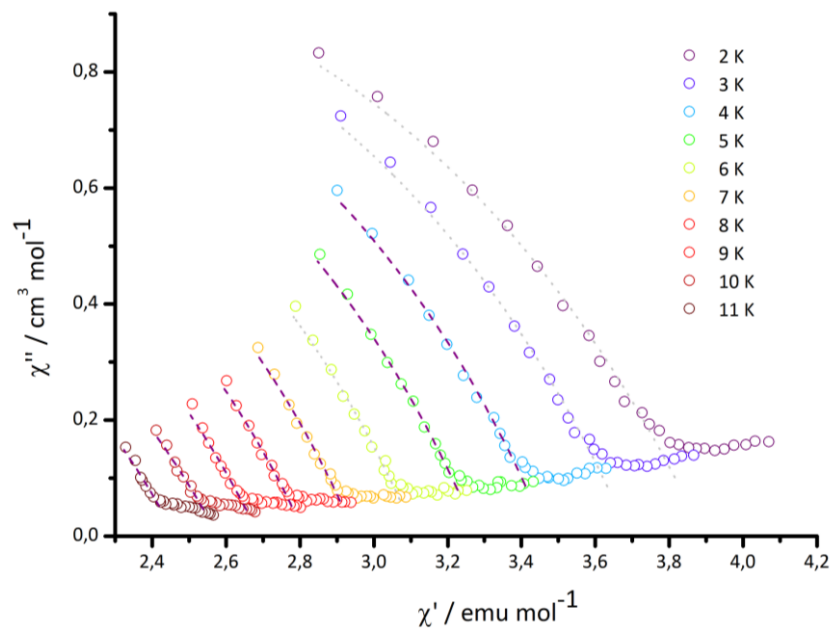


Abbildung 63: χ' gegen χ'' für das $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp System bei verschiedenen Frequenzen des oszillierenden Wechselfeldes im Temperaturbereich von 2 bis 11 K; die Isothermen wurden mittels der Cole-Cole Gleichung gefittet (gestrichelte Linien).

Die Auswertung des Cole-Cole Plots wurde ausgehend vom Debye-Modell^[143] durchgeführt, der die Verläufe des komplexen und reellen Anteils der magnetischen Suszeptibilität $\chi_{AC}(\omega)$ eines oszillierenden Wechselfeldes theoretisch beschreibt (vgl. Formel (9)). In **Abbildung 63** ist die χ' -gegen- χ'' -Auftragung der {DyNi₅}-vp Metallakrone dargestellt. Die experimentellen Verläufe der Isothermen wurden dabei per Cole-Cole Plot im Temperaturbereich von 2 bis 11 K mathematisch näherungsweise angepasst, um daraus die temperaturabhängigen Relaxationszeiten τ ermitteln zu können.

Da nun die temperaturabhängigen Relaxationszeiten τ der funktionalisierten Metallakrone bekannt sind, kann mittels der linearen Regression der $\ln(\tau^{-1})$ gegen T^{-1} Auftragung (vgl. **Abbildung 64**) die effektive Energiebarriere U_{eff} des SMMs als negative Steigung grafisch bestimmt werden (Arrhenius-Gleichung, vgl. Formel (3)). Der lineare Verlauf des Arrhenius-Plots wird vor allem im Hochtemperaturbereich beobachtet, da hier näherungsweise nur thermische Orbachprozesse zwischen den M_S -Zuständen des SMMs stattfinden. Durch Verringerung der Temperatur, spielen andere Relaxationsprozesse, wie das Quantentunneln, der Raman-Prozess und der direkte Prozesse eine zunehmende Rolle (vgl. Kap. I.4.). Demzufolge ist der $\ln(\tau^{-1})$ im Tieftemperaturbereich nicht mehr linear von der reziproken Temperatur T^{-1} abhängig und Gleichung (3) muss um zusätzliche Terme erweitert werden.

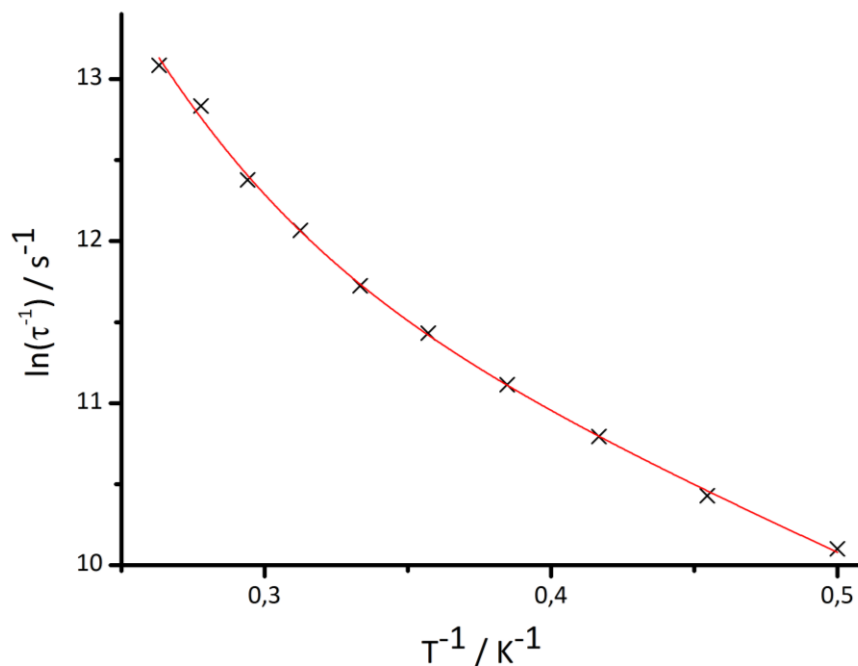


Abbildung 64: Arrhenius-Plot des {DyNi₅}-vp Systems durch Auftragung von $\ln(\tau^{-1})$ gegen die reziproke Temperatur T^{-1} ; per mathematischer Anpassung der experimentellen Werte (rote Linie) nach Formel (8) können die stattfindenden Relaxationsprozesse identifiziert und die effektive Energiebarriere U_{eff} ermittelt werden.

In dem hier vorliegenden Fall der {DyNi₅}- vp Metallakrone werden lediglich der Orbach- und der Raman-Prozess berücksichtigt, um eine Überparametrisierung des Arrhenius-Plots zu verhindern. Die temperaturabhängige Relaxationsrate τ^{-1} wird demnach durch folgenden Ausdruck beschrieben:^[144]

$$\tau(T)^{-1} = C \cdot T^n + \tau_0^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{U_{\text{eff}}}{k \cdot T}\right) \quad (10)$$

Hierbei entspricht der erste Term dem Einfluss des Raman-Prozesses auf die Relaxationsrate τ^{-1} . C ist der Koeffizient des Raman-Prozesses. Die Einheit des Raman-Koeffizienten wird allgemein durch $s^{-1} \cdot K^n$, mit $2 \leq n \leq 9$ definiert.^[36] Die Raman-Relaxationsprozesse lassen sich dabei im Tieftemperaturbereich mit einem Raman-Koeffizienten von $n = 5$ für Kramer-Ionen festlegen.^[145] Kramer-Ionen werden laut des Kramers Theorem^[146] durch ein System mit einem halbzahligen Gesamtspin des energetischen Grundzustandes beschrieben.

In dem hier vorliegenden Fall sind die Energieniveaus des Grundzustandes des $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp Systems halbzahlige und energetisch stark vom nachfolgenden Kramer-Dublett separiert. Folglich wird ein Raman-Koeffizient von $n = 9$ für das paramagnetische Dysprosium(III)-Kramerion zur theoretischen Beschreibung des Raman-Relaxationsprozesses eingeführt.

Der zweite Term liefert Informationen über den Orbach-Prozess und spiegelt die thermischen Übergänge, die zwischen den M_S -Zuständen unterschiedlicher Energie stattfinden wider (vgl. Kap. I.4.). Die Resultate der Anpassung ergeben folgende Werte für die alkenfunktionalisierte $\{\text{DyNi}_5\}$ -Metallakrone:

Tabelle 3: Ergebnisse der Arrhenius Auswertung unter Berücksichtigung des Raman- und Orbachprozesses für $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp

n	$C / s^{-1} \cdot K^9$	$\Delta C / s^{-1} \cdot K^9$	τ_0 / s^{-1}	$\Delta \tau_0 / s^{-1}$	U_{eff} / K	$\Delta U_{\text{eff}} / K$
9	2,21	0,13	$9,62 \cdot 10^{-7}$	$1,71 \cdot 10^{-7}$	7,64	0,40

Demnach wird die funktionalisierte $\{\text{DyNi}_5\}$ -Metallakrone als SMM mit einer ermittelten effektiven Energiebarriere von $U_{\text{eff}} = (7,64 \pm 0,40)$ K charakterisiert.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die funktionalisierten Metallakronen bezüglich ihrer Adsorptionsverhalten untersucht. Zuerst sollte die Eignung der Chemisorption einer Thiol-funktionalisierten Metallakrone auf einer Goldoberfläche untersucht werden. Jedoch führte die Reaktion von 4-Mercaptopyridin mit der 15-MC-5-Metallakrone ausschließlich zur Isolation des entsprechenden Disulfids. Die Pyridinliganden reagieren nur untereinander und gehen keine Koordination zu den freien Nickel(II)-Koordinationsstellen der Metallakrone ein. Um die Bildung der Disulfide zu unterbinden wurde das 4-Mercaptopyridin methyliert, in DMF gelöst und mit der 15-MC-5-Metallakrone versetzt. Per Etherdiffusion konnten orange-braune Kristalle isoliert und diese im Falle der $\{\text{SmNi}_5\}$ -Metallakrone röntgenkristallographisch charakterisiert werden.

In **Abbildung 65** sind die ESI-Massenspektren von beiden mit 4-Methylmercaptopyridin funktionalisierten Metallakronen $[\text{LnNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-SMe})_8](\text{NO}_3)_3$ (kurz: $\{\text{LnNi}_5\}$ -mmp, mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$) dargestellt.

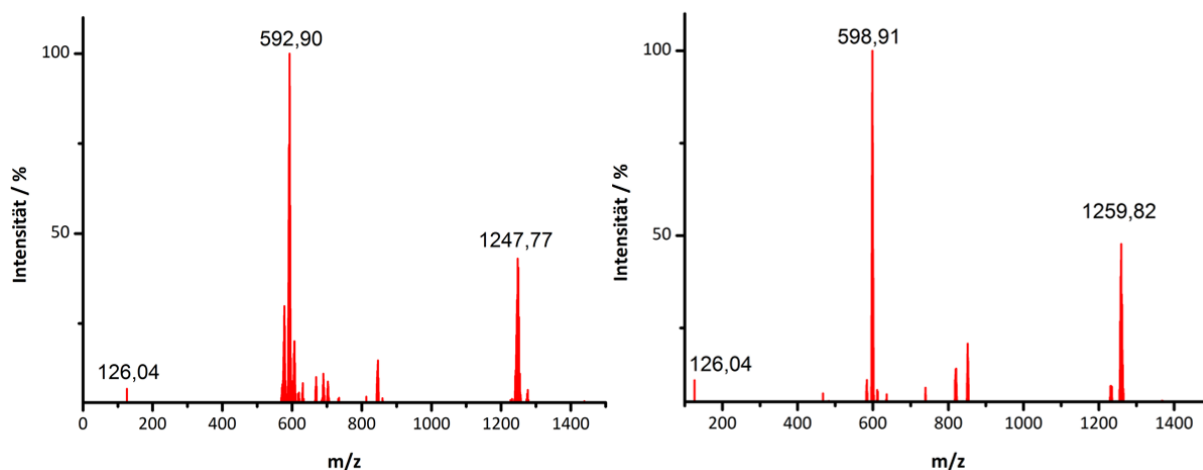


Abbildung 65: (rechts) ESI-Massenspektrum mit einem m/z Verhältnis von 598,91 für das $\{[DyNi_5(picha)_5](NO_3)_2\}^{2+}$ Ion bzw. mit einem m/z Verhältnis von 1259,82 für das $\{[DyNi_5(picha)_5](NO_3)_2\}^+$ Ion von $\{DyNi_5\}$ -mmp; (links) ESI-MS mit einem m/z Verhältnis von 592,90 für das $\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_2\}^{2+}$ Ion bzw. mit einem m/z Verhältnis von 1247,77 für das $\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_2\}^+$ Ion von $\{SmNi_5\}$ -mmp; bei dem m/z Verhältnis von 126,04 ist das unkoordinierte und protonierte 4-Methylmercaptopyridin als $[M-H]^+$ -Ion detektiert worden; die Messung wurde mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt.

In beiden Fällen liegen die isolierten 4-Mercaptopyridine nicht mehr koordiniert vor, wenn das $\{LnNi_5\}$ -mmp System (mit $Ln = Sm, Dy$) unter ESI-MS-Bedingungen in Methanol gemessen wird.

Eine weitere Möglichkeit wäre die Chemisorption von funktionalisierter Metallakronen mittels der Thiol-En-Reaktion (vgl. **Abbildung 7**). Hierbei könnten Alken-funktionalisierte $\{DyNi_5\}$ -Metallakrone kovalent auf eine mit Thiolen vorfunktionalisierte Oberfläche gebunden werden. Zuerst wurde das kovalente Verknüpfen der $\{DyNi_5\}$ -vp Systeme mit 4-Mercaptopyridin untersucht (vgl. **Abbildung 66**), um die geeigneten Bedingungen für die Oberflächenauftragung der funktionalisierten Metallakronen zu bestimmen.

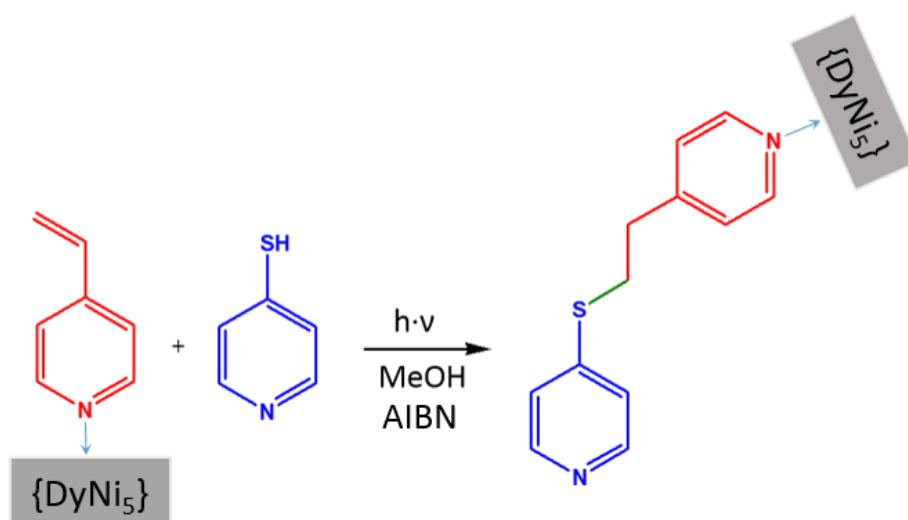


Abbildung 66: Verknüpfung des 4-Mercaptopyridins mit der Alken-funktionalisierten $\{DyNi\}$ -Metallakrone über eine homolytische Thiol-En-Addition unter UV-Bestrahlung und Zusatz des Radikalinitiators AIBN.

Dazu wurde der Komplex als Alkenkomponente mit 4-Mercaptopyridin in Methanol gelöst und unter UV-Bestrahlung und Zugabe des AIBN als Radikalinitiator behandelt. Die Reaktionslösung wurde zur Trockene eingengt und der resultierende Feststoff mittels ESI-Massenspektrometrie charakterisiert (vgl. **Abbildung 67**).

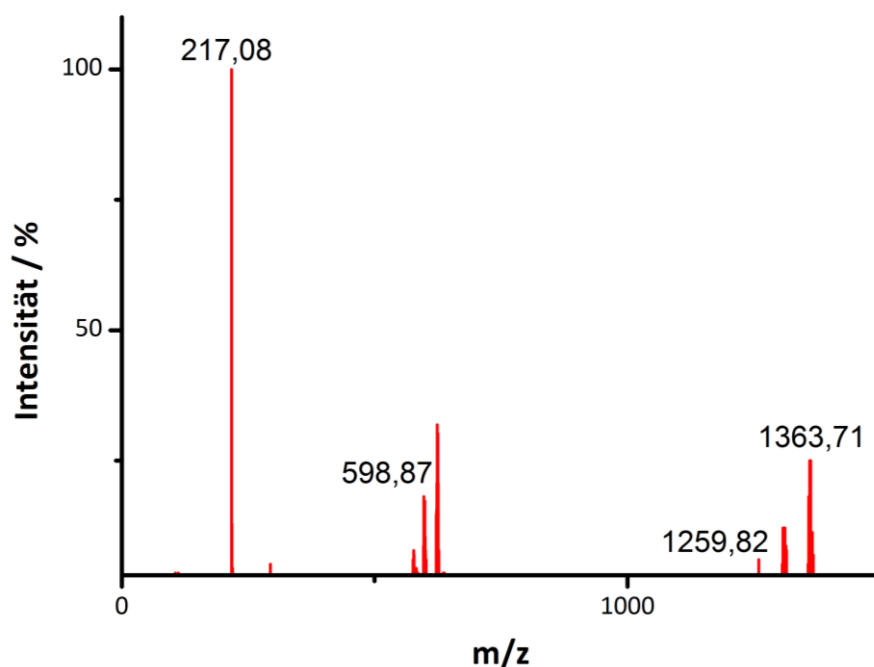


Abbildung 67: ESI-MS mit einem m/z Verhältnis von 598,91 für das $\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)\}^{2+}$ Ion, mit einem m/z Verhältnis von 1259,82 für das $\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2\}^+$ Ion bzw. mit einem m/z Verhältnis von 1363,71 für das $\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2\}^+ \cdot \text{MeOH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Ion; bei dem m/z Verhältnis von 217,08 ist das unkoordinierte, protonierte 1-(2-Pyridylsulfanylethyl)pyridin als $[\text{M}-\text{H}]^+$ -Ion detektiert worden und entspringt dem Resultat der Thiol-En-Reaktion; die Messung wurde mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt.

Das erhaltene Massenspektrum bestätigt die erfolgreiche Thiol-En-Addition des 4-Vinylpyridins mit dem 4-Mercaptopyridin unter Ausbildung des 1-(2-Pyridylsulfanylethyl)pyridins ($m/z_{[\text{M}-\text{H}]^+} = 217,08$). Jedoch liegt auch in diesem Versuch der zuvor im Feststoff koordinierte Pyridin-Coligand nicht mehr zur $\{\text{DyNi}_5\}$ -Metallakrone koordiniert vor.

Allen Ergebnissen der ESI-MS-Messungen zu Folge sind die funktionalisierten Metallkronen in der Gasphase bzw. in der Lösung instabil.

Auf Grund dessen wurde in dieser Arbeit eine strukturell ähnliche diamagnetische $\{\text{LaZn}_5\}$ -Metallakrone eingeführt und synthetisiert. Mit diesem diamagnetischen System soll über die ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht werden, ob die charakteristischen Stickstoff-Zink(II)ionenbindungen der koordinierenden Pyridin-Coliganden im gelösten Zustand stabil sind. In **Abbildung 68** sind die diamagnetischen $\{\text{LaZn}_5\}$ -Metallakronen der allgemeinen Form $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py}-\text{X})_y](\text{NO}_3)_3$ (mit $X = -\text{H}$, $^{[24]}-\text{CH}=\text{CH}_2$ und $y = 4-5$) dargestellt.

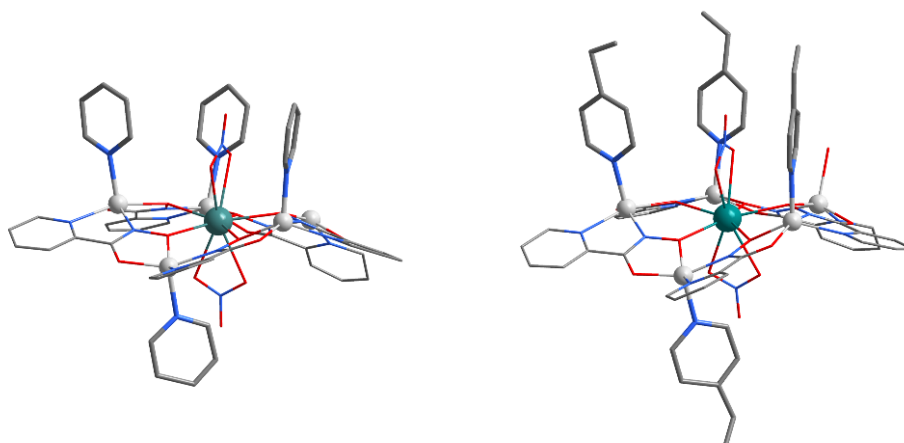


Abbildung 68: Überblick einiger Molekülstrukturen der funktionalisierten $\{LaZn_5\}$ -Metallakronen; die Fehlorderungen der Coliganden sowie die Darstellung der Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; La^{3+} : grünblau, Zn^{2+} : hellgrau, N: blau, O: rot, C: grau.

Die strukturellen Eigenschaften der mit Pyridinen funktionalisierten $\{LaZn_5\}$ -Metallakrone konnte nach den Resultaten von V. L. Pecoraro et al.^[24] reproduziert werden. Ferner gehen auch para-substituierte Pyridine wie 4-Vinylpyridin eine Koordination mit der diamagnetischen Metallakrone ein und ergeben so das Alken-funktionalisierte $[LaZn_5(picha)_5(py-CH=CH_2)_4](NO_3)_3$ (kurz: $\{LaZn_5\}$ -vp). Somit kann auch der diamagnetische $\{LaZn_5\}$ -Komplex mit Pyridinderivaten als Coliganden funktionalisiert werden (vgl. **Abbildung 69**).

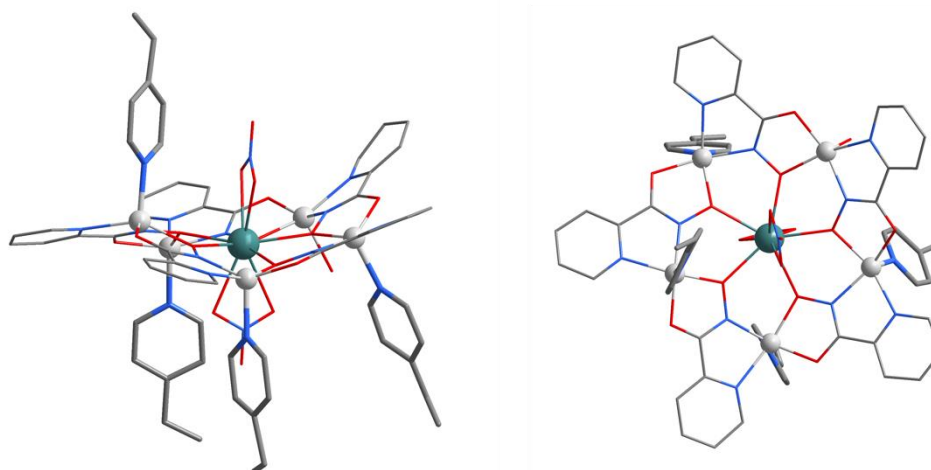


Abbildung 69: Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\{LaZn_5\}$ -vp; (*links*) Ansicht entlang der *b*-Achse; (*rechts*) Ansicht entlang der *a*-Achse; Fehlorderungen der Pyridin-Coliganden sowie sämtlicher Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; auf Grund sterischer Einflüsse des Nitrat-Ions und der Deformation der Metallakronen-Ebene liegen mehrere Zink(II)-Ionen quadratisch planar koordiniert vor (La^{3+} : grünblau, Zn^{2+} : hellgrau, N: blau, O: rot, C: grau).

Durch Zusatz von 4-Vinylpyridin zu einer methanolischen Reaktionslösung aus Zink(II)- und Lanthan(III)nitrat, unter Zugabe von Pyridin und Triethylamin, werden orangene Kristalle mittels Etherdiffusion isoliert. Dieser Alken-funktionalisierte $\{LaZn_5\}$ -Cluster kann in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe P-1 gelöst und über die ESI-Massen-

spektrometrie sowie die Elementaranalyse charakterisiert werden. Die Unterschiede in den Strukturen zwischen den Metallakronen des diamagnetischen $\{\text{LaZn}_5\}$ - und des paramagnetischen $\{\text{LnNi}_5\}$ -Systems (mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$) werden durch die verschiedenen intramolekularen Bindungslängen der bivalenten Ringmetall(II)ionen (Zn^{2+} oder Ni^{2+}) zu den 2-Picolinhydroxamato-Liganden begründet. Dies führt im Falle des diamagnetischen $\{\text{LaZn}_5\}$ -Systems zu einer Deformation der Metallkronen-Ebene. Auf der anderen Seite weist die Metallakronen-Ebene der $\{\text{LnNi}_5\}$ -Komplex eine näherungsweise ideale Planarität auf. Die Elementaranalyse spiegelt die Ergebnisse der Röntgenkristallographie des $\{\text{LaZn}_5\}$ -vp Clusters wider. Laut **Abbildung 70** koordinieren unter den ESI-MS-Bedingungen die Pyridin-Coliganden nicht mehr an die Zink(II)-Ringmetallionen.

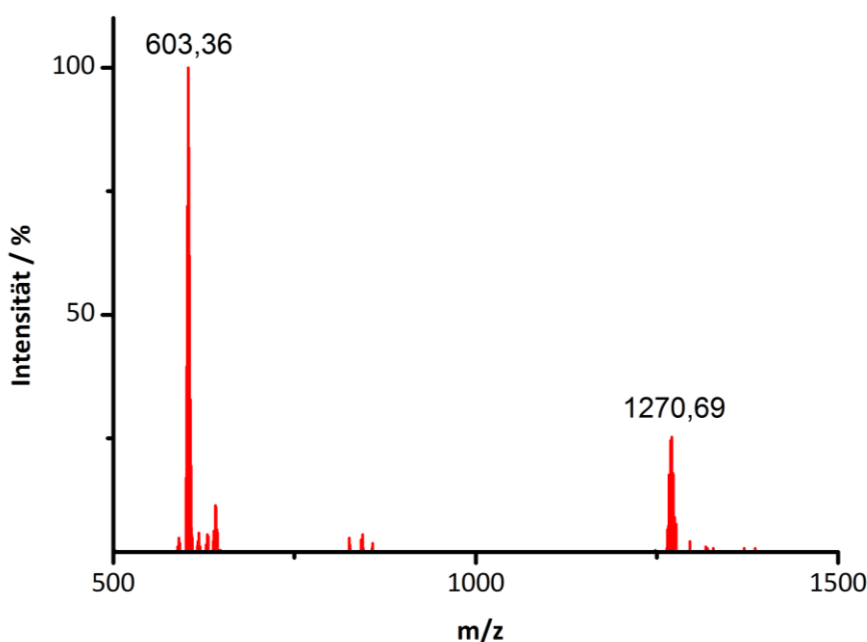


Abbildung 70: ESI-Massenspektrum mit einem m/z Verhältnis von 603,36 für das $\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)\}^{2+}$ Ion bzw. mit einem m/z Verhältnis von 1270,69 für das $\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2\}^+$ Ion von $\{\text{LaZn}_5\}$ -vp; die Messung wurde mit Methanol als Lösungsmittel durchgeführt.

Demzufolge verhält sich die diamagnetische funktionalisierte $\{\text{LaZn}_5\}$ -vp Metallakrone in der Gasphase bezüglich deren strukturellen Integrität ähnlich wie der $\{\text{LnNi}_5\}$ -vp Komplex (mit $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Dy}$) und wird hier als Modellsystem für die ^1H -NMR-Untersuchung herangezogen. In **Abbildung 71** ist das ^1H -NMR der in deuteriertem d_5 -Pyridin gelösten $\{\text{LaZn}_5\}$ -vp Metallakrone illustriert. Die Resultate der ^1H -NMR-Messung stimmen mit der Zusammensetzung der funktionalisierten Metallakrone überein. Es können neben dem deuteriertem Lösungsmittel sämtliche Signale den Protonen von 4-Vinylpyridin und 2-Picolinhydroxamat zugeordnet werden (vgl. Kap. VII.). Jedoch ist es hiermit nicht möglich die Struktur des gelösten Moleküls zu identifizieren. Das ^1H -NMR-Spektrum erlaubt nur eine Aussage darüber, dass 4-Vinylpyridin neben 2-Picolinhydroxamat in Lösung vorliegen. Die einzelnen Kernresonanzen der Protonen liefern keine Informationen über eine Koordination an der0 gelösten $\{\text{LaZn}_5\}$ -vp Metallakrone.

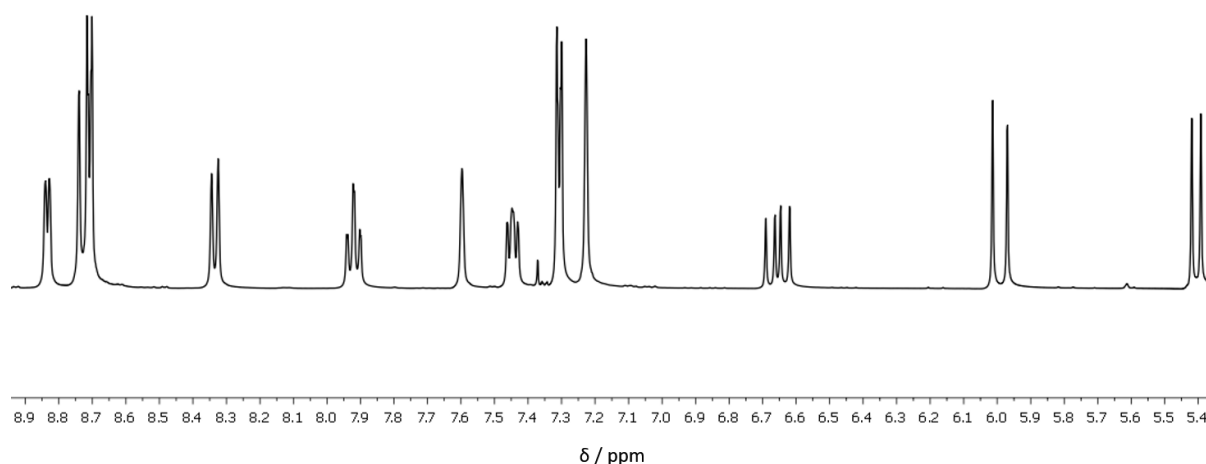


Abbildung 71: ^1H -NMR von $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH}=\text{CH}_2)_4](\text{NO}_3)_3$ in d_5 -Pyridin; die Singulett-Signale entspringen den Resonanzen des deuterierten Lösungsmittels; die Dublett- und Triplet-Signale stammen von dem koordinierten 2-Picolinhydroxamat (picha) der $\{\text{LaZn}_5\}$ -Metallakrone, die verbliebenen Signale entsprechen den Protonen des 4-Vinylpyridins (vgl. Kap. VII.).

Folglich wurde die zweidimensionale NMR-Spektroskopie hinzugezogen. Durch das Einführen von zwei zeitlich voneinander verschobenen Pulssequenzen ist die simultane Messung verschiedener NMR Experimente möglich. Dabei generieren zwei definierte Resonanzfrequenzen in Abhängigkeit von den eingeführten Pulssequenzen die voneinander unabhängigen Präzessionsbewegungen der im Magnetfeld befindlichen Kernspins unterschiedlicher benachbarter Atome. Jedoch konnten mittels der 2D-NMR-Spektroskopie (hier $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -COSY und $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY) und der daraus erhaltenen intraatomaren Kopplungen der Kernspins zueinander die Struktur der gelösten funktionalisierte Metallakrone nicht konkret identifiziert werden. Die intramolekulare Kopplung der Kernresonanzen fällt auf Grund der asymmetrischen Kristallstruktur des $\{\text{LaZn}_5\}$ -vp komplex aus. Aus diesem Grund wurde hier die ^1H -DOSY-NMR Spektroskopie verwendet, um mittels diffusionsabhängiger ^1H -NMR-Messungen die strukturelle Stabilität in Lösung der mit Pyridin-Coliganden koordinierten $\{\text{LaZn}_5\}$ -Moleküle bestimmen zu können.^[147] Hierbei wird die Pyridin-funktionalisierte Metallakrone in d_6 -DMSO gelöst und innerhalb einer Diffusionszeit von 300 ms mit einem Pulsgradient von 3 ms vermessen, um die Relaxationszeiten der Kernspins diffusionsabhängig aufzeichnen zu können (vgl. **Abbildung 72**). Die DOSY-NMR Messung nutzt die Pulssequenzen aus, um die Kernspins der gelösten Moleküle mittels der Resonanzfrequenzen zur Präzession anzuregen und deren Relaxationszeiten zu quantifizieren. Im Gegensatz zu den COSY-NMR Experimenten werden die Kernresonanzen nicht in Bezug zueinander gesetzt. Es wird lediglich deren zeitliches Änderungsverhalten aufgezeichnet. Die Relaxationszeiten der Kernresonanzen werden von den intermolekularen Wechselwirkungen der Moleküle und von deren Diffusionsbewegungen in Lösung beeinflusst. Die charakteristischen Relaxationszeiten der Kernresonanzen sind von der Molekülgröße abhängig und können auch zur Untersuchung der Polydispersität von Polymeren verwendet werden.^[148] In **Abbildung 72** ist das ^1H -DOSY

NMR des in d_6 -DMSO gelösten $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py})_4](\text{NO}_3)_3$ dargestellt. Im Falle der strukturellen Integrität der gelösten funktionalisierten $\{\text{LaZn}_5\}$ -Metallakrone wäre nur ein einzelnes Resonanzsignal detektierbar.

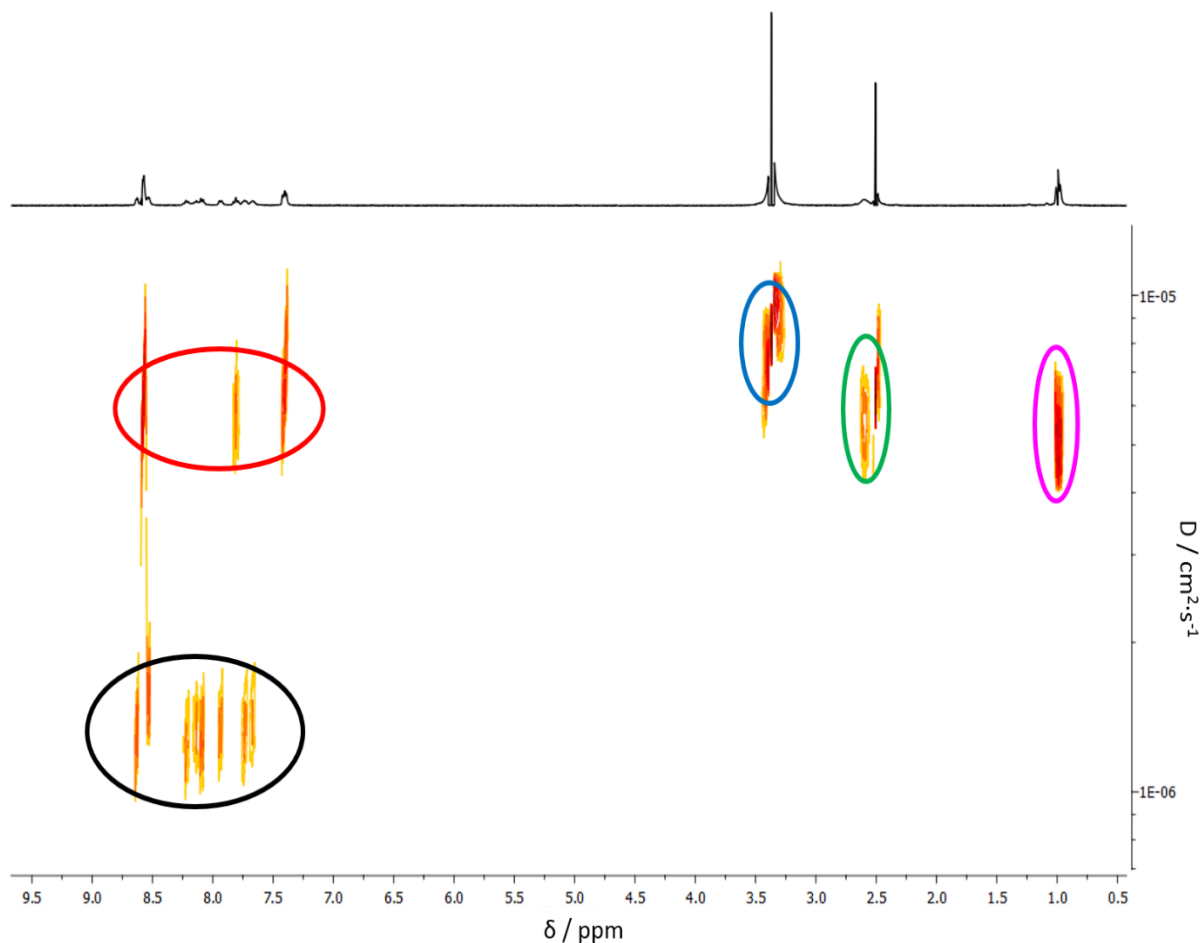


Abbildung 72: ^1H -DOSY NMR Spektrum des in $\text{DMSO-}d_6$ gelösten $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py})_4](\text{NO}_3)_3$ mit einer Diffusionszeit von 300 ms und einem Pulsgradienten von 3 ms (linear steigender Puls in 16 Schritten von 5 % zu 95%); mittels Pyridin als Referenz können die einzelnen Signale zugeordnet werden; schwarz: unfunctionalisierte $\{\text{LaZn}_5\}$ -Metallakrone; rot: Pyridin; blau: H_2O ; grün: $\text{DMSO-}d_6$; pink: Et_2O .

Hier sind jedoch mehrere Signale zu verzeichnen, die mit Pyridin als Referenzmaterial, die Identifikation der einzelnen Signale ermöglichten. Zusätzlich zu den Lösungsmittelbestandteilen des deuterierten Lösungsmittels, des Diethylethers und der Wassermoleküle können neben der Metallakrone auch unkoordinierte Pyridine identifiziert werden. Die Diffusionskoeffizienten großer Moleküle sind dabei kleiner als die der Moleküle mit einer geringeren Molekülmasse. Kleinere Moleküle bewegen sich schneller in Lösung und besitzen damit höhere Diffusionsgeschwindigkeiten. Demzufolge liegen die zuvor im Festkörper koordinierten Pyridin-Coliganden in Lösung nicht mehr an die bivalenten Zink(II)-Ringmetallionen der Metallakrone gebunden vor.

Um die Resultate des diffusionsabhängigen ^1H -DOSY-NMR Experiments untermauern zu können, wurde zusätzlich ein Rekristallisationsversuch des $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp Systems herangezogen. Hierbei wurde der Alken-funktionalisierte Komplex in Pyridin gelöst, um mittels der

Diethylether-Diffusion eine Rekristallisation der Alken-funktionalisierten Metallakrone zu erzwingen. Nach einigen Tagen wurden Kristalle isoliert und durch die Einkristallmessung als die pyridinhaltigen $\{\text{DyNi}_5\}$ -Moleküle identifiziert. Dementsprechend lassen sich die Coliganden in Lösung substituieren, wenn konkurrierende Pyridinliganden vorhanden sind. Dies ist im Hinblick auf eine stabile Oberflächenadsorption von mehrkernigen Übergangsmetallkomplexen ungeeignet.

Um nichtdestotrotz das spezifische Koordinationsverhalten der Pyridinstickstoffatome zu den freien Koordinationsstellen der bivalenten Ringmetallionen der 15-MC-5-Metallakrone auszunutzen, wurden in dieser Arbeit zwei weitere Lösungsansätze gewählt.

Im ersten Fall sollte ein tridentater Coligand synthetisiert werden, der durch den stabilisierenden Chelateffekt die strukturelle Intaktheit des gelösten und funktionalisierten Systems gewährleistet. Hierzu wurde ein Ligand eingeführt, der einen intramolekularen Bindungsabstand von $4,6 \text{ \AA}$ zu einem benachbarten Stickstoffatom besitzt.^[153] Der Bindungsabstand spiegelt dabei den in der Metallakrone vorliegenden Abstand zu den benachbarten bivalenten Ringmetallionen wider (vgl. **Abbildung 73**).

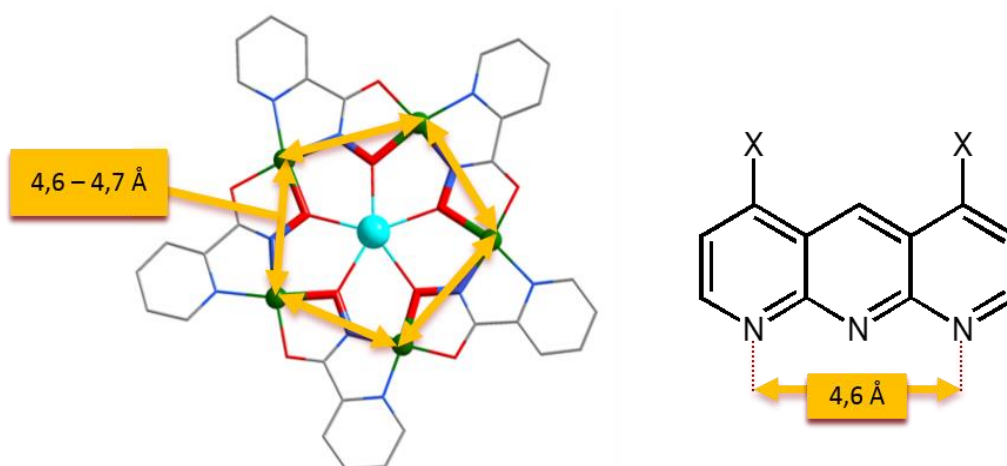


Abbildung 73: (links) Bindungslängenabstände zwischen den Nickel(II)-Ringmetallionen (grün) der $\{\text{LnNi}_5\}$ -Metallakrone mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$; (rechts) tridentater Ligand mit einem geeigneten Stickstoff-Stickstoff-Abstand von $4,6 \text{ \AA}$ für die Koordination an den freien Koordinationsstellen der Nickel(II)-Ionen.

In **Abbildung 74** ist der vorgeschlagene Syntheseweg des tridentaten Liganden (IV) illustriert, wobei dieser über eine nukleophile Substitution an einem vinylogenen System und dem nachfolgenden Ringschluss sowie der Decarboxylierung unter Abspaltung mehrerer Ethanolmoleküle isoliert werden sollte.

Die Verbindung I konnte in größeren Ausbeuten erhalten werden. Doch lässt sich die Ringschlussreaktion zu der Verbindung II trotz zahlreicher Modifikationen der Reaktionsbedingungen und Zeit nicht reproduzieren. Es werden laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie lediglich das Edukt oder die Lösungsmittelbestandteile isoliert. Die nachfolgende basische Verseifung und die Decarboxylierung konnten demzufolge nicht durchgeführt werden.

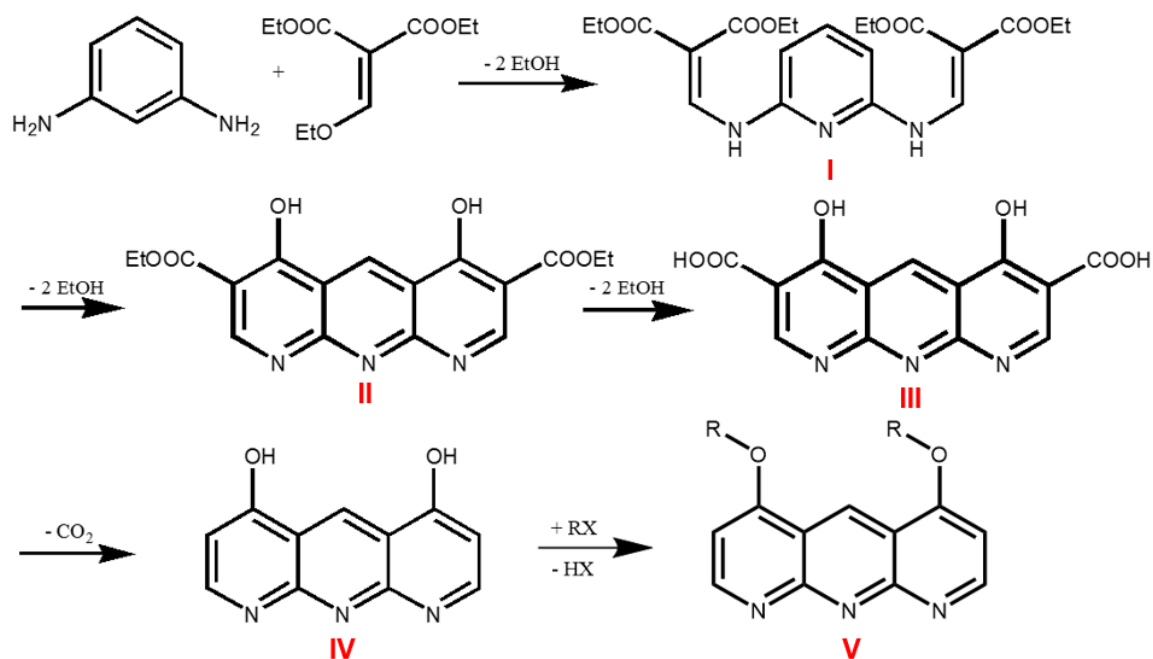


Abbildung 74: Syntheseweg zur Herstellung des tridentaten Liganden **IV**; über eine nukleophile Substitution an ein vinyloges System wird unter Abspaltung von Ethanol der Ligand **I** gebildet; der anschließende nukleophile Angriff an das Carbonyl des Ester führt unter Abspaltung von Ethanol zu einem Ringschluss (**II**); über eine basische Verseifung (**III**) und der folgenden Decarboxylierung kann der tridentate Ligand (**IV**) hergestellt werden; über eine Williamson Ethersynthese können beide phenolischen Sauerstoffe beliebig funktionalisiert werden (**V**).

Nichtdestotrotz wurde das isolierte Molekül **I** mit der unfunktionalisierten Metallakrone versetzt, um damit eine Koordination an den freien Koordinationsstellen mit dem mehrzähligen Liganden zu realisieren. Jedoch führten diese vereinzelt Versuche der Funktionalisierung mit dem mehrzähligen Liganden **I** zu keiner Kristallisation einer funktionalisierten Metallakronen, weswegen andere multidentate Liganden eingeführt werden müssen. An den Positionen der nukleophilen Stickstoffatome liegen Protonen gebunden vor, die die Koordination an der unfunktionalisierte Metallakrone erschweren könnten.

Die multidentaten Liganden sollten im Allgemeinen geeignete Löslichkeiten in polaren Lösungsmitteln besitzen. Vermutlich besitzen ausgedehnte Aromatensysteme wie der vorgeschlagene Ligand **IV** schlechte Löslichkeitseigenschaften. Dies kann durch die generelle Ausbildung von intermolekularen π - π -Wechselwirkungen der Aromatensysteme begründet werden.^[149] Folglich würde sich der ausgedehnte Aromat nicht in polaren Lösungsmitteln, wie Methanol, lösen lassen. Um jedoch die Funktionalisierung der Metallakrone zu realisieren sind relativ polare Lösungsmittel zu verwenden, damit die kationische Metallakrone samt des Coliganden in Lösung überführt werden kann.

Im zweiten Ansatz soll die unfunktionalisierte {LnNi₅}-Metallakrone (mit Ln³⁺ = Sm³⁺ und Dy³⁺) auf eine vorfunktionalisierte Oberfläche aufgebracht werden. Hierzu wird 4-Vinylpyridin auf eine Siliziumoberfläche mittels der Hydrosilylierung (vgl. **Abbildung 8**) chemisorbiert. Die nach außen ragenden Stickstoffe des oberflächengebundenen 4-Vinylpyridins können als

Ankerstellen für die freien Nickel(II)-Koordinationsstellen der unfunktionalisierten Metallakronen ausgenutzt werden (vgl. **Abbildung 75**).

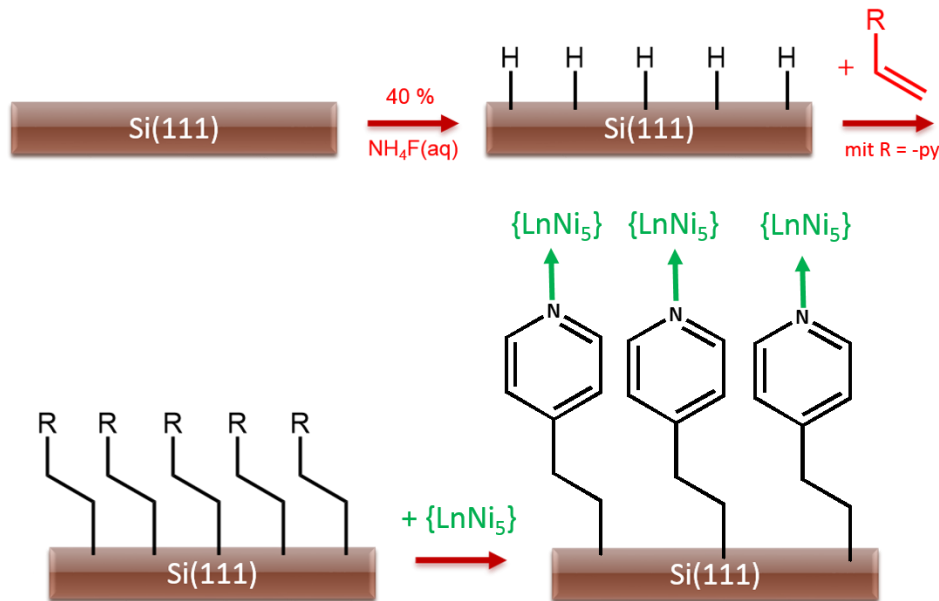


Abbildung 75: Schematische Darstellung der Chemisorption der unfunktionalisierten $\{\text{LnNi}_5\}$ -Metallakronen (mit $\text{Ln}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$ und Dy^{3+}) auf einer mit 4-Vinylpyridin ($\text{R} = -\text{py}$) vorfunktionalisierten Si(111)-Oberfläche; die Si(111)-Oberfläche wurde mittels Hydrosilylierung (Vorbehandlung der Si(111)-Oberfläche mit 40 Gew% NH_4F) Pyridinfunktionalisiert.

Um die tatsächlich vorliegende Chemisorption der unfunktionalisierten Metallakronen bestätigen zu können, muss die Physisorption dieser Metallakronen auf dem Siliziumsubstrat untersucht werden. Anschließend werden die physisorbierten und eventuell chemisorbierten Metallakronen per AFM-, XPS- und XAS-Messung quantifiziert. Damit soll die Effizienz der verschiedenen Auftragungsmethoden verglichen werden.

In den **Abbildungen 76** und **77** sind die physisorbierten $\{\text{SmNi}_5\}$ -Präkursoren dargestellt.

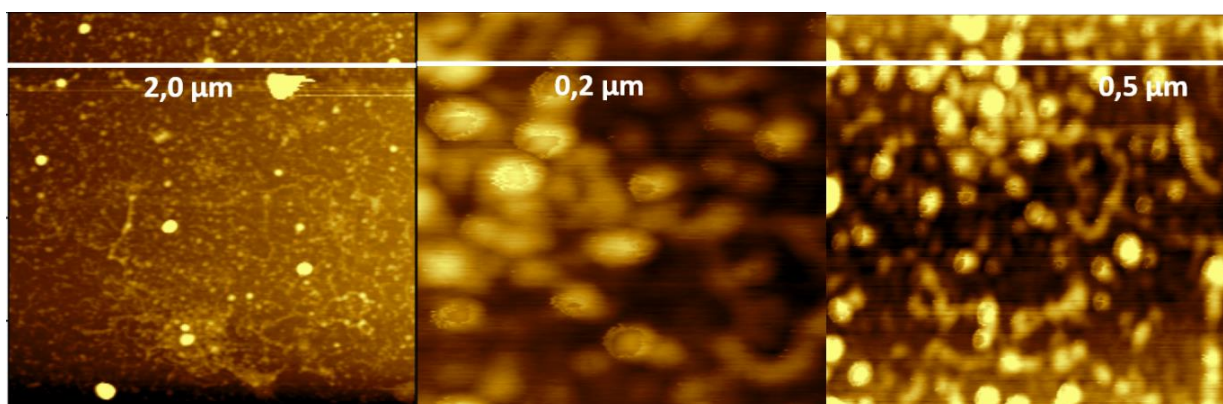


Abbildung 76: AFM „tapping“ Modus des $\{\text{SmNi}_5\}$ -Präkursor auf einem Si(100)-Substrat; die Oberfläche wurde in eine ethanolische Lösung der unfunktionalisierten Metallakrone ($c_{\text{SmNi}_5} = 0,6 \text{ mM}$) getaucht, an Luft getrocknet und unter Atmosphärendruck vermessen.

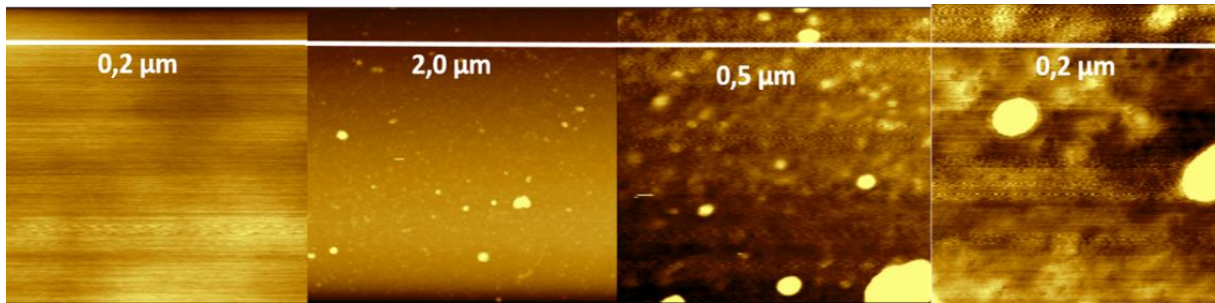


Abbildung 77: AFM „tapping“ Modus des $\{SmNi_5\}$ -Präkursor auf einem Si(100)-Substrat; die Oberfläche wurde in eine ethanolische Lösung der unfunktionalisierten Metallakrone ($c_{SmNi_5} = 0,6 \mu M$) getaucht, an Luft getrocknet und unter Atmosphärendruck vermessen.

Hierzu wurde der $\{SmNi_5\}$ -Präkursor in Ethanol gelöst und anschließend die Si(100)-Oberfläche in die Reaktionslösung bei zwei verschiedenen Konzentrationen überführt. Nach einer dreitägigen Lagerung des Substrats in der Reaktionslösung wurde das präparierte Si(100) an Luft getrocknet und mittels AFM, XAS und XPS charakterisiert. Per AFM ist eine Konzentrationsabhängigkeit der beiden Substrate an Hand des Bedeckungsgrades zu sehen. Jedoch lässt sich keine Vorzugsorientierung der $\{SmNi_5\}$ -Präkursoren bestimmen, da sich die Adsorbate als Konglomerate auf der Siliziumoberfläche anordnen. Die sphärische Anordnung der Konglomerate wird dabei durch das Ausfallen der gelösten Moleküle auf der Oberfläche unter kontinuierlichem Verdampfen des Ethanols begründet (vgl. „breath-figures“ Methode, Kap II.). Weiterhin wurden die physisorbierten $\{SmNi_5\}$ -Metallakronen über die XAS-Messung unter Verwendung der Synchrotronstrahlung der Elektronenspeicherringanlage BESSY^[136] untersucht. In **Abbildung 78** ist das Absorptionsverhalten der physisorbierten Moleküle im Energiebereich der Nickel(II)-Kante (870 eV ($2p_{1/2}$); 853 eV ($2p_{3/2}$))^[129] bzw. der Samarium(III)-Kante (1108 eV ($3d_{3/2}$); 1083 eV ($3d_{5/2}$))^[129] dargestellt.

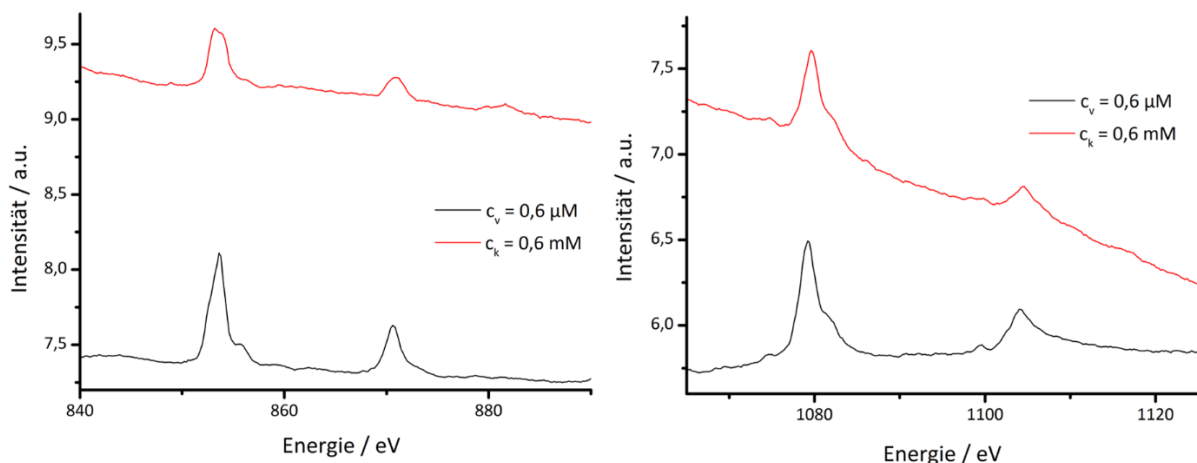


Abbildung 78: XAS-Spektren des auf einem Siliziumsubstrat physisorbierten $\{SmNi_5\}$ -Präkursors bei zwei verschiedenen Konzentrationen im Energiebereiche der (links) Nickel(II)-Kante und der (rechts) Samarium(III)-Kante.

Auch hier sind die Konzentrationseffekte der unterschiedlich präparierten Substrate detektierbar. Jedoch sind die Signal-zu-Rausch Verhältnisse der Siliziumoberflächen, die mit

einer konzentrierten Metallakronen-Lösung behandelt wurden, nicht optimal. Aufgrund der erhöhten Untergrundstrahlung lassen sich die elementspezifischen Absorptionsübergänge kaum hervorheben. Nichtsdestotrotz wird sichtbar, dass trotz einer 10^3 fachen Erhöhung der Konzentration, nur eine geringfügige Steigerung der Intensitäten beobachtet wird. Folglich verbleibt ein Großteil der gelösten Metallakronen durch die Physisorption nicht auf der Oberfläche, da nur ein kleiner Anteil der Moleküle auf dem Siliziumsubstrat detektiert wird. Um die physisorbierten $\{SmNi_5\}$ -Moleküle zusätzlich quantifizieren zu können, wurden die XPS-Messungen der präparierten Siliziumoberfläche im Energiebereich der Samarium(III)- bzw. der Nickel(II)-Kante untersucht und in **Abbildung 79** illustriert.

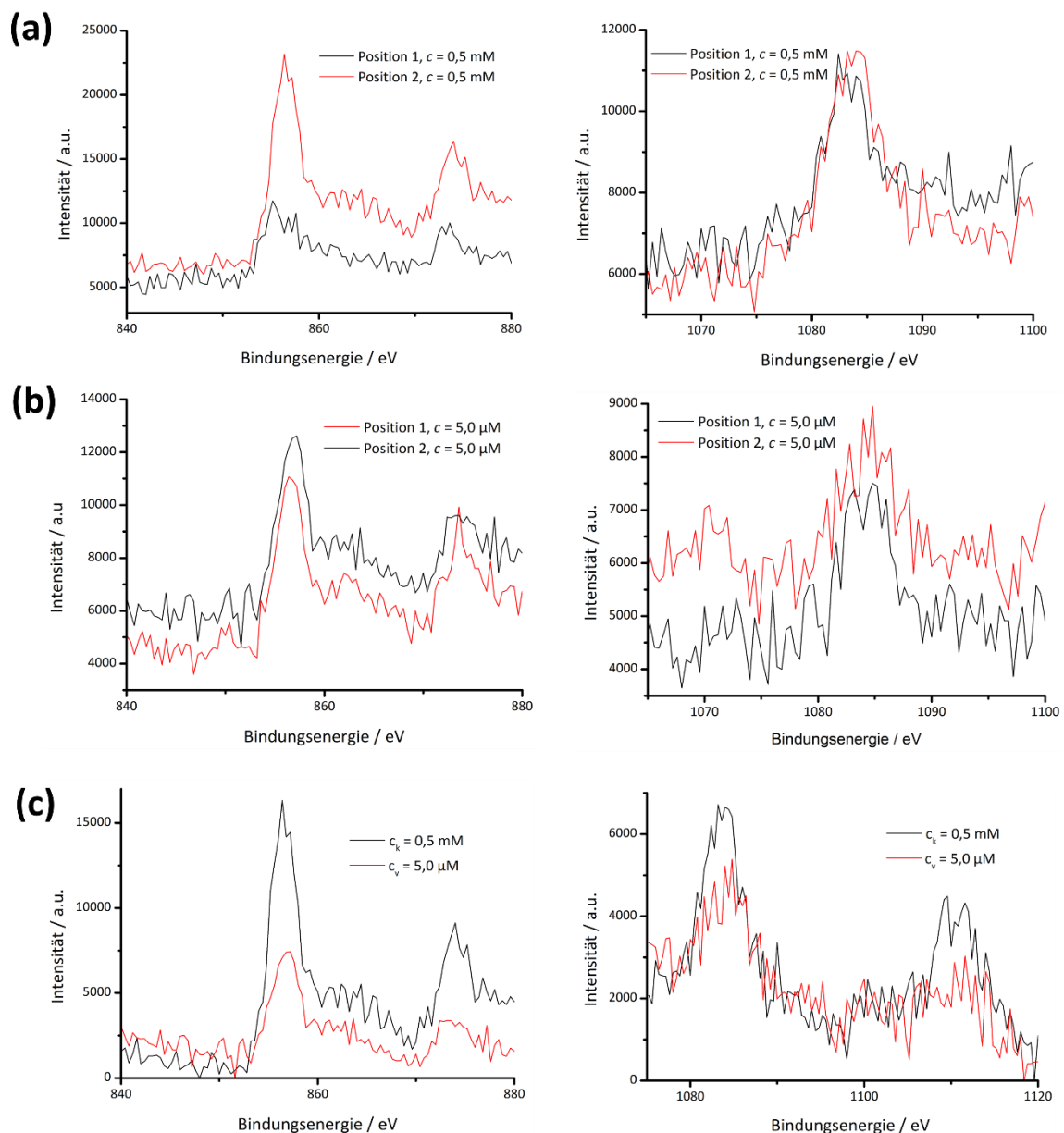


Abbildung 79: XPS-Spektren des auf einer Siliziumoberfläche physisorbierten $\{SmNi_5\}$ -Präkursors an verschiedenen Positionen für (a) $c_k = 0,5 \text{ mM}$ und (b) $c_v = 5,0 \text{ µM}$ im Energiebereich der Nickel(II)-Kante (870 eV ($2p_{1/2}$); 853 eV ($2p_{3/2}$))^[129] (links) und der Samarium(III)-Kante (1108 eV ($3d_{3/2}$); 1083 eV ($3d_{5/2}$))^[129] (rechts); (c) Vergleich der XPS-Spektren der mit verschiedenen Konzentrationen präparierten Siliziumoberflächen; Untergrundkorrekturen nach S. Tougaard.^[132-133]

Zur Untersuchung der Homogenität der Oberfläche wurde die Probe zudem an verschiedenen Positionen bestrahlt. Auch in diesem Fall wurden die XPS-Spektren vom unspezifischen Untergrund nach der Methode von S. Tougaard korrigiert (vgl. Kap. **IV.2.**).^[132-133]

Der Durchmesser des Röntgenstrahls einer XPS-Röntgenquelle des verwendeten Geräts nimmt Werte von mindestens 30 µm bis maximal 800 µm bei einer durchschnittlich benutzten Substratfläche von 0,5 bis 1,0 cm² an. Dabei können in einigen Fällen Intensitätsunterschiede ermittelt werden, die die Inhomogenität der physisorbierten Metallakronen wiedergibt und die Resultate der AFM-Messung bestätigt.

Ferner sind auch in diesem Fall nur geringe Konzentrationsunterschiede zu verzeichnen, obwohl die unterschiedlich angesetzten Lösungen der {SmNi₅}-Metallakronen hohe Konzentrationsänderungen untereinander besitzen. Im Grunde lässt sich dieses Verhalten durch das unkontrollierbare Adsorptionsverhalten der Physisorption erklären. Nicht alle gelösten Metallakronen werden erfolgreich auf der Oberfläche adsorbiert, da die Moleküle keine erhöhte und spezifische Affinität zu dem Substrat aufweisen.

Darauf basierend wurde die unfunktionalisierte {LnNi₅}-Metallakrone (mit Ln³⁺ = Sm³⁺, Dy³⁺) nach dem Schema der **Abbildung 75** auf eine vorfunktionalisierte Oberfläche aufgetragen und untersucht. Hiermit soll eine stabilere Chemisorption der 15-MC-5-Metallakrone realisiert werden.

Im ersten Schritt wurde die Si(111)-Oberfläche mit einer 40 Gew% Lösung vorbehandelt und im Anschluss in Mesitylen gelöstes 4-Vinylpyridin ($c = 12,6$ mM) über die ungesättigte C=C-Doppelbindung in die Si-H-Bindung inseriert. Um nicht chemisorbiertes 4-Vinylpyridin von der Oberfläche zu entfernen, wurden diese präparierten Substrate per Ultraschallbehandlung und mehrfachem Spülvorgang mit reinen Mesitylen und MilliQ Wasser gereinigt. Danach wurde die Pyridin-funktionalisierte Oberfläche in eine DMF/MilliQ-H₂O-Lösung (1:1) des {LnNi₅}-Präkursors ($c = 3,0$ mM) überführt und drei Tage lang bei Raumtemperatur unter Atmosphärendruck gelagert. Nach anschließendem Spülvorgang der Oberfläche mit DMF und MilliQ Wasser wurden die präparierten Si(111)-Oberflächen mittels AFM- und XPS-Messungen charakterisiert.

Um die erfolgreiche Chemisorption der {LnNi₅}-Präkursoren beweisen zu können, wurden diese auf einer reinen und unfunktionalisierten Si(111)-Oberfläche unter den gleichen Bedingungen adsorbiert und beide Auftragungsmethoden verglichen.

Durch Abwesenheit der chemisorbierten Pyridine sollte keine erhöhten Wechselwirkungen zwischen den freien Koordinationsstellen der Nickel(II)-Ringmetallionen und den Pyridinstickstoffen bestehen. Folglich würden alle physisorbierten Metallakronen durch den abschließenden Spülvorgang vollständig desorbieren. Auf der anderen Seite sollten die {LnNi₅}-Moleküle nach dem Spülvorgang auf Grund der Vorfunktionalisierung des Si(111)-Substrats mit 4-Vinylpyridin oberflächengebunden bleiben. In **Abbildung 80** bzw. **81** sind sämtliche AFM-Messungen der physisorbierten bzw. der prinzipiell chemisorbierten {LnNi₅}-Präkursoren (mit Ln = Sm, Dy) dargestellt.

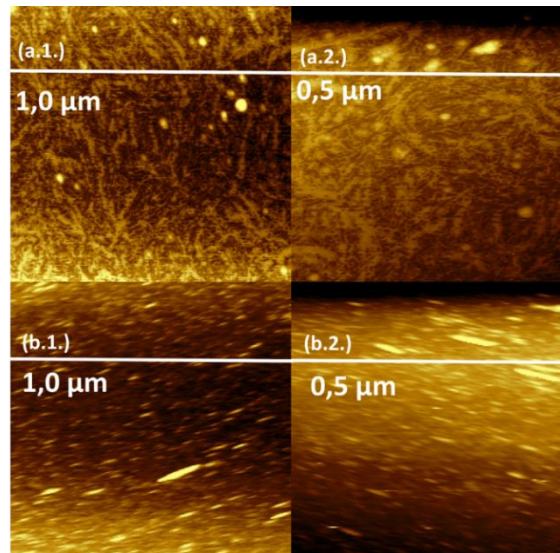


Abbildung 80: (a.1.) AFM-Messung der physisorbierten {SmNi₅}-Präkursoren ($c = 3,0$ mM) auf einer unfunktionalisierten Si(111)-Oberfläche; (a.2.) vergrößerter Ausschnitt von (a.1.); (b.1.) AFM-Messung der physisorbierten {DyNi₅}-Präkursoren ($c = 3,0$ mM) auf einer unfunktionalisierten Si(111)-Oberfläche; (b.2.) vergrößerter Ausschnitt von (b.1.); die Oberflächen wurden in eine DMF/MilliQ-Lösung der gelösten Metallakronen (1:1 Mischung) überführt und mit beiden Lösungsmitteln gespült; die AFM-Messung wurde im „tapping“ Modus aufgenommen.

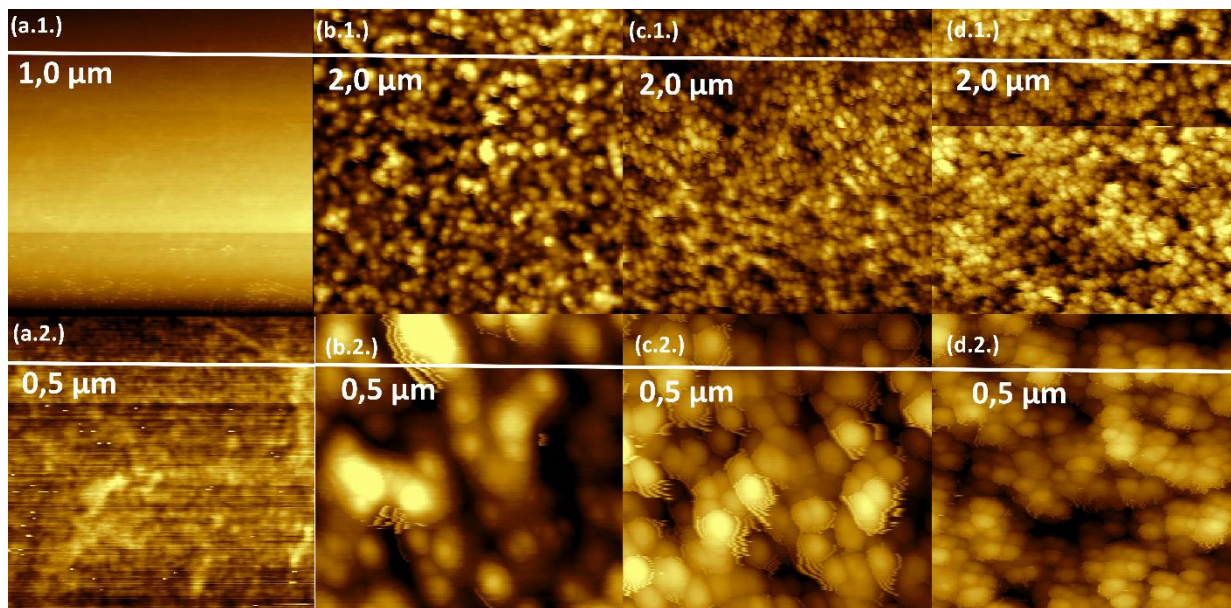


Abbildung 81: AFM-Messungen („tapping“ Modus) der unbehandelten und gereinigten Si(111)-Oberfläche (a.1.); (a.2.) vergrößerter Ausschnitt von (a.1.); (b.1.) Si(111)-Oberfläche mit 4-Vinylpyridin ($c = 12,6$ mM) hydrosilyliert; (b.2.) vergrößerter Ausschnitt von (b.1.); (c.1.) Si(111)-Oberfläche mit 4-Vinylpyridin ($c = 12,6$ mM) hydrosilyliert unter zusätzlicher Zugabe des gelösten {SmNi₅}-Präkursors ($c = 3,0$ mM); (c.2.) vergrößerter Ausschnitt von (c.1.); (d.1.) Si(111)-Oberfläche mit 4-Vinylpyridin ($c = 12,6$ mM) hydrosilyliert unter zusätzlicher Zugabe des gelösten {DyNi₅}-Präkursors ($c = 3,0$ mM); (d.2.) vergrößerter Ausschnitt von (d.1.).

Die auf dem Si(111)-Substrat physisorbierten Komplexe ordnen sich ähnlich zu den AFM-Aufnahmen der präparierten Si(100)-Oberflächen (vgl. **Abbildung 77**) als sphärisch angeordnete Systeme an, die aus Konglomerationen der Metallakronen herrühren. Die

Unterschiede zwischen beiden AFM-Messungen werden durch die intrinsisch vorgegebenen und unterschiedlichen Oberflächenebenenheiten der unbehandelten Si(100)- bzw. Si(111)-Substrate begründet.^[128] Wird die Si(111)-Oberfläche per Hydrosilylierung mit 4-Vinylpyridin vorfunktionalisiert, verändert sich die Oberflächenbeschaffenheit drastisch. Folglich ordnen sich die chemisorbierten 4-Vinylpyridine unter Aggregation auf der Oberfläche an, bedecken die Fläche des Substrats jedoch nicht gänzlich. In **Abbildung 81 (b-d)** sind die AFM-Resultate der mit 4-Vinylpyridin vorfunktionalisierten Si(111)-Substrate dargestellt und wurden im Falle der AFM-Messungen von (c) und (d) zusätzlich mit den unfunktionalisierten {SmNi₅}- bzw. {DyNi₅}- Metallakronen behandelt. Hierbei ist es nicht möglich einzelne Metallakronen neben den chemisorbierten 4-Vinylpyridinen zu identifizieren.

Aus diesem Grund wurden diese präparierten Si(111)-Substrate per XPS-Messung untersucht, um die adsorbierten Komplexe quantifizieren zu können. In **Abbildung 82** sind die XPS-Messergebnisse der {LnNi₅}-Metallakronen dargestellt, die auf eine 4-Vinylpyridin vorfunktionalisierte bzw. eine unfunktionalisierte Si(111)-Oberfläche adsorbiert wurden.

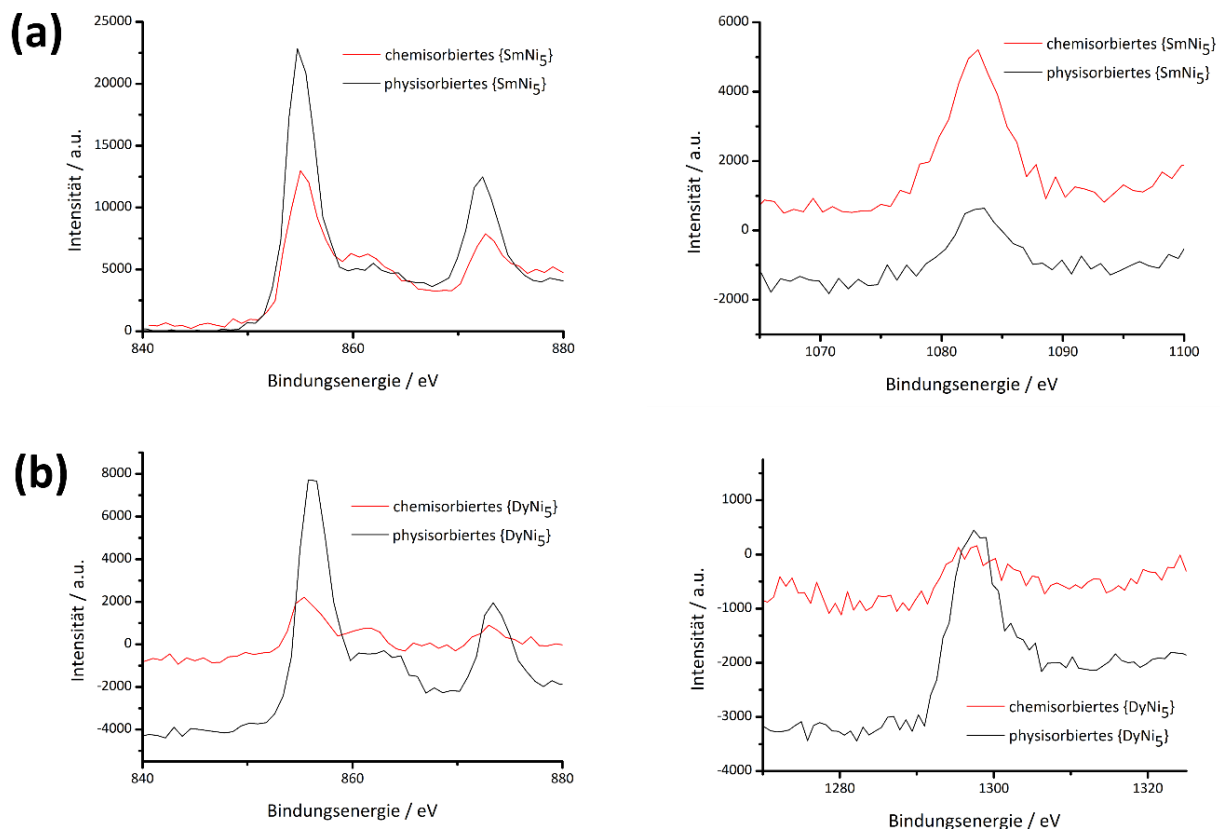


Abbildung 82: (a) XPS-Resultate für die chemisorbierten bzw. physisorbierten {SmNi₅}-Metallakronen im Energiebereich der Nickel(II)- (870 eV (2p_{1/2}); 853 eV (2p_{3/2})^[129], links) und Samarium(III)-Kante (1083 eV (3d_{5/2})^[129], rechts); (b) XPS-Resultate für die chemisorbierten bzw. physisorbierten {DyNi₅}-Metallakronen im Energiebereich der Nickel(II)- (links) und Dysprosium(III)-Kante (1296 eV (3d_{5/2})^[129], rechts).

Um die Adsorption der Metallakronen beweisen zu können, wurden ferner die mit den Metallakronen behandelten unfunktionalisierten Si(111)-Substrate per XPS-Messung im Bereich der charakteristischen Bindungsenergien für kernnahe Elektronen der Nickel(II)-

(870 eV ($2p_{1/2}$); 853 eV ($2p_{3/2}$), Samarium(III)-(1108 eV ($3d_{3/2}$); 1083 eV ($3d_{5/2}$)) und Dysprosium(III)-Ionen (1333 eV ($3d_{3/2}$); 1296 eV ($3d_{5/2}$)) untersucht.^[129] In **Abbildung 83** sind zudem die XPS-Messungen bei Abwesenheit der 3d- bzw. 4f-Metallionen dargestellt und spiegeln die unspezifischen Verläufe des Untergrunds wider.

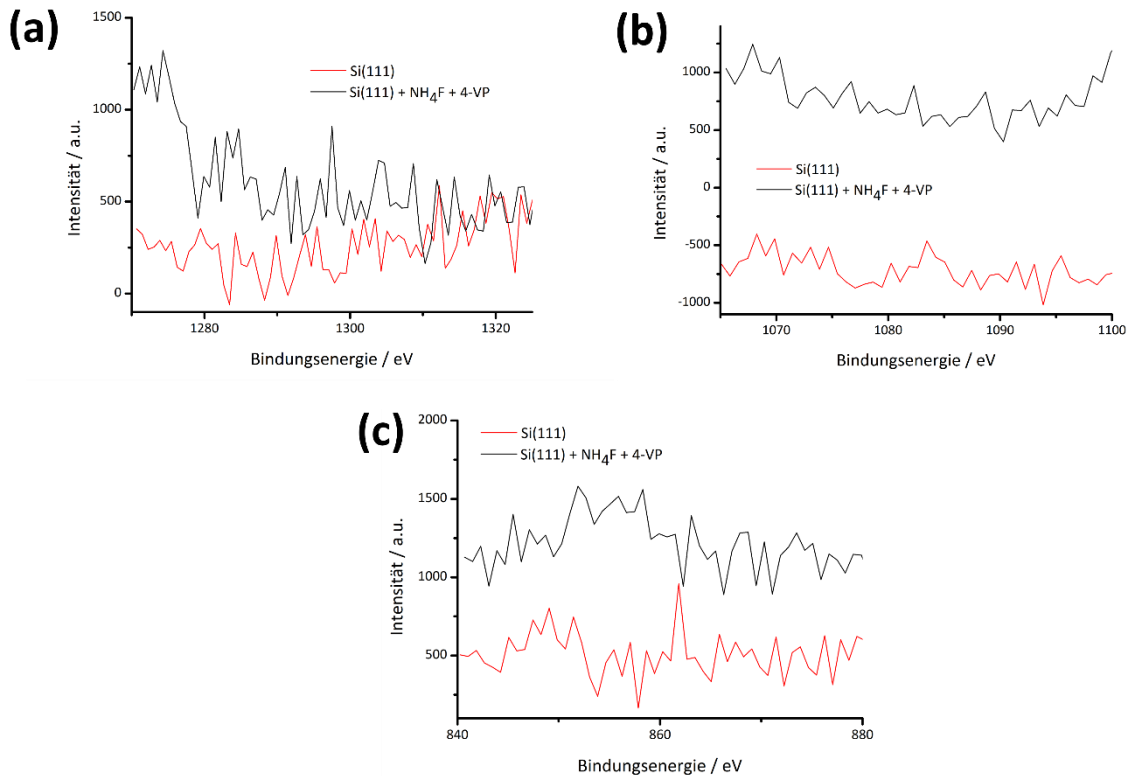


Abbildung 83: Der Energiebereich der (a) Dysprosium(III)-, (b) der Samarium(III)- und (c) der Nickel(II)-Kante für die unbehandelte Si(111)-Oberfläche (rote Linie) bzw. für das mit NH_4F vorbehandelte und mit 4-Vinylphenol hydrosilylierte Si(111)-Substrat (schwarze Linie).

Die Resultate der XPS-Messungen zeigen keine klaren Tendenzen, wenn die Metallakronen auf einer vorfunktionalisierten oder auf einer unfunktionalisierten Si(111)-Oberfläche aufgetragen wurden. Entgegen der Erwartungen scheint die Konzentration der Metallakronen laut XPS-Messung in einigen Fällen sogar höher auszufallen, wenn die Adsorbate lediglich auf das unfunktionalisierte Substrat adsorbiert wurden. Demzufolge werden die Metallakronen durch die 4-Vinylpyridin funktionalisierte Oberfläche nicht oder nur partiell gebunden, weswegen ein Großteil der Moleküle durch den nachfolgenden Spülvorgang desorbiert.

Um detailliertere Aussagen zu treffen sind allerdings mehr Adsorptionsuntersuchungen der $\{\text{LnNi}_5\}$ -Präkursoren an den 4-Vinylpyridin vorfunktionalisierten Oberflächen durchzuführen. Die essentiell zu untersuchenden Faktoren sind die Behandlungszeit, die Konzentration und das Lösungsmittel der gelösten Moleküle mit der vorfunktionalisierten Oberfläche, da diese den Chemisorptionsprozess entscheidend beeinflussen.

Das ineffiziente Adsorptionsverhalten der Metallakronen auf der vorfunktionalisierten Oberfläche kann unter anderem durch die sterischen Einflüsse der Nitrat-Ionen erklärt werden. Da die Nitrate an das zentrale Lanthanoid(III)-Ion der Metallakrone koordinieren, sind

sterische Einflüsse zwischen dem Nitrat-Ion und den chemisorbierten 4-Vinylpyridinen zu berücksichtigen. Das heißt die geringe Oberflächenkonzentration der adsorbierten Metallakronen lässt sich zum einen durch den sterischen Platzmangel zwischen den koordinierten Nitrat-Gegenionen und den chemisorbierten 4-Vinylpyridinen begründen. Zum anderen liegt eine repulsive Wechselwirkung zwischen den Pyridinstickstoffen und den Sauerstoffatomen des Nitrat-Ions vor. Diese können die Annäherung der unfunktionalisierten Metallakrone an das Substrat erschweren oder vollständig unterbinden, was die ineffiziente Chemisorption der adsorbierten Metallakronen auf der vorfunktionalisierten Oberfläche nach erfolgtem Spülvorgang erklärt.

V.2. Zusammenfassung und Ausblick der funktionalisierten Metallakronen

Die mit Pyridin und Pyridin-Derivaten funktionalisierte lanthanoid(III)haltige 15-MC-5-Metallakrone eignet sich grundsätzlich als mehrkernige Komplexverbindung für eine einheitlich orientierte Adsorption. Die Pyridine ordnen sich durch Koordination an den bivalenten Ringmetallionen der Metallakrone orthogonal zur Metallakronen-Ebene an. Die para-Position des Pyridinstickstoff kann in diesem Komplexsystem für den Einbau diverser funktioneller Gruppen ausgenutzt werden. Diese funktionellen Gruppen dienen als Ankerpositionen für einen gerichteten und definierten Adsorptionsprozess. In dieser Arbeit konnten die Metallakronen mit diversen Pyridinderivaten als Coliganden funktionalisiert und das magnetische Verhalten der 15-MC-5-Metallakrone durch Variation der darin koordinierenden trivalenten Lanthanoid(III)-Ionen verändert werden. So lässt sich das {DyNi₅}-vp Molekül, auf Grund der magnetischen Einzelionenanisotropie des Dysprosium(III)-Ions, als funktionalisierter Einzelmolekülmagnet, SMM, beschreiben. Dieser weist eine effektive Energiebarriere der Magnetisierungskehr von $U_{eff} = (7,64 \pm 0,40)$ K auf.

Da viele terbium(III)haltige Komplexe ein Einzelmolekülmagnetisches Verhalten aufweisen,^[150-152] sollte das noch nicht nachgewiesene und rein hypothetische „{TbNi₅}“-Molekül an Hand dessen magnetischer Eigenschaften und des Funktionalisierungsverhaltens gegenüber Pyridinen untersucht werden. Der Vergleich der Lanthanoid(III)-Ionenradien zeigt, dass sich das Terbium(III)-Ion (mit $r_{Tb^{3+}} = 118$ pm) im Größenbereich der Samarium(III)- (mit $r_{Sm^{3+}} = 121,9$ pm) bzw. der Dysprosium(III)-Ionen (mit $r_{Dy^{3+}} = 116,7$ pm) befindet, wenn diese mit einer Koordinationszahl von KZ = 8 gebunden vorliegen.^[139] Demnach sollte es laut Sterik auch möglich sein terbium(III)haltige 15-MC-5-Metallakronen zu isolieren, da die Terbium(III)-Ionen in die Kavität der 15-MC-5-Metallakrone passen würden.

Die ersten ESI-MS-Untersuchungen der funktionalisierten Metallakronen zeigten, dass die Derivate des Pyridin-Coliganden in Lösung nicht mehr an der Metallakrone koordiniert vorliegen. In Folge wurde ein diamagnetisches und strukturell vergleichbar funktionalisiertes {LaZn₅}-Molekül zur Löslichkeitsuntersuchung der koordinierten Pyridin-Coliganden mittels ¹H-DOSY-NMR herangezogen. Das diffusionsabhängige NMR-Experiment bestätigte die Ergebnisse der ESI-Massenspektrometrie, das die Labilität der Ringmetallion-Stickstoff-Bindungen in der Gasphase zeigt. Zudem konnte die Labilität der koordinierenden Pyridin-Coliganden in Lösung durch ein Rekristallisationsversuch mit gelösten konkurrierenden Pyridinderivaten bewiesen werden.

In dieser Arbeit wurden weitere verschiedene Ansätze gewählt, um die Stickstoffaffinität der unfunktionalisierten {LnNi₅}-Metallakrone (mit Ln³⁺ = Sm³⁺, Dy³⁺) für die definiert ausgerichtete Oberflächenadsorption auszunutzen.

Im ersten Ansatz wurde die Synthese eines tridentaten Ligandes versucht, der einen geeigneten Abstand der äußeren Pyridinstickstoffe von 4,6 Å laut vereinzelter Vergleichsverbindungen^[153] besitzt und zu zwei freien Koordinationsstellen der Ringmetallionen gleichzeitig koordinieren könnte. Der intramolekulare Nickel(II)-Nickel(II)-

Abstand entspricht laut der röntgenkristallographischen Daten einem Abstand von 4,6 Å. Über die mehrfache Koordination sollten die Bindungen des Coliganden in Lösung stabilisiert und der Adsorptionsprozess der funktionalisierten Metallakronen realisiert werden. Jedoch konnte das in dieser Arbeit vorgeschlagene Ligandensystem nicht isoliert und auch dessen Vorstufe für die Funktionalisierung an dem {LnNi₅}-Präkursor nicht koordiniert werden. Folglich müssen andere Liganden eingeführt werden, die ebenfalls mehrere nukleophile Stickstoffatome in einem geeigneten intramolekularen Abstand von ca. 4,6 Å besitzen. Diese Liganden sollten in polaren Lösungsmittel wie Ethanol oder Methanol löslich sein, um eine Koordination der Liganden an der 15-MC-5-Metallakrone zu ermöglichen. In **Abbildung 84** sind zwei vorgeschlagene Liganden dargestellt, die die Eigenschaft für die Stabilisierung der funktionalisierten {LnNi₅}-Metallakronen erfüllen könnten.

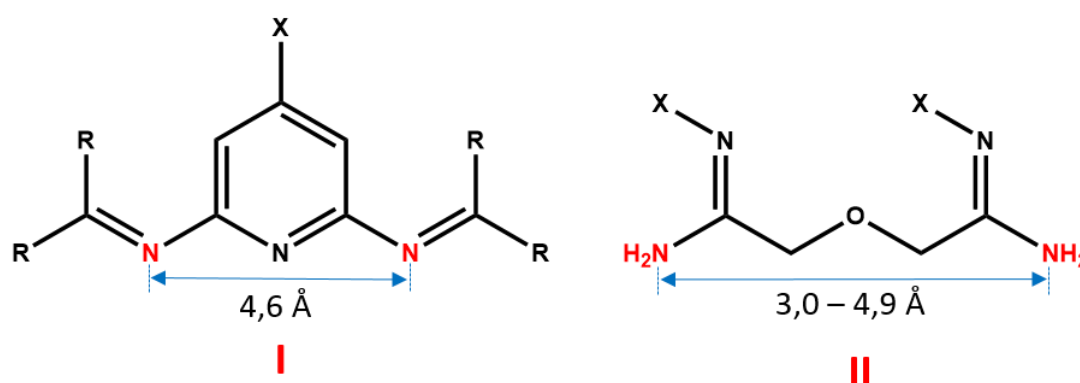


Abbildung 84: (links) Ligandensystem I weist einen idealen Stickstoff-Stickstoff Abstand (rot) von 4,6 Å auf und kann für die Funktionalisierung der {LnNi₅}-Metallakronen verwendet werden, der Rest *R* sollte sterisch wenig anspruchsvoll sein;^[154] (rechts) Ligandensystem II besitzt, je nach Konformation des Moleküls, einen intramolekulare N-N-Abstände (rot) von 3,0 Å^[155] bis 4,9 Å^[156]; *X* markiert die zu variierende Position, um beide Liganden für die spezifische Oberflächenadsorption zu funktionalisieren.

Im Ligandensystem I sollten die organischen Reste *R* keinen hohen sterischen Anspruch besitzen, da hierdurch eine erfolgreiche Koordination an der Metallakrone erschwert wird. Im Falle des Ligandensystems II kann vor allem die hohe Flexibilität des Moleküls ausgenutzt werden, um die stabilere Funktionalisierung der Metallakronen zu realisieren. Jedoch könnten auch hier die an den Aminen gebundenen Protonen die Koordination zu den Nickel(II)-Koordinationsstellen stören oder die gebildete Ni-N-Bindung labilisieren.

Der zweite Lösungsansatz beschäftigte sich mit der spezifischen Adsorption zwischen den Metallakronen der unfunktionalisierten {LnNi₅}-Präkursoren und einer mit 4-Vinylpyridin vorfunktionalisierten Oberfläche. Die Vorfunktionalisierung der Si(111)-Oberfläche konnte durch die NH₄F-Vorbehandlung der Si(111)-Oberfläche und der Hydrosilylierung mit 4-Vinylpyridin erreicht werden. Jedoch zeigten die Resultate der XPS-Messungen, dass keine erhöhten Konzentrationen der adsorbierten Metallakronen durch die Vorfunktionalisierung des Substrats erzielt werden. Dementsprechend ist entgegen der Erwartungen kein bevorzugtes Adsorptionsverhalten der unfunktionalisierten Metallakronen auf dem Pyridin-vorfunktionalisierten Substrat zu verzeichnen.

Um detaillierter Aussagen treffen zu können sind weitere Untersuchungen, wie Variation der Behandlungszeit, der Konzentration oder des Lösungsmittels der gelösten Moleküle mit der vorfunktionalisierten Oberfläche nötig. Ferner sollte die Effizienz der Adsorption der Metallakronen mittels der HF/Si(100)-Hydrosilylierungsmethode (vgl. **Abbildung 8**) analysiert werden.

Die labile Verankerung der unfunktionalisierten Metallakronen auf der 4-Vinylpyridin vorfunktionalisierten Oberfläche könnte mit dem sterischen Anspruch des am Lanthanoid(III)-Ion koordinierten Nitrat-Ions zusammenhängen. Dieser kann die Ausbildung der Stickstoff-Nickel(II)-Koordinationsbindung auf Grund sterischer und repulsiver Wechselwirkungen negativ beeinflussen und damit eine langzeitstabile Oberflächenadsorption der $\{LnNi_5\}$ -Moleküle verhindern.

Damit das Adsorptionsverhalten dieser Metallakrone verbessert wird, sollte das koordinierende Anion gegen ein sterisch weniger anspruchsvolles Anion substituiert werden. In **Abbildung 85** ist zu sehen, dass das Pyridin-funktionalisierte $\{SmNi_5\}$ -System bereits mit Chloriden als Gegenionen kristallisiert wurde.

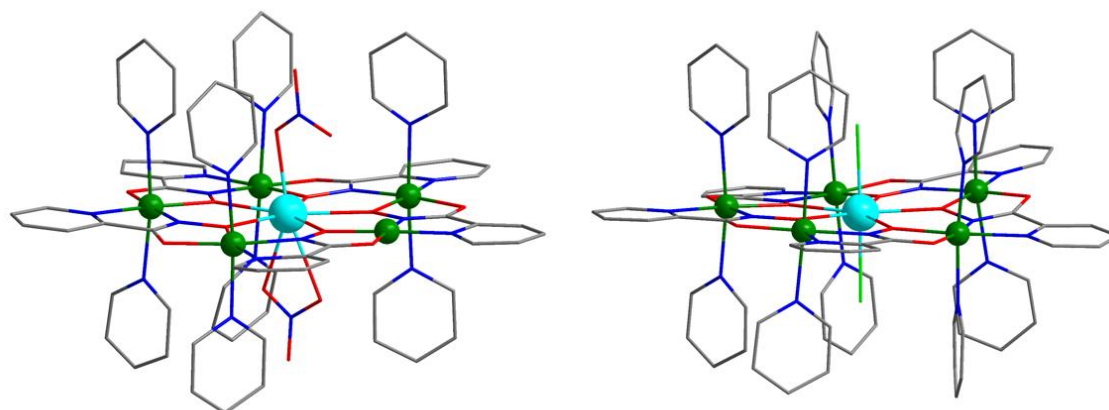


Abbildung 85: (links) $[SmNi_5(picha)_5(py)_5](NO_3)_3$; (rechts) $[SmNi_5(picha)_5(py)_5](Cl)_3$; die Fehlordnungen der Pyridine sowie die Darstellung der Wasserstoffatome wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt; Sm^{3+} : türkis, Ni^{2+} : grün, N: blau, O: rot, C: grau, Cl: hellgrün.

Die Chloride haben einen geringeren Platzanspruch als das Nitrat, was auch an Hand der vergrößerten Anzahl an den vorliegenden koordinierten Pyridin-Coliganden im Falle des $[SmNi_5(picha)_5(py)_5](Cl)_3$ zu sehen ist. Die chloridhaltigen und funktionalisierten Metallakronen konnten hingegen noch nicht gezielt synthetisiert werden, weswegen hier auch mehrere Versuche unternommen werden müssen.

Weiterhin ist es wichtig die bereits präparierten Substrate mittels STM/CITS bzw. XMCD-Messungen zu charakterisieren. Mittels STM/CITS kann die Anordnung einzelner Adsorbate aufgrund der exponentiellen Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms detaillierter abgebildet werden. Über die XMCD-Spektroskopie können die magnetischen Eigenschaften der adsorbierten $\{DyNi_5\}$ -Metallakronen interpretiert und mit dem SMM-Verhalten des $\{DyNi_5\}$ -Clusters in dessen Festkörperstruktur verglichen werden. Damit könnten unerwünschte

oberflächeninitiierte Reaktionen zwischen den Adsorbaten und dem Substrat ausgeschlossen werden.

Zuletzt wäre es vielversprechend die unfunktionalisierten Metallakronen auf einer vorfunktionalisierten Oberfläche aufzutragen, die als etabliertes System bereits ausführlicher untersucht wurde. Es handelt sich dabei um 4-Mercaptopyridine, die mittels Sublimation auf eine Gold-Oberfläche unter Ausbildung einer kovalenten Au-S-Bindung chemisorbiert wurden.^[157] Die nach außen ragenden Pyridinstickstoffe des chemisorbierten 4-Mercaptopyridins könnten analog zu dem in dieser Arbeit untersuchten 4-Vinylpyridin/Silizium-Oberflächensystem für die Auftragung der unfunktionalisierten Metallakronen genutzt werden.

VI. Apparativer Teil

VI.1. Lösungsmittel und Chemikalien

Alle hier verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden bei den Firmen Acros Organics, Sigma-Aldrich, TCI Europe, Fischer Scientific und Alfa Aesar bestellt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die positiv dotierten Siliziumoberflächen Si(111) und Si(100) wurden über die Firma Plano GmbH erworben.^[128] Hierbei wurde die Si(111)-Oberfläche als Siliziumwafer mit einer Schichtdicke von 475 μm bis 575 μm und einem elektrischen Widerstand von 1 Ω bis 30 Ω angeboten. Der Si(100)-Wafer besitzt eine Oberflächenrauigkeit von 2 \AA bis 3 \AA , eine Schichtdicke von 650 μm bis 700 μm und einen elektrischen Widerstand von 1 Ω bis 30 Ω . Sämtliche Siliziumoberflächen wurden vor der Hydrosilylierung mit Peroxomonoschwefelsäure behandelt und darauffolgend mehrfach im Ultraschallbad mit MilliQ Wasser (18,2 $\text{M}\Omega\text{-cm}$ Wasser) gereinigt.

Zur Synthese luftempfindlicher Verbindungen wurden diese unter einer Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der SCHLENK-Technik verarbeitet. Als Inertgas wurde das Argon 4.6 der Firma Westfalen AG verwendet.

VI.2. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Johannes Gutenberg-Universität Mainz am Institut für Organische Chemie durchgeführt. Hierzu wurden ungefähr 5 mg einer gereinigten, getrockneten und homogenisierten Probe an einem Heraeus Vario EL Elementaranalysator vermessen und die Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- sowie die Schwefelanteile der untersuchten Probe bestimmt.

VI.3. Infrarotspektroskopie

Die Messungen der Infrarotspektren erfolgten bei Raumtemperatur unter Standardbedingungen mittels eines JASCO FT/IR-4200 Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers im Wellenzahlbereich von 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} .^[158] Zur Probenpräparation und für die optische Verdünnung wurden geringe Mengen des Probenmaterials mit ca. 5 mg wasserfreiem Kaliumbromid homogenisiert und das erhaltene Gemisch mit etwa 10 t Druck zu einem Pressling verarbeitet. Die Hintergrundkorrektur und Bearbeitung der gemessenen IR-Spektren wurden mit Hilfe von JASCO Spectra Manager durchgeführt, ausgewertet und über Origin 7.5 grafisch dargestellt.

VI.4. Röntgenkristallstrukturanalyse

Für die Röntgenstrukturanalyse wurden einkristalline Proben von Frau Regine Jung-Pothmann und Herrn Dr. Dieter Schollmeyer an einem Bruker SMART Dreikreisdiffraktometer mit einem APEX II CCD Detektor und einem Oxford Stickstoff-Kühlsystem bei 100 K bzw. 173 K vermessen. Hierzu wurde als Röntgenquelle Mo-K α Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$ verwendet. Die Messdaten der Kristallstruktur wurden mit den Programmen SIR-97^[159] und SIR-2002^[160] (direkte Methoden) gelöst und deren Parameter mit dem Programm SHELXL-2014^[161] und Olex2^[164] verfeinert. Zur Darstellung der Kristallstrukturen wurden zudem die Programme Diamond 3.1^[162] und Mercury 3.0^[163] verwendet.

VI.5. Magnetische Messungen

Die magnetischen Daten wurden mit einem Quantum Design SQUID-Magnetometer MPMS XL aufgenommen.^[118] Die Proben wurden homogenisiert und in eine Gelatine kapsel überführt. Sämtliche Proben wurden bei einer magnetischen Flussdichte eines statischen Magnetfeldes von 0,1 T bzw. 1,0 T in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K aufgenommen. Um die molare Suszeptibilität der Probe zu bestimmen, wurde ferner der diamagnetische Einfluss der Probenhalterung von dem Anteil der Probe korrigiert. Zur Auswertung und Simulation dieser Messdaten wurden die Programme JulX 1.4.1.^[165] und CluMAG^[119] verwendet und mit Origin 7.5 grafisch dargestellt. Die ermittelten Kopplungskonstanten J und J' beziehen sich auf den in Formel (7) aufgestellten HEISENBERG-HAMILTON-Operator (vgl. Kap. IV.1.).

Zur Ermittlung der *in-phase* und der *out-of-phase* Suszeptibilitäten χ' und χ'' wurde die funktionalisierte {DyNi₅}-Metallakrone in Schliiffett fixiert und in einem oszillierenden Magnetfeld mit $H_{ac} = 3 \text{ Oe}$ gemessen. Das statische Magnetfeld wurde mit magnetischen Feldstärken von $H_{dc} = 0 \text{ Oe}$ bis 4000 Oe im Frequenzbereich von $\nu = 1 \text{ Hz}$ bis 1000 Hz hinzugeschaltet. Zur Korrektur des diamagnetischen Anteils musste der Massenanteil des in der Probe enthaltenen Schliiffetts berücksichtigt werden. Die Resultate der ac-Auswertung der gemessenen Daten wurden nach Formel (9) und (10) mit Hilfe von Origin 7.5 gefittet, um die effektive Energiebarriere U_{eff} zu ermitteln.

VI.6. ⁵⁷Fe-Mössbauer-Spektroskopie

Die Aufnahmen der ⁵⁷Fe-Mössbauer-Transmissionsspektren wurden von Herrn Dr. Vadim Ksenofontov und Herrn Sergii Shylin an einem Mössbauergerät bei 80 K durchgeführt. Die Temperatur wurde mittels eines Durchflusskryostats unter Heliumkühlung konstant gehalten. Als γ -Strahlungsquelle diente hier ein ⁵⁷Co(Rh)- γ -Emitter, der mit Geschwindigkeiten von 1 v_0 bzw. 3 v_0 , in Abhängigkeit der erwünschten Messauflösung, von der Probe weg bzw. auf diese

zu bewegt wurde. Das Mössbauergerät besitzt Aktivitäten von ca. 20 mCi und wurde über einen α -Eisenstandard kalibriert. Die anschließende Auswertung sowie das Fitten der Messdaten erfolgte mit Hilfe des Programms Recoil,^[166] wobei die grafische Darstellung der Messdaten mit Origin 7.5 erhalten wurde.

VI.7. Rasterkraftmikroskopie

Die Oberflächenaufnahmen der HOPG- und Siliziumsubstrate wurden per „tapping“ Modus an zwei verschiedenen AFM-Geräten im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Angelika Kühnle mit der Hilfe von Frau Stefanie Klassen durchgeführt. Zum einen wurde das Rasterkraftmikroskop Cypher Scanning Probe Microscope der Firma Asylum Research verwendet,^[167] das mit einem goldbeschichteten Arrow UHFAuD-Cantilever der Firma Nanoworld betrieben wurde.^[168] Zum anderen wurde das Rasterkraftmikroskop Bruker Multimode V^[169] mit einem goldbeschichteten PPP-NCHAuD-Cantilever^[170] für die Aufnahme der präparierten Oberflächen benutzt. Alle Oberflächen wurden an Luft getrocknet und unter Standardbedingungen und Atmosphärendruck vermessen. Die Messdaten wurden mit IGOR Pro 6 von WaveMetrics^[171] ausgewertet und mit Gwyddion 2.25^[172] grafisch dargestellt.

VI.8. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die Röntgenabsorptionsspektren der präparierten Oberflächen wurden durch Herrn Prof. Dr. Hans Joachim Elmers am BESSY II^[173] des Helmholtz-Zentrums Berlin für Materialien und Energie (HZB) vermessen. Der Speicherring besitzt einen Umfang von 240 m, ist aus 32 Umlenkmagneten, die die beschleunigten Elektronen als geladene Teilchen auf einer Kreisbahn halten und 50 Beamlines aufgebaut. Die emittierte Bremsstrahlung der beschleunigten Elektronen wird zur Bildung der Synchrotronstrahlung genutzt. Für die Untersuchung der adsorbierten Moleküle wurde der elementspezifische Absorptionsbereich der Eisen- (700 eV bis 750 eV), der Nickel- (840 eV bis 880 eV) und der Samarium-Ionen (1065 eV bis 1130 eV) untersucht und die Daten per Origin 7.5. grafisch dargestellt.

VI.9. Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Die XPS-Spektren der behandelten Substrate wurden in der Universitätsmedizin Mainz von der ASMA Forschungsgruppe (Angewandte Struktur- und Mikroanalytik) durch Herrn Hermann Götz vermessen. Die Röntgen-Photoelektronenspektren wurden an einem PHI 6500ci Spektrometer der Firma Physical Electronics durchgeführt.^[174] Das XPS-Spektrometer besteht aus zwei Röntgenröhren, die unterschiedliche Photoenergien aufweisen. Eine

Röntgenröhre ist mit einer Mg K_{α} Quelle (Photoenergie: 1253,6 eV bei 300 W Strahlungsleistung) ausgestattet, während die andere Röntgenröhre durch eine Al K_{α} -Strahlung (Photoenergie: 1486,6 eV bei 300 W Strahlungsleistung) betrieben wird. Zusätzlich besitzt das XPS-Spektrometer einen SCA-Analysator, der mit mehreren Microchannelplate-Detektoren versehen ist. Der laterale Auflösungsbereich der Elektronenoptik liegt bei mindestens 30 μm bis zu höchstens 800 μm . Zusätzlich muss beachtet werden, dass die XPS-Spektren unter einem Ultrahochvakuum (ca. 10^{-9} Torr) aufgenommen wurden. Sämtliche XPS-Spektren wurden über Origin 7.5. vom Untergrund nach der Methode von S. Tougaard korrigiert^[132-133] und ausgewertet.

VI.10. Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Für die Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren wurde ein Bruker DRX 400^[175] mit der Resonanzfrequenz von $\nu = 400,13$ MHz betrieben, wobei die Signale des verwendeten deuterierten Lösungsmittels und des Tetramethylsilans als Referenzmaterialien dienen. Im ^1H -DOSY-NMR Experiment wurde die funktionalisierte $\{\text{LaZn}_5\}$ -Metallakrone innerhalb einer Diffusionszeit von 300 ms mit einem Pulsgradient von 3 ms vermessen, um die diffusionsabhängig Relaxationszeiten des gelösten Moleküls zu bestimmen. Zur Datenanalyse und Auswertung der NMR-Spektren wurden TopSpin 1.3 und MestreNova^[176] benutzt.

VI.11. ESI-Massenspektrometrie

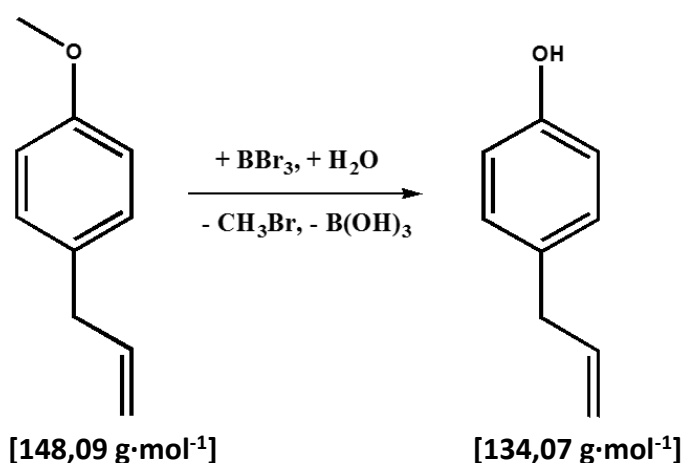
Die ESI-Massenspektren wurden auf einem Waters/MicroMass Q-ToF Ultima Spektrometer aufgenommen. Die Spektren wurden im positiven Messmodus mit einer LockSpray Quelle^[177] am Institut für Organische Chemie unter Leitung von Herrn Dr. Norbert Hanold gemessen. Zur Ionisation des Analyten wurde eine Gegenspannung von 2,9 kV zwischen der Kapillarspitze und einer Gegenelektrode angelegt. Die Auswertung der Massenspektren erfolgte über MassSpec2, einem Programm der Firma MasCom GmbH, und Origin 7.5.

VI. 12. Atomabsorptionsspektroskopie

Die heterometallischen *ferric wheels* wurden per Atomabsorptionsspektroskopie von Herrn Dr. Mihail Mondeshki an einem Perkin Elmer 5100ZL analysiert. Hierzu wurde die erforderliche Menge Analyt (ca. $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ bezogen auf die Massenkonzentration des heterometallischen Übergangmetallions) in einer Mischung aus Schwefelsäure und Salpetersäure aufgeschlossen und die tatsächliche Probenkonzentration der Chrom-, Cobalt-, Eisen- und Nickelionen per externer Kalibrierung ermittelt.

VII. Präparativer Teil

VII.1. Ligandensynthesen

4-Allylphenol (Chavicol) nach E. Pinard et al.^[124]

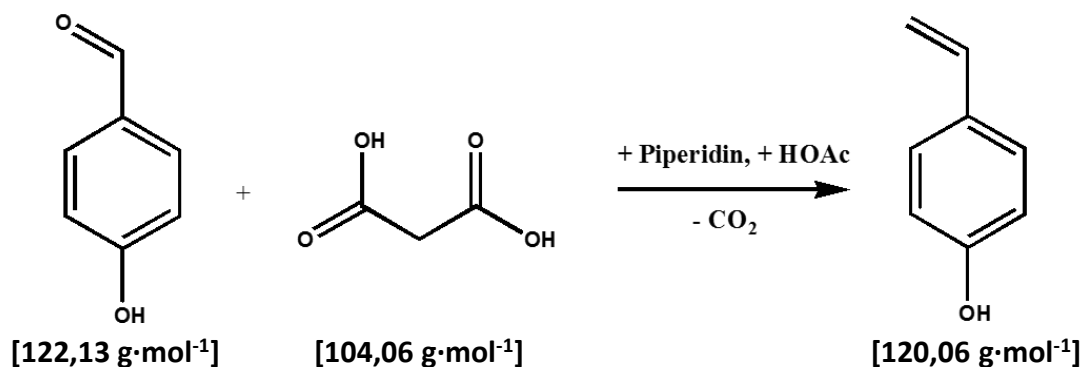
Reaktionsdurchführung:

4-Allylanisol (14,02 g, 94,67 mmol) wurde in 50 mL Dichlormethan gelöst, mit Hilfe einer Aceton/Trockeneis-Mischung auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und eine Lösung aus Bortribromid (25,05 g, 101,11 mmol), in 100 mL Dichlormethan gelöst, zugetropft.

Nach der vollständigen Zugabe wurde die Reaktionslösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 50 mL entionisiertes Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben und solange gerührt, bis die Reaktionslösung Raumtemperatur erreichte. Die wässrige Phase wurde mehrfach mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Unter vermindertem Druck wurde das Lösungsmittel entfernt und ein rotes Öl isoliert. Das Produkt wurde säulenchromatografisch aufgereinigt (Kieselgel; Ethylacetat/Cyclohexan (9:1), $R_f = 0,14$) und daraus das reine Produkt als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 7,59 g (56,7 mmol, 60 % bezogen auf 4-Allylanisol)

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$; δ / ppm = 7,06 (d, $J = 6\text{ Hz}$, Ar-H, 2H), 6,78 (d, $J = 6\text{ Hz}$, Ar-H, 2H), 5,95 (m, $-\text{CH}=\text{C}-$, 1H), 5,07 (m, $-\text{CH}_2-$, 2H), 3,33 (d, $J = 6\text{ Hz}$, $\text{C}=\text{CH}_2$, 2H). (vgl. **Abbildung 86**).

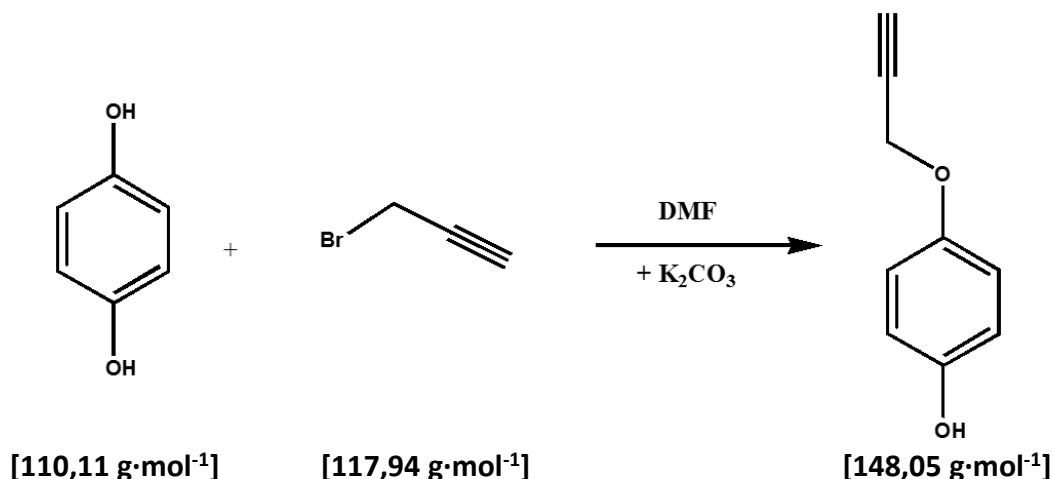
4-Vinylphenol nach D. Monti et al.^[178]**Reaktionsdurchführung:**

4-Hydroxybenzaldehyd (1,94 g, 15,88 mmol), Malonsäure (6,59 g, 63,33 mmol), Piperidin (6,30 g, 73,98 mmol) und Essigsäure (11,40 g, 189,84 mmol) wurden in die Labormikrowelle (50 W, 130 °C und einem Maximaldruck von 15 bar) überführt und 30 Minuten erhitzt. Durch die stetige Bildung des Kohlenstoffdioxids stieg der Reaktionsdruck an und überschritt den zulässigen Maximaldruck, weswegen das Reaktionsgefäß innerhalb der Reaktionsdauer mehrfach belüftet werden musste. Nach dem Heizprozess wurde die erhaltene rote Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, um die Gasentwicklung zu vervollständigen. Die Reaktionslösung wurde in 100 mL entionisiertem Wasser versetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die mehrphasige Lösung wurde mehrfach mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung und Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das hellbraune Öl wurde chromatografisch aufgereinigt (Kieselgel; Ethylacetat/Cyclohexan (1:6), $R_f = 0,40$), das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1,75 g (14,47 mmol, 40 % bezogen auf 4-Hydroxybenzaldehyd)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3354 s ν_{as} (O-H), 3086 w ν (=C-H), 2924 m, 2852 m, 1628 s ν_{as} (C=C), 1609 vs ν_{as} (C=C_{arom}), 1413 w δ_{s} (C-OH), 1252 s ν (C-OH), 1011 m ν_{as} (C-H_{arom}), 837 s δ (C-H_{arom}). (vgl. **Abbildung 87**).

¹H-NMR: 400 MHz, CDCl₃, 25 °C; δ (ppm) = 7,31 (d, $J = 8,6$ Hz, Ar-H, 2H), 6,79 (d, $J = 8,7$ Hz, Ar-H, 2H), 6,65 (dd, $J_1 = 17,6$ Hz, $J_2 = 10,9$ Hz, -CH=C-, 1H), 5,60 (d, $J = 17,6$ Hz, =CH, 1H), 5,12 (d, $J = 10,9$ Hz, =CH, 1H), 4,86 (s, -OH, 1H). (vgl. **Abbildung 88**).

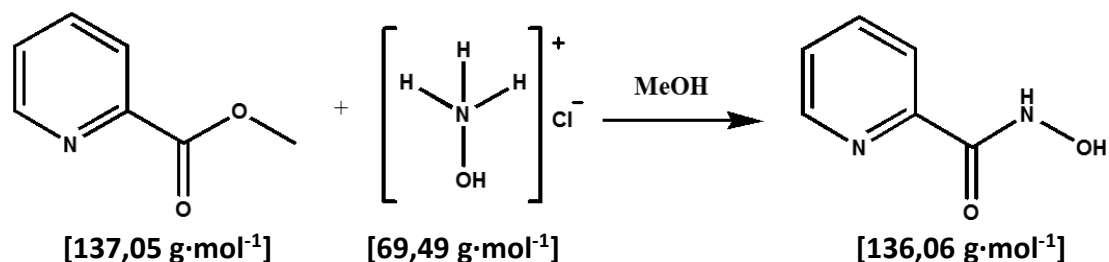
4-Propargyloxyphenol nach S. R. Elliott et al.^[179]**Reaktionsdurchführung:**

Kaliumcarbonat (2,84 g, 20,55 mmol) und Hydrochinon (4,50 g, 40,9 mmol) wurden in 100 mL DMF gelöst und auf 60 °C erhitzt. Propargylbromid (2,42 g, 20,55 mmol) wurde zugegeben und über Nacht unter stetigem Rühren auf einer konstanten Temperatur von 70 °C gehalten. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wurde mit 300 mL Dichlormethan versetzt und mehrfach mit 40 mL 10 % HCl(aq)-Lösung sowie mit 40 mL entionisiertem Wasser extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderten Druck eingeeengt. Das erhaltene braune Öl wurde säulenchromatografisch aufgereinigt (Kieselgel; Ethylacetat/Cyclohexan (1:3), $R_f = 0,26$). Das Produkt konnte als gelber Feststoff isoliert werden.

Ausbeute: 360 mg (2,43 mmol, 5,9 % bezogen auf Hydrochinon)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3443 s ν_{as} (O-H), 3302 s ν (C≡C-H), 3054 w ν (=C-H), 2986 m ν (C≡C-H), 2123 m ν (C≡C), 1604 vs ν_{as} (C=C_{arom}), 1421 w δ_s (C-OH), 1225 s ν (C-OH), 1031 m ν_{as} (C-H_{arom}), 827 s δ (C-H_{arom}). (vgl. **Abbildung 89**).

¹H-NMR: 400 MHz, CDCl₃, 25 °C; δ (ppm) = 6,89 (d, $J = 9,1$ Hz, Ar-H, 2H), 6,79 (d, $J = 9,2$ Hz, Ar-H, 2H), 4,95 (s, -OH, 1H), 4,63 (d, $J = 2,4$ Hz, -CH₂-, 2H), 2,51 (t, $J = 2,41$ Hz, C≡C-H, 1H). (vgl. **Abbildung 90**).

2-Picolinhydroxamsäure nach T. Opatz et al.^[180]**Reaktionsdurchführung:**

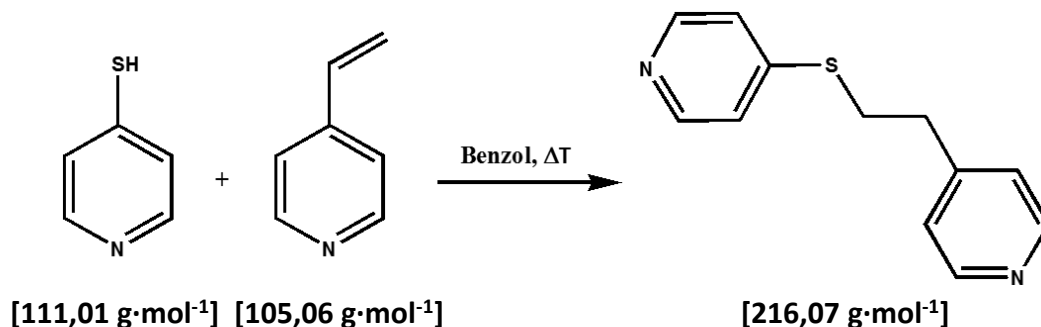
Zu einer auf 0 °C 50 mL gekühlten entionisierten, wässrigen Lösung aus Hydroxylamin Hydrochlorid (5,67 g, 81,59 mmol) und Kaliumhydroxid (6,86 g, 122,23 mmol) wurde das 2-Picolinsäuremethylester (5,63 g, 41,08 mmol, in 50 mL Methanol gelöst) tropfenweise zugegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionslösung für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Mit verdünnter Salzsäurelösung (1 M) wurde ein pH-Wert von 4 eingestellt. Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der verbleibende Feststoff aus ionisiertem Wasser umkristallisiert. Nach kurzer Zeit fielen farblose nadelförmige Kristalle aus, die durch Filtration isoliert wurden. Zur Vervollständigung der Kristallisation wurde die Mutterlauge bei 6 °C im Kühlschrank gelagert.

Ausbeute: 2,99 g (21,66 mmol, 52,7 % bezogen auf 2-Picolinsäuremethylester)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3441 vs $\nu_{\text{as}}(\text{N-H})$, 3268 vs $\nu(\text{O-H})$, 3058 w $\nu(\text{C-H}_{\text{arom}})$, 2783 s, 2565 w, 1670 vs $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$, 1569 w $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$, 1517 s, 1248 w $\nu(\text{O-C-O})$, 1176 m, 1030 m $\delta(\text{C-H}_{\text{arom}})$. (vgl. **Abbildung 91**).

¹H-NMR: 400 MHz, MeOH-d₄, 25 °C; δ (ppm) = 8,60 (ddd, $J_1 = 4,8$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz, $J_3 = 1,1$ Hz, Ar-H, 1H), 8,06 (dt, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 1,1$ Hz, Ar-H, 1H), 7,98 (td, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 1,7$ Hz, Ar-H, 1H), 7,56 (ddd, $J_1 = 7,7$ Hz, $J_2 = 4,8$ Hz, $J_3 = 1,1$ Hz, Ar-H, 1H). Die Signale der Protonen der Hydroxamsäure können in dem verwendeten deuterierten Lösungsmittel nicht detektiert werden. (vgl. **Abbildung 92**).

Thiol-En Addition

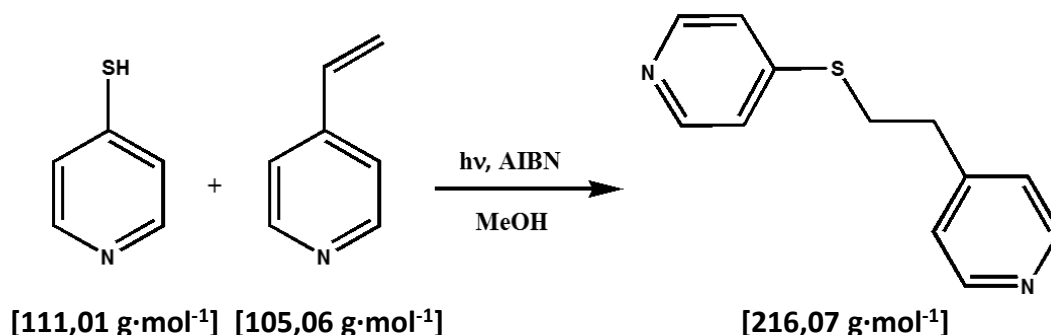
A) Thermische Anregung modifiziert nach M. Watanabe et al.^[182]

Reaktionsdurchführung:

4-Mercaptopyridin (8,22 g, 73,95 mmol) und 4-Vinylpyridin (7,77 g, 73,95 mmol) wurden in 200 mL Benzol gelöst. Die Reaktionslösung wurde 16 Stunden bei 80 °C unter stetigem Rühren und Rückflusskühlung erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter verminderten Druck eingeeengt. Das gelbe Öl wurde säulenchromatografisch aufgereinigt (Aluminiumoxid; Ethylacetat/Cyclohexan (3:1), $R_f = 0,31$). Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 1,92 g (8,88 mmol, 12,01 % bezogen auf 4-Mercaptopyridin)

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, CDCl_3 , 25 °C; δ (ppm) = 8,48 (d, $J = 6,0$ Hz, Ar-H, 2H), 8,34 (d, $J = 6,2$ Hz, Ar-H, 2H), 7,09 (d, $J = 6,0$ Hz, Ar-H, 2H), 7,05 (d, $J = 6,2$ Hz, Ar-H, 2H), 3,18 (t, $J = 7,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-C-}$, 2H), 2,92 (t, $J = 7,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-S-}$, 2H). (vgl. **Abbildung 95**).

B) Photolytische Anregung unter UV-Bestrahlung nach P. Bakuzis et al.^[183]

Reaktionsdurchführung:

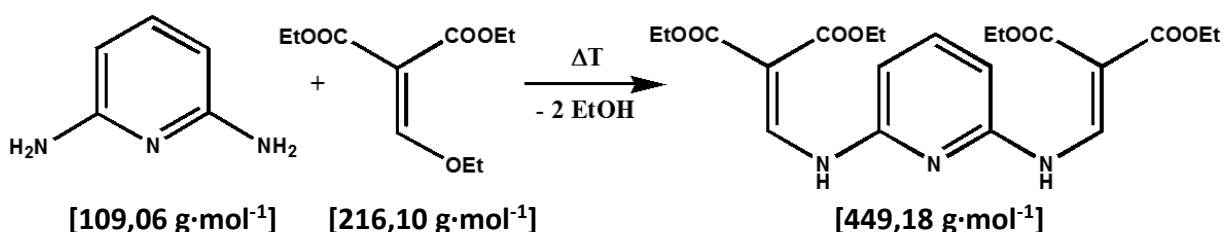
4-Mercaptopyridin (126 mg, 1,13 mmol) und Azoisobutyronitril (AIBN, 125 mg, 0,76 mmol) wurden in 50 mL Methanol gelöst und 90 Minuten unter stetigem Rühren mit einer

Quecksilberdampfampe unter Stickstoff-Inertgas bestrahlt. Die Lösung wurde unter verminderten Druck vom Lösungsmittel befreit und chromatografisch (Aluminiumoxid; Ethylacetat/Cyclohexan (3:1), $R_f = 0,30$) aufgereinigt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 145 mg (0,67 mmol, 60 % bezogen auf 4-Mercaptopyridin)

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, CDCl_3 , 25 °C; δ (ppm) = 8,56 (d, $J = 5,9$ Hz, Ar-H, 2H), 8,42 (d, $J = 6,2$ Hz, Ar-H, 2H), 7,19 (d, $J = 5,7$ Hz, Ar-H, 2H), 7,16 (d, $J = 5,2$ Hz, Ar-H, 2H), 3,28 (t, $J = 7,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{-C-}$, 2H), 3,02 (t, $J = 7,5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-S-}$, 2H). (vgl. **Abbildung 96**).

2,6-Bis[2,2-Di(ethoxycarbonyl)ethenylamino]pyridin^[184]



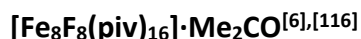
Reaktionsdurchführung:

2,6-Diaminopyridin (5,01 g, 45,94 mmol) wurde mit dem Diethylethoxymethylenmalonate (20,11 g, 93,06 mmol) versetzt und für fünf Stunden bei 130 °C unter Rückflusskühlung erhitzt. Anschließend wurde die braune Lösung filtriert und das Rohprodukt mit einer 1:1-Mischung aus Toluol und Petrolether umkristallisiert. Das Produkt wurde als gelbe Nadeln erhalten.

Ausbeute: 13,7 g (30,5 mmol, 66,4 % bezogen auf 2,6-Diaminopyridin)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3361 m $\nu(\text{-N-H})$, 3137 m $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$, 3089 s $\nu(\text{C=C}_{\text{arom}})$, 2983 m $\nu(\text{C-H, sp}^3)$, 2942 s $\nu(\text{C-H, sp}^3)$, 1692 s $\nu(\text{C=O})$, 1475 m $\delta(\text{C-H})$, 1460 m $\delta(\text{C-H})$, 1387 s, 1091 s, 1019 m, 912 s, 748 s $\delta(\text{C=C-H})$. (vgl. **Abbildung 97**).

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, CDCl_3 , 25 °C; δ (ppm) = 11,08 (d, $J = 12,7$ Hz, N-H, 2H), 9,08 (d, $J = 12,8$ Hz, -C=C-H , 2H), 7,62 (t, $J = 7,9$ Hz, Ar-H, 1H), 6,58 (d, $J = 7,9$ Hz, Ar-H, 2H), 4,32 (dd, $J_1 = 13,6$ Hz, $J_2 = 6,4$ Hz, $\text{-CH}_2\text{-}$, 4H), 4,27 (dd, $J_1 = 14,1$ Hz, $J_2 = 7,0$ Hz, $\text{-CH}_2\text{-}$, 4H), 1,39 (t, $J = 6,4$ Hz, CH_3 , 6H), 1,35 (t, $J = 7,0$ Hz, CH_3 , 6H). (vgl. **Abbildung 98**).

VII.2. Synthese der unfunktionalisierten $\{Fe_8\}$ - und $\{Fe_7M\}$ -ferric wheels**Reaktionsdurchführung:**

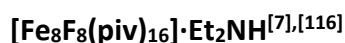
In einen ca. 100 mL Toluol eines Teflonkolbens wurde Eisen(III)fluorid Trihydrat (3,61 g, 21,59 mmol) vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde unter stetigem Rühren in einer Argon-Atmosphäre mit Pivalinsäure (12,36 g, 121,02 mmol) und Diisopropylamin (1,44 g, 2,0 mL, 14,23 mmol) versetzt und drei Stunden lang auf 110 °C unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach einer Stunde färbte sich die Reaktionslösung grün. Im Anschluss im Argon-Gegenstrom filtriert, der Rückstand mit 70 mL Acetonitril aufgenommen und für 15 Minuten unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der hellgrüne Feststoff filtriert, mit Acetonitril gewaschen und in 30 mL n-Pentan gelöst. Die Lösung wurde mit einem Filter einer Partikelrückhaltung von 2 µm filtriert, das Filtrat mit 25 mL Aceton versetzt und im Argonstrom eingeeengt. Das Produkt wurde als hellgrüne Kristalle isoliert.

Ausbeute: 475 mg (0,21 mmol, 2,91 % bezogen auf Fe(III)ionen)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3419 br ν (O-H), 2964 m ν (C-H), 2930 m ν (C-H), 2906 m, 2872 w ν (C-H), 2359 w, 1733 w, 1704 s ν (C=O), 1555 s ν_{as} (COO), 1486 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1458 s, 1433 m ν_s (COO), 1382 s δ_s (C(CH₃)₃), 1363 m δ_s (C(CH₃)₃), 1232 m, 1169 w, 938 m, 603 s ν_{as} (Fe-O), 450 s ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 99**).

Elementaranalyse:

$[Fe_8F_8(piv)_{16}] \cdot Me_2CO$	%C	%H
experimentelle Werte	43,29	7,16
theoretische Werte	43,82	6,65

**Reaktionsdurchführung:**

Eisen(III)fluorid Trihydrat (4,05 mg, 24,28 mmol) wurde in ein Teflonkolben vorgelegt und ca. 120 mL Toluol gelöst. Die Suspension wurde unter der Argon-Atmosphäre mit Pivalinsäure (14,47 g, 141,68 mmol) und Diethylamin (1,40 g, 2,0 mL, 19,14 mmol) versetzt sowie drei Stunden lang auf 110 °C unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Reaktionslösung färbte sich

dunkelgrün. Nach dem beendeten Heizvorgang wurde im Argon-Gegenstrom filtriert, der Rückstand mit 70 mL Acetonitril versetzt und für 15 Minuten unter Rückflusskühlung erhitzt. Der dunkelgrüne Feststoff wurde filtriert, mit Acetonitril gewaschen, in 30 mL n-Pentan gelöst und mit einem Filter einer Partikelrückhaltung von 2 µm filtriert. Das grüne Filtrat wurde mit 25 mL Aceton versetzt und im Argonstrom eingengt. Es wurden dunkelgrüne Kristalle isoliert.

Ausbeute: 563 mg (0,25 mmol, 3,02 % bezogen auf Eisen(III)ionen)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3434 m br ν (N-H), 3229 m ν (N-H), 2965 m ν (C-H), 2930 m ν (C-H), 2906 m, 2872 w ν (C-H), 2366 w, 1733 w, 1558 s ν_{as} (COO), 1485 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1457 s, 1429 m ν_s (COO), 1382 s δ_s (C(CH₃)₃), 1362 m δ_s (C(CH₃)₃), 1231 m, 1032 w, 938 m, 603 s ν_{as} (Fe-O), 453 s ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 100**).

Elementaranalyse:

[Fe ₈ F ₈ (piv) ₁₆]-Et ₂ NH	%C	%H	%N
experimentelle Werte	44,09	7,02	0,62
theoretische Werte	44,06	6,82	0,61

[Fe₇NiF₈(piv)₁₆][Et₂NH₂]^{[5],[116]}

Reaktionsdurchführung:

Eisen(III)fluorid Trihydrat (3,14 g, 18,80 mmol) wurde in einem Teflonkolben mit 100 mL Toluol versetzt und unter Argon-Inertgas Pivalinsäure (12,00 g, 117,40 mmol) und Diethylamin (1,40 g, 2,0 mL, 19,14 mmol) zugegeben. Die Suspension wurde unter stetigem Rühren auf 110 °C erhitzt und basisches Nickel(II)carbonat (1,49 g, 2,54 mmol) hinzugefügt. Nach drei Stunden wurde die Reaktionslösung abgekühlt und filtriert. Anschließend wurden 70 mL Acetonitril hinzugegeben und für 15 Minuten unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der grüne Feststoff isoliert, mit Acetonitril gewaschen und in 30 mL n-Pentan gelöst. Die grüne Lösung wurde filtriert (Rundfilter mit 2 µm Partikelrückhaltung), mit 25 mL Aceton versetzt und im Argon-Gegenstrom vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand wurde ein kristalliner grüner Feststoff isoliert.

Ausbeute: 932 mg (0,407 mmol, 6,46 % bezogen auf Eisen(III)ionen)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3432 m br ν (N-H), 3211 m ν (N-H), 2965 m ν (C-H), 2930 m ν (C-H), 2906 m, 2872 w ν (C-H), 1560 s ν_{as} (COO), 1485 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1430 m ν_s (COO), 1381 s δ_s (C(CH₃)₃), 1362 m δ_s (C(CH₃)₃), 1231 m, 1033 w, 938 m, 602 s ν_{as} (Fe-O), 453 s ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 101**).

Elementaranalyse:

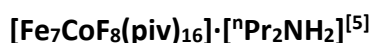
[Fe ₇ NiF ₈ (piv) ₁₆][Et ₂ NH ₂]	%C	%H	%N
experimentelle Werte	43,81	7,41	0,62
theoretische Werte	43,99	6,86	0,61

⁵⁷Fe-Mössbauer:

	rel.Häufigkeit / %	δ / mm·s ⁻¹	Δ_Q / mm·s ⁻¹	Γ / mm·s ⁻¹
Dublett 1	71,4	0,50	0,44	0,17
Dublett 2	28,6	0,58	0,45	0,14

AAS:

c_{Fe} / mg·L ⁻¹	SD(Fe) / mg·L ⁻¹	c_{Ni} / mg·L ⁻¹	SD(Ni) / mg·L ⁻¹	Fe	Ni
10,84	0,102	1,524	0,016	7,11	1,0



Reaktionsdurchführung:

FeF₃·3H₂O (3,13 g, 18,80 mmol) wurde mit 100 mL Toluol versetzt und Pivalinsäure (12,08 g, 117,40 mmol) sowie Dipropylamin (1,48 g, 2,0 mL, 14,63 mmol) zugegeben. Die Suspension färbte sich unmittelbar rot und wurde auf 120 °C erhitzt. Cobaltpivalat^[185] (2,48 g, 2,62 mmol) wurde hinzugefügt und die Reaktionslösung über Nacht unter Rückflusskühlung und Argon-Atmosphäre gerührt. Die Suspension wurde mit einer Glasfritte filtriert und Toluol Stickstoffgegenstrom eingengt. Der Rückstand wurde mit 70 mL Acetonitril versetzt und für 15 Minuten unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde diese filtriert, mehrfach mit Acetonitril gewaschen und der orangene Feststoff in n-Pentan gelöst. Die Pentan-Phase wurde getrennt und mit einem Filter der Partikelrückhaltung von 2 µm filtriert. Das Filtrat wurde mit 30 mL Aceton versetzt und die klare Lösung im Stickstoffstrom eingengt. Das Produkt wurde als kristalliner orangener Feststoff isoliert.

Ausbeute: 1,37 mg (0,590 mmol, 9,37 % bezogen auf Eisen(III)Ionen)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3430 m br ν (N-H), 3206 m ν (N-H), 2965 m ν (C-H), 2930 m ν (C-H), 2906 m, 2873 w ν (C-H), 1561 s ν_{as} (COO), 1485 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1429 m ν_s (COO), 1380 s δ_s (C(CH₃)₃), 1362 m δ_s (C(CH₃)₃), 1230 m, 1032 w, 938 m, 603 s ν_{as} (Fe-O), 454 s ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 102**).

Elementaranalyse:

[Fe ₇ CoF ₈ (piv) ₁₆]·[ⁿ Pr ₂ NH ₂]·C ₅ H ₁₂	%C	%H	%N
experimentelle Werte	45,80	7,77	0,51
theoretische Werte	45,67	7,20	0,59

AAS:

$c_{Fe} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$SD(Fe) / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{Ni} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$SD(Ni) / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Fe	Ni
13,60	0,049	1,749	0,028	7,78	1,0

[Fe₇Cr(III)F₈(piv)₁₆]·Et₂NH

Reaktionsdurchführung:

Eisen(III)fluorid Trihydrat (3,15 g, 18,88 mmol) wurde in einem Teflonkolben mit 110 mL Toluol versetzt und unter Argon-Inertgas Pivalinsäure (12,20 g, 119,46 mmol) und Diethylamin (1,40 g, 2,0 mL, 19,14 mmol) hinzugefügt. Die Suspension wurde unter stetigem Rühren auf 110 °C erhitzt und Chrom(III)nitrat Nonahydrat (1,03 g, 2,57 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde drei Stunden bei einer konstanten Reaktionstemperatur gerührt, abgekühlt, filtriert, mit 70 mL Acetonitril versetzt und weitere 15 Minuten unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach Abkühlen wurde der grüne Feststoff isoliert, mit Acetonitril gewaschen und in 30 mL n-Pentan gelöst. Die grüne Lösung wurde mit einem Filter der Partikelrückhaltung von 2 µm filtriert, mit 25 mL Aceton versetzt und im Argon-Gegenstrom vom Lösungsmittel befreit. Es wurden eine dunkelgrüne und mikrokristalline Substanz isoliert.

Ausbeute: 740 mg (0,32 mmol, 5,05 % bezogen auf Eisen(III)Ionen)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3428 m br ν (N-H), 2964 m ν (C-H), 2930 m ν (C-H), 2906 m, 2871 w ν (C-H), 1704 w, 1560 s ν_{as} (COO), 1486 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1458 s, 1431 m ν_s (COO), 1382 s δ_s (C(CH₃)₃), 1363 m δ_s (C(CH₃)₃), 1232 m, 1033 w, 937 m, 604 s ν_{as} (Fe-O), 456 s ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 103**).

Elementaranalyse:

$[\text{Fe}_7\text{Cr(III)F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$	%C	%H	%N
experimentelle Werte	42,75	7,67	0,49
theoretische Werte	44,13	6,83	0,61

^{57}Fe -Mössbauer (vgl. **Abbildung 51):**

	rel.Häufigkeit / %	$\delta / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Delta_Q / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$
Dublett 1	75,0	0,54	0,46	0,19
Dublett 2	25,0	0,56	1,46	0,15

AAS

$c_{\text{Fe}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SD}(\text{Fe}) / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_{\text{Ni}} / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{SD}(\text{Ni}) / \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Fe	Ni
8,19	0,027	3,17	0,004	2,58	1,0

VII.3. Synthesen der funktionalisierten heterometallischen und homometallischen ferric wheels

Die Synthesen der funktionalisierten homometallischen ferric wheels $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$ mit $X = -\text{Br}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{tBu}$, $-(\text{CH}_2)_2-\text{OMe}$, $-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$,^[116] und $-\text{SMe}$ ^[115] wurden in dieser Arbeit reproduziert. Entsprechend wird im Folgenden auf noch nicht berichtete funktionalisierte, ringförmige Eisenkomplexe eingegangen.



Reaktionsdurchführung:

$[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}]\cdot\text{Et}_2\text{NH}$ (278 mg, 0,121 mmol) wurde zu einer Lösung aus 4-Methoxyphenol (455 mg, 3,67 mmol) in 15 mL n-Pentan gegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Lösung färbte sich unmittelbar dunkelviolet und wurde nach dreistündiger Reaktionszeit filtriert. Unter anschließendem Einengen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnten nach einer Woche dunkelviolette Kristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch charakterisiert wurden.

Ausbeute: 87 mg (0,032 mmol, 26,5 % bezogen auf $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}]\cdot\text{Et}_2\text{NH}$)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3446 $\nu(\text{O-H})$, 2961 $\nu(\text{C-H})$, 2928 $\nu(\text{C-H})$, 2903 $\nu(\text{C-H})$, 2869 $\nu(\text{C-H})$, 1535 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1485 $\delta_{\text{as}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, 1430 $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1381 $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, 1363 $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, 1230 $\nu(\text{C-O})$, 1038 $\nu(\text{C-O})$, 936 $\nu(\text{C-O})$, 643 $\nu_{\text{as}}(\text{Fe-O})$, 447 $\nu_{\text{as}}(\text{Fe-O})$. (vgl. **Abbildung 104**).

Elementaranalyse:

$[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$	%C	%H
experimentelle Werte	50,97	6,86
theoretische Werte	50,86	6,11

⁵⁷Fe-Mössbauer (vgl. **Abbildung 28**):

$\delta / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Delta_Q / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$	$\Gamma / \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$
0,51	0,41	0,17

ESI-Massenspektrometrie (vgl. Abbildung 27):

[M] ⁺	m/z
[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-OMe) ₈] ⁺ ·2H ₂ O	2758,55



Reaktionsdurchführung:

[Fe₈F₈(piv)₁₆]⁺·Et₂NH (100 mg, 0,044 mmol) wurde zu einer Lösung aus 4-Vinylphenol (151 mg, 1,26 mmol) in 20 mL n-Pentan gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Lösung färbte sich dunkelrot und wurde filtriert. Durch Einengen des Lösungsmittels konnten nach einigen Wochen dunkelrote Kristalle erhalten werden, die röntgenkristallographisch charakterisiert wurden.

Ausbeute: 13 mg (0,005 mmol, 11,4 % bezogen auf [Fe₈F₈(piv)₁₆]⁺·Et₂NH)

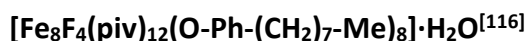
FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3412 ν (O-H), 2964 m ν (C-H), 2929 m ν (C-H), 1560 s ν_{as} (COO), 1485 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1430 m ν_s (COO), 1381 s δ_s (C(CH₃)₃), 1362 m δ_s (C(CH₃)₃), 1231 m, 1032 m, 605 m ν_{as} (Fe-O), 455 m ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 105**).

Elementaranalyse:

[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-C=CH ₂) ₈] ⁺ ·H ₂ O	%C	%H
experimentelle Werte	53,54	5,81
theoretische Werte	55,01	6,18

ESI-Massenspektrometrie:

[M] ⁺	m/z
[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-CH=CH ₂) ₈] ⁺ ·2H ₂ O	2726,53



Reaktionsdurchführung:

[Fe₈F₈(piv)₁₆]·Et₂NH (283 mg, 0,124 mmol) wurde zu einer Lösung aus 4-n-Octylphenol (757 mg, 3,67 mmol) in 18 mL Chloroform gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die grüne Lösung färbte sich dunkelviolett und wurde filtriert. Durch Diethylethers-Diffusion in die Chloroform-Lösung konnten durch stetiger Veränderung der Lösungsmittelpolarität nach einigen Wochen dunkelviolette Kristalle erhalten werden, die röntgenkristallografisch charakterisiert.

Ausbeute: 82 mg (0,024 mmol, 19,4 % bezogen auf [Fe₈F₈(piv)₁₆]·Et₂NH)

FT-IR:

KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3442 ν (O-H), 2960 m ν (C-H), 2925 m ν (C-H), 2854 m, 1536 s ν_{as} (COO), 1484 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1431 m ν_s (COO), 1383 s δ_s (C(CH₃)₃), 1363 m δ_s (C(CH₃)₃), 1230 m, 1033 m, 854 m, 605 m ν_{as} (Fe-O), 447 m ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 106**).

Elementaranalyse:

[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-(CH ₂) ₇ -Me) ₈]·H ₂ O	%C	%H
experimentelle Werte	59,91	8,79
theoretische Werte	60,82	8,25



Reaktionsdurchführung:

[Fe₈F₈(piv)₁₆]·Et₂NH (200 mg, 0,087 mmol) wurde zu einer Lösung 4-Allylphenol (409 mg, 3,05 mmol) in 15 mL Chloroform gelöst und über Nacht gerührt. Die grüne Lösung färbte sich dunkelrot und wurde filtriert. Durch langsames Einengen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur konnten nach einigen Tagen rote Kristalle isoliert werden, die röntgenkristallografisch charakterisiert wurden.

Ausbeute: 120 mg (0,043 mmol, 48,9 % bezogen auf [Fe₈F₈(piv)₁₆]·Et₂NH)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3439 ν (O-H), 2962 m ν (C-H), 2927 m ν (C-H), 1585 s ν_{as} (COO), 1484 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1431 m ν_s (COO), 1382 s δ_s (C(CH₃)₃), 1363 m δ_s (C(CH₃)₃), 1229 m, 854 m, 591 m ν_{as} (Fe-O), 446 m ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 107**).

Elementaranalyse:

[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-CH ₂ -CH=CH ₂) ₈]-H ₂ O	%C	%H
experimentelle Werte	55,93	6,90
theoretische Werte	56,23	6,51

⁵⁷Fe-Mössbauer (vgl. **Abbildung 34**):

δ / mm·s ⁻¹	Δ_Q / mm·s ⁻¹	Γ / mm·s ⁻¹
0,54	0,46	0,15

ESI-Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 35**):

[M] ⁺	m/z
[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-CH ₂ -CH=CH ₂) ₈] ⁺ ·H ₂ O	2838,73

[Fe₈F₄(piv)₁₂(O-Ph-O-CH₂-C≡CH)₈]-H₂O

Reaktionsdurchführung:

[Fe₈F₈(piv)₁₆]-Et₂NH (79 mg, 0,034 mmol) wurde zu einer Lösung aus 4-Propargyloxyphenol (106 mg, 0,716 mmol) in 15 mL Dichlormethan zugegeben und über Nacht gerührt. Die grüne Lösung färbte sich dunkelbraun und wurde filtriert. Nach einigen Tagen wurden durch langsames Einengen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur braune Kristalle erhalten, die röntgenkristallographisch vermessen wurden.

Ausbeute: 41 mg (0,014 mmol, 41,2 % bezogen auf [Fe₈F₈(piv)₁₆]-Et₂NH)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3450 ν (O-H), 3294 s ν (C≡C-H), 3041 w ν (=C-H), 2962 m ν (C-H), 2927 m ν (C-H), 2122 m ν (C≡C), 1584 s ν_{as} (COO), 1484 s δ_{as} (C(CH₃)₃), 1430 m ν_s (COO), 1380 s δ_s (C(CH₃)₃), 1363 m δ_s (C(CH₃)₃), 1230 m, 857 m, 604 m ν_{as} (Fe-O), 445 m ν_{as} (Fe-O). (vgl. **Abbildung 108**).

Elementaranalyse:

$[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$	%C	%H
experimentelle Werte	56,30	6,18
theoretische Werte	54,08	5,71

$[\text{Fe}_7\text{Cr(III)F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Reaktionsdurchführung:

$[\text{Fe}_7\text{Cr(III)F}_8(\text{piv})_{16}]\cdot\text{Et}_2\text{NH}$ (233 mg, 0,102 mmol) wurde zu einer 15 mL Lösung aus 4-Allylphenol (410 mg, 3,06 mmol) in Chloroform gelöst und über Nacht gerührt. Die anfänglich grüne Lösung färbte sich unmittelbar dunkelrot, wurde filtriert und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach einigen Wochen wurden durch langsames Einengen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur dunkelrote Kristalle erhalten, die röntgenkristallographisch vermessen wurden.

Ausbeute: 32 mg (0,011 mmol, 10,8 % bezogen auf $[\text{Fe}_7\text{Cr(III)F}_8(\text{piv})_{16}]\cdot\text{Et}_2\text{NH}$)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3423 ν (O-H), 2962 m ν (C-H), 2928 m ν (C-H), 1587 s $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$, 1485 s $\delta_{\text{as}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, 1431 m $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, 1381 s $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, 1363 m $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$, 1231 m, 855 m, 593 m $\nu_{\text{as}}(\text{Fe-O})$, 446 m $\nu_{\text{as}}(\text{Fe-O})$. (vgl. **Abbildung 109**).

Elementaranalyse:

$[\text{Fe}_7\text{Cr(III)F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot 3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CHCl}_3$	%C	%H
experimentelle Werte	53,09	7,33
theoretische Werte	53,77	6,34

AAS:

$c_{\text{Fe}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SD}(\text{Fe}) / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$c_{\text{Ni}} / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{SD}(\text{Ni}) / \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Fe	Ni
10,97	0,047	1,83	0,007	6,0	1,0

ESI-Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 110**):

[M] ⁺	m/z
$[\text{Fe}_7\text{Cr(III)F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]^+ \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2828,71

VII.4. Synthesen der unfunktionalisierten $\{LnM_5\}$ -Metallakronen

$\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_3\} \cdot 10 H_2O$ nach J. Lisowski et al.^[17]

Reaktionsdurchführung:

Nickel(II)nitrat Hexahydrat (346 mg, 1,19 mmol) wurde in 20 mL Methanol gelöst und 2-Picolinhydroxamsäure (165 mg, 1,19 mmol) zugegeben. Die grüne Lösung färbte sich leicht hellblau, zu dieser eine 10 mL wässrigen Lösung aus Kaliumhydroxid (141 mg, 2,51 mmol) zugetropft wurde. Durch die Zugabe der Base färbte sich die Reaktionslösung braun. Die Reaktionslösung wurde einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Samarium(III)nitrat Hexahydrat (112 mg, 0,252 mmol) hinzugefügt. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 233 mg (0,157 mmol, 62,3 % bezogen auf Samarium(III)nitrat Hexahydrat)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3420 ν (O-H), 2426 w, 1768 w, 1618 m ν (C=C_{Ar}), 1588 m ν_{as} (C=C), 1559 m ν_s (C=O), 1471 s, 1384 m, 1182 m, 832 w, 541 w, 449 m. (vgl. **Abbildung 111**).

ESI-Massenspektrometrie:

$[M]^{n+}$	m/z
$\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_2\}^+$	1247,68
$\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)\}^{2+}$	592,84

$\{[DyNi_5(picha)_5](NO_3)_3\} \cdot 8 H_2O$ nach J. Lisowski et al.^[17]

Reaktionsdurchführung:

Nickel(II)nitrat Hexahydrat (354 mg, 1,22 mmol) wurde in 20 mL Methanol gelöst und 2-Picolinhydroxamsäure (166 mg, 1,20 mmol) zugegeben. Die anfänglich grüne Lösung färbte sich leicht hellblau. Zu dieser Reaktionslösung wurde eine wässrige Kaliumhydroxid-Lösung (140 mg, 2,50 mmol) von 10 mL zugetropft und färbte sich dadurch bräunlich. Die Reaktionslösung wurde einige Minuten bei Raumtemperatur gerührt und Dysprosium(III)nitrat Hydrat (112 mg, 0,32 mmol) dazugegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und danach filtriert. Das Produkt wurde als ein hellgelber Feststoff isoliert.

Ausbeute: 175 mg (0,120 mmol, 37,5 % bezogen auf Dysprosium(III)nitrat Hydrat)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3435 ν (O-H), 2972 w, 2765 w, 1766 w, 1384 s, 953 m, 832 w, 716 w. (vgl. **Abbildung 112**).

ESI-Massenspektrometrie:

[M] ⁿ⁺	m/z
{[DyNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₂ } ⁺	1259,82
{[DyNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃ } ²⁺	598,91

{[LaZn₅(picha)₅(py)₄](NO₃)₃}·4 H₂O nach V. L. Pecoraro et al.^[24]

Reaktionsdurchführung:

Zink(II)nitrat Hexahydrat (218 mg, 0,73 mmol), 2-Picolinhydroxamsäure (103 mg, 0,75 mmol) und Lanthan(III)nitrat Hexahydrat (63 mg, 0,15 mmol) wurden in 9,60 mL Methanol und 2,40 mL Pyridin gelöst. Triethylamin (155 mg, 1,53 mmol) wurde danach zugesetzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde im Anschluss filtriert und das Filtrat mittels langsamer Diffusion von Diethylether zur Kristallisation gebracht. Nach einigen Tagen konnten hellgelbe Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 153 mg (0,148 mmol, 59,6 % bezogen auf Lanthan(III)nitrat Hexahydrat)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3443 ν (O-H), 3068 w ν (C=C_{Ar}), 2426 w, 1605 s ν_{as} (C=O), 1589 s, 1471 m, 1447 m ν_s (C=O), 1384 s, 945 m, 820 w, 715 w, 433 m. (vgl. **Abbildung 113**).

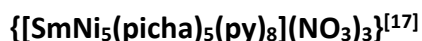
¹H-NMR: 400 MHz, Pyridin-d₅, 25 °C; δ / ppm = 8,81 (d, *J* = 4,7 Hz, Ar-H, 1H), 8,32 (d, *J* = 7,8 Hz, Ar-H, 1H), 7,90 (t, *J* = 7,2 Hz, Ar-H, 1H), 7,41 (t, *J* = 5,7 Hz, Ar-H, 1H). (vgl. **Abbildung 114**).

Elementaranalyse:

{[LaZn ₅ (picha) ₅ (py) ₄](NO ₃) ₃ }·4 H ₂ O	%C	%H	%N
experimentelle Werte	34,62	2,91	13,80
theoretische Werte	34,90	2,81	13,84

ESI-Massenspektrometrie:

$[M]^{n+}$	m/z
$\{[LaZn_5(picha)_5](NO_3)_2\}^+$	1270,69
$\{[LaZn_5(picha)_5](NO_3)\}^{2+}$	603,36

VII.5. Synthese der funktionalisierten $\{LnM_5\}$ -Metallakronen**Reaktionsdurchführung:**

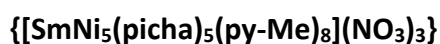
$\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_3\} \cdot 10 H_2O$ (120 mg, 0,081 mmol) wurde in 10 mL Pyridin suspendiert und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Gemisch wurde filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten nach einigen Wochen orangefarbene Kristalle isoliert werden, die röntgenkristallographisch charakterisiert wurden.

Ausbeute: 32 mg (0,017 mmol, 21,0 % bezogen auf $\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_3\} \cdot 10 H_2O$)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3418 $\nu(O-H)$, 2426 w, 1618 m $\nu(C=C_{Ar})$, 1589 m $\nu_{as}(C=C)$, 1557 m $\nu_s(C=O)$, 1472 s, 1384 m, 1173 m, 944 w, 542 w, 443 w. (vgl. **Abbildung 115**).

ESI-Massenspektrometrie:

$[M]^{n+}$	m/z
$\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_2 \cdot MeOH\}^+$	1279,70
$\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3) \cdot MeOH\}^{2+}$	608,85

**Reaktionsdurchführung:**

$\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_3\} \cdot 10 H_2O$ (104 mg, 0,07 mmol) wurde in 10 mL 4-Picolin gelöst und bei Raumtemperatur über gerührt. Die entstandene Reaktionssuspension wurde filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten nach einigen Wochen orange farbene Kristalle isoliert und röntgenkristallographisch vermessen werden.

Ausbeute: 24 mg (0,012 mmol 17,1 % bezogen auf $\{[SmNi_5(picha)_5](NO_3)_3\} \cdot 10 H_2O$)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3419 $\nu(O-H)$, 1618 m $\nu(C=C_{Ar})$, 1588 m $\nu_{as}(C=C)$, 1556 m $\nu_s(C=O)$, 1472 s, 1448 m, 1385 m, 1305 m, 1173 m, 944 w, 546 w, 445 w. (vgl. **Abbildung 116**).

ESI-Massenspektrometrie:

[M] ⁿ⁺	m/z
{[SmNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₂ } ⁺	1247,70
{[SmNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃ } ²⁺	592,85



Reaktionsdurchführung:

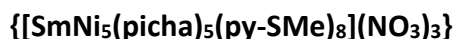
{[SmNi₅(picha)₅](NO₃)₃}·10 H₂O (139 mg, 0,09 mmol) wurde in 10 mL 4-Vinylpyridin gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und filtriert. In dem Filtrat wurden über die Diethylether-Diffusion nach einigen Wochen orangene Kristalle isoliert und röntgenkristallographisch vermessen.

Ausbeute: 64 mg (0,030 mmol 33,3 % bezogen auf {[SmNi₅(picha)₅](NO₃)₃}·10 H₂O)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3423 ν (O-H), 1612 ν (C=C_{Ar}), 1588 ν_{as} (C=C), 1558 ν_s (C=O), 1472 s, 1448 m, 1385 m, 1304 m, 1173 m, 956 w, 545 w, 444 w. (vgl. **Abbildung 117**).

ESI-Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 58):**

[M] ⁿ⁺	m/z
{[SmNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₂ } ⁺	1247,69
{[SmNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃ } ²⁺	592,84



Reaktionsdurchführung:

{[SmNi₅(picha)₅](NO₃)₃}·10 H₂O (106 mg, 0,07 mmol) wurde in 2,5 mL DMF gelöst und mit 4-Methylmercaptopyridin (617 mg, 4,94 mmol) versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und Tag abfiltriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten nach einigen Wochen orange farbene nadelförmige Kristalle isoliert und röntgenkristallographisch vermessen werden.

Ausbeute: 22 mg (0,0095 mmol 13,6 % bezogen auf {[SmNi₅(picha)₅](NO₃)₃}·10 H₂O)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3412 ν (O-H), 2969 m ν (C-C), 2922 w, 1593 m ν (C=C_{Ar}), 1555 m ν _s(C=O), 1469 s, 1415 m, 1384 m, 1300 m, 1164 m, 728 m ν (-C-S-), 678 m ν (-C-S-), 438 w. (vgl. **Abbildung 118**).

Elementaranalyse:

$\{\{\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-SMe})_8\}(\text{NO}_3)_3\}$	%C	%H	%N	%S
experimentelle Werte	40,01	3,24	12,42	11,20
theoretische Werte	40,52	3,31	12,72	11,09

ESI-Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 65**):

$[\text{M}]^{n+}$	m/z
$\{\{\text{SmNi}_5(\text{picha})_5\}(\text{NO}_3)_2\}^+$	1247,77
$\{\{\text{SmNi}_5(\text{picha})_5\}(\text{NO}_3)\}^{2+}$	592,90
$\{[\text{py-SMe}]\text{-H}\}^+$	126,04

$\{\{\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-C}\equiv\text{N})_8\}(\text{NO}_3)_3\}$

Reaktionsdurchführung:

$\{\{\text{SmNi}_5(\text{picha})_5\}(\text{NO}_3)_3\} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ (138 mg, 0,09 mmol) wurde in 7 mL DMF gelöst und 4-Cyanopyridin (491 mg, 4,72 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und filtriert. In dem Filtrat wurden über die Diethylether-Diffusion nach einigen Wochen orangene, nadelförmige Kristalle isoliert und röntgenkristallographisch vermessen.

Ausbeute: 12 mg (0,0056 mmol 6,2 % bezogen auf $\{\{\text{SmNi}_5(\text{picha})_5\}(\text{NO}_3)_3\} \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3431 ν (O-H), 1590 m ν (C=C_{Ar}), 1558 m ν _s(C=O), 1472 s, 1385 m, 1308 m, 1244 m, 1185 s, 718 m, 663 m, 437 w. (vgl. **Abbildung 119**).

$\{\{\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py})_8\}(\text{NO}_3)_3\}$ nach J. Lisowski et al.^[17]

Reaktionsdurchführung:

$\{\{\text{DyNi}_5(\text{picha})_5\}(\text{NO}_3)_3\} \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (129 mg, 0,09 mmol) wurde in 5 mL Pyridin gelöst und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und filtriert. Zur Kristallisation wurde Diethylether in die Reaktionslösung eindiffundiert, wodurch nach einigen Wochen orangene Kristalle isoliert werden konnten.

Ausbeute: 41 mg (0,021 mmol, 23,3 % bezogen auf $\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_3\} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3420 $\nu(\text{O-H})$, 2361 w, 1618 m $\nu(\text{C=C}_{\text{Ar}})$, 1590 m $\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$, 1559 m $\nu_s(\text{C=O})$, 1474 s, 1312 m, 1173 m, 957 w, 550 w, 485 w. (vgl. **Abbildung 120**).

ESI-Massenspektrometrie:

$[\text{M}]^{n+}$	m/z
$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{MeOH}\}^+$	1259,61
$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3) \cdot \text{MeOH}\}^{2+}$	598,81

$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3\}$

Reaktionsdurchführung:

$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_3\} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (142 mg, 0,097 mmol) wurde in 5 mL 4-Vinylpyridin gelöst, bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten nach einigen Wochen orange farbene Kristalle isoliert und röntgenkristallographisch vermessen werden.

Ausbeute: 113 mg (0,052 mmol 57,7 % bezogen auf $\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_3\} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3434 $\nu(\text{O-H})$, 1609 m $\nu(\text{C=C}_{\text{Ar}})$, 1589 m $\nu_{\text{as}}(\text{C=C})$, 1557 m $\nu_s(\text{C=O})$, 1471 s, 1384 m, 1302 m, 1173 m, 941 w, 616 w, 425 w. (vgl. **Abbildung 121**).

ESI-Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 61**):

$[\text{M}]^{n+}$	m/z
$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2\}^+$	1259,81
$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)\}^{2+}$	598,81
$\{[\text{py-CH=CH}_2]-\text{H}\}^+$	106,09

{{DyNi₅(picha)₅(py-SMe)₈}(NO₃)₃}**Reaktionsdurchführung:**

{{DyNi₅(picha)₅}(NO₃)₃·8 H₂O (110 mg, 0,08 mmol) wurde in 2,5 mL DMF gelöst und mit 4-Methylmercaptopyridin (916 mg, 7,33 mmol) versetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und filtriert. Durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten nach einigen Wochen orange farbene nadelförmige Kristalle isoliert werden.

Ausbeute: 15 mg (0,0065 mmol 8,13 % bezogen auf {{DyNi₅(picha)₅}(NO₃)₃·8 H₂O)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3420 ν (O-H), 2922 w, 1592 m ν (C=C_{Ar}), 1554 m ν _s(C=O), 1469 s, 1415 m, 1384 m, 1299 m, 1173 m, 729 m ν (-C-S-), 678 m ν (-C-S-), 443 w. (vgl. **Abbildung 122**).

Elementaranalyse:

{{DyNi ₅ (picha) ₅ (py-SMe) ₈ }(NO ₃) ₃ }	%C	%H	%N	%S
experimentelle Werte	39,78	3,22	12,05	11,60
theoretische Werte	40,31	3,30	12,66	11,04

ESI-Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 65):**

[M] ⁿ⁺	m/z
{{DyNi ₅ (picha) ₅ }(NO ₃) ₂ } ⁺	1259,77
{{DyNi ₅ (picha) ₅ }(NO ₃) ₃ } ²⁺	598,89
{[py-SMe]-H} ⁺	126,04

Thiol-En Addition der funktionalisierten Metallakrone {{DyNi₅(picha)₅(py-CH=CH₂)₈}(NO₃)₃} mit 4-Mercaptopyridin**Reaktionsdurchführung:**

Die Alken-funktionalisierte {DyNi₅}-Metallakrone (25 mg, 0,012 mmol) wurde in 50 mL Methanol gelöst und 4-Mercaptopyridin (14 mg, 0,126 mmol) samt Radikalinitiator AIBN (10 mg, 0,061 mmol) zugegeben. Diese Lösung wurde vier Stunden mit einer Quecksilberdampflampe unter Stickstoff-Atmosphäre bestrahlt. Das Lösungsmittel wurde

unter vermindertem Druck entfernt. Ein Anteil des isolierten gelb-bräunlichen Feststoffs wurde mittels ESI-Massenspektrometrie und $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Der andere Anteil des Feststoffs zur Kristallisation mit Hilfe der Diethylether-Diffusion unter Raumtemperatur gelagert. Es konnten jedoch keine Einzelkristalle isoliert werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet wären.

Ausbeute: 8 mg (0,0026 mmol 21,6 % bezogen auf $\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3\}$)

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C; δ / ppm = 14,39 (s, 1H), 9,45 (s, 1H), 9,02 (s, 1H), 7,15 (s, 1H). (vgl. **Abbildung 123**).

ESI-Massenspektrometrie (vgl. **Abbildung 67**):

$[\text{M}]^{n+}$	m/z
$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2\}^+ \cdot \text{MeOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	1363,71
$\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2\}^+$	1259,77
$\{[\text{py-S-(CH}_2)_2\text{-py-H}]^+$	217,08

$\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_4](\text{NO}_3)_3\} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Reaktionsdurchführung:

Zink(II)nitrat Hexahydrat (217 mg, 0,73 mmol), 2-Picolinhydroxamsäure (104 mg, 0,75 mmol) und Lanthan(III)nitrat Hexahydrat (63 mg, 0,15 mmol) wurden in 9,6 mL Methanol und 2,4 mL 4-Vinylpyridin gelöst. Triethylamin (159 mg, 1,57 mmol) wurde hinzugefügt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und am nächsten Tag filtriert. Zur Kristallisation wurde Diethylether in die Reaktionslösung eindiffundiert, wodurch nach einigen Wochen hellorangene Kristalle isoliert und röntgenkristallographisch vermessen werden konnten.

Ausbeute: 102 mg (0,056 mmol, 37,3 % bezogen auf Lanthan(III)nitrat Hexahydrat)

FT-IR: KBr-Pressling, $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3440 ν (O-H), 2426 w, 1604 s ν_{as} (C=O), 1588 s, 1471 m, 1428 m ν_s (C=O), 1384 s, 945 m, 820 w, 715 w, 433 m. (vgl. **Abbildung 124**).

$^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, Pyrdin- d_5 , 25 °C; δ / ppm = 8,83 (d, J = 4,7 Hz, Ar-H (picha), 1H), 8,71 (d, J = 8,0 Hz, Ar-H, 2H), 8,33 (d, J = 4,7 Hz, Ar-H (picha), 1H), 7,92 (t, J = 8,2 Hz, Ar-H (picha), 1H), 7,45 (t, J = 6,3 Hz, Ar-H (picha), 1H), 7,31 (d, J = 8,0 Hz, Ar-H, 2H), 6,65 (dd, J_1 = 17,6 Hz, J_2 = 10,8 Hz, -CH=C, 1H), 5,99 (d, J = 17,6 Hz, -C=CH, 1H), 5,41 (d, J = 10,8 Hz, -C=CH, 1H). (vgl. **Abbildung 125**).

Elementaranalyse:

$\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_4](\text{NO}_3)_3\} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	%C	%H	%N
experimentelle Werte	40,01	3,40	12,97
theoretische Werte	38,17	3,09	13,05

ESI-Massenspektrometrie

$[\text{M}]^{n+}$	m/z
$\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_2\}^+$	1268,70
$\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)\}^{2+}$	603,35
$\{[\text{py-CH=CH}_2]-\text{H}\}^+$	106,07

VII.6. Hydrosilylierungsexperimente

Hydrosilylierung einer HF vorbehandelten Si(100)-Oberfläche mit dem Alkenfunktionalisierten *ferric wheel*

Reaktionsdurchführung:

Alle Lösungsmittel wurden nach der herkömmlichen Methode entgast. Im ersten Schritt wurde Si(100) als Substrat in eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Volumenverhältnis von 3:1 für 12 Minuten behandelt. Diese Lösung wurde dekantiert und die Oberfläche mehrfach für je fünf Minuten im Ultraschallbad mit MilliQ-Wasser (18,2 M Ω -cm Wasser) gereinigt. Die Oberfläche wurde im Vakuum getrocknet und in eine ausgeheizte Argon-Reaktionsapparatur überführt. Die Siliziumoberfläche wurde für vier bis zehn Minuten mit einer wässrigen 1% HF-Lösung behandelt und die Säure unter der Argonatmosphäre filtriert. Die in der Reaktionsapparatur vorbehandelte Si(100)-Oberfläche wurde im nächsten Schritt mit der Komplexlösung des in Mesitylen gelösten Alkenfunktionalisierten *ferric wheels* benetzt und für zwei Stunden bei 200 °C im Argongegenstrom unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Komplexlösungen besaßen Konzentrationen von 2,33 mM (132 mg in 20 mL Mesitylen) bzw. 1,01 mM (143 mg in 50 mL Mesitylen) für den Alkenfunktionalisierten Eisenkomplex. Zuletzt wurde die Komplexlösung filtriert und die Oberfläche mehrfach unter dem Ultraschallbad mit reinem Mesitylen und MilliQ-Wasser gereinigt, unter Vakuum getrocknet wie beschrieben charakterisiert.

Hydrosilylierung einer NH₄F vorbehandelten Si(111)-Oberfläche mit den funktionalisierten *ferric wheels*

Reaktionsdurchführung:

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach der herkömmlichen Methode entgast. Zuerst wurde Si(111) als Substrat in eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Volumenverhältnis von 3:1 für 12 Minuten behandelt. Diese Lösung wurde dekantiert und die Oberfläche mehrfach für jeweils fünf Minuten im Ultraschallbad mit MilliQ-Wasser gereinigt. Die Oberfläche wurde im Vakuum getrocknet und in eine ausgeheizte Argon-Reaktionsapparatur überführt. Die Siliziumoberfläche wurde für vier bis zehn Minuten mit einer wässrigen 40 Gew% NH₄F-Lösung behandelt und das gelöste Fluorid-Salz unter der Argonatmosphäre filtriert. Die in der Reaktionsapparatur vorbehandelte Si(111)-Oberfläche wurde im nächsten Schritt mit der Komplexlösung des in Mesitylen gelösten methoxy- bzw. Alkenfunktionalisierten *ferric wheels* benetzt und für zwei Stunden bei 200 °C im Argongegenstrom unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Komplexlösungen besaßen

Konzentrationen von 2,33 mM (132 mg in 20 mL Mesitylen) bzw. 1,01 mM (143 mg in 50 mL Mesitylen) für den Alken-funktionalisierten Eisenkomplex. Die gelöste Methoxy-funktionalisierte Eisenverbindung nahm eine Konzentration von 0,94 mM (52 mg in 20 mL Mesitylen) an. Zuletzt wurde die Komplexlösung filtriert und die Oberfläche mehrfach unter dem Ultraschallbad mit reinem Mesitylen und MilliQ-Wasser gereinigt, unter Vakuum getrocknet wie beschrieben charakterisiert.

Hydrosilylierung einer NH_4F vorbehandelten Si(111)-Oberfläche mit dem 4-Vinylpyridin für die Auftragung der unfunktionalisierten 15-MC-5-Metallakronen

Reaktionsdurchführung:

Alle Lösungsmittel wurden nach der herkömmlichen Methode entgast. Zuerst wurde Si(111) als Substrat in eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid im Volumenverhältnis von 3:1 für 12 Minuten behandelt. Diese Lösung wurde dekantiert und die Oberfläche mehrfach für je fünf Minuten im Ultraschallbad mit MilliQ-Wasser gereinigt. Die Oberfläche wurde im Vakuum getrocknet und in eine ausgeheizte Argon-Reaktionsapparatur überführt. Die Siliziumoberfläche wurde für vier bis zehn Minuten mit einer wässrigen 40 Gew% NH_4F -Lösung behandelt und das gelöste Fluorid-Salz unter der Argonatmosphäre filtriert. Die in der Reaktionsapparatur vorbehandelte Si(111)-Oberfläche wurde danach mit 4-Vinylpyridin benetzt und für zwei Stunden bei 200 °C im Argongegenstrom unter Rückflusskühlung erhitzt. Die Lösung des 4-Vinylpyridin besaß eine Konzentration von 12,6 mM (132 mg in 100 mL Mesitylen). Zuletzt wurde die Komplexlösung filtriert und die Oberfläche mehrfach unter dem Ultraschallbad mit reinem Mesitylen und MilliQ-Wasser gereinigt und unter Vakuum getrocknet. Die mit 4-Vinylpyridin vorfunktionalisierten Si(111)-Oberflächen wurden unbehandelt wie beschrieben vermessen oder mit Konzentrationen von 3,0 mM der $\{\text{SmNi}_5\}$ - (89 mg Komplex in 20 mL Lösung) bzw. $\{\text{DyNi}_5\}$ -Metallakronen (90 mg Komplex in 20 mL Lösung) weiterbehandelt. Dabei wurden die Substrate für die weitere Behandlung in eine Mischung (DMF : MilliQ-Wasser im Verhältnis von 1:1) der gelösten 15-MC-5-Metallakronen getaucht und mehrere Tage in dieser Lösung gelagert. Zuletzt wurden die behandelten Substrate von der Lösung getrennt und mehrfach mit einer reinen DMF- und MilliQ-Wasser-Lösung gereinigt sowie unter Vakuum getrocknet. Alle Si(111)-Oberflächen wurden wie beschrieben charakterisiert.

VIII. Bibliographie

- [1a] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nature*, 437, 671-679, **2005**.
- [1] L. F. Jones, A. Batsanov, E. K. Brechin, D. Collison, M. Helliwell, T. Mallah, E. J. L. McInnes, S. Piligkos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 22, 4318-4321, **2002**.
- [2] E. J. L. McInnes, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Coord. Chem. Rev.*, 249, 2577-2590, **2005**.
- [3] F. K. Larsen, J. Overgaard, S. Parsons, E. Rentschler, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 5978-5981, **2003**.
- [4] C. Cañada-Vilalta, T. A. O'Brien, M. Pink, E. R. Davidson, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 42, 7819-7829, **2003**.
- [5] R. H. Laye, F. K. Larsen, J. Overgaard, C. A. Muryn, E. J. L. McInnes, E. Rentschler, V. Sanchez, S. J. Teat, H. U. Güdel, O. Waldmann, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 9, 1125-1127, **2005**.
- [6] N.V. Gérbéléu, Y. T. Struchkov, G. A. Timco, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovic, *Dokl. Chem.*, 313, 232-234, **1991**.
- [7] N.V. Gérbéléu, Y. T. Struchkov, G. A. Timco, A. S. Batsanov, K. M. Indrichan, G. A. Popovic, *Dokl. Akad. Nauk.*, 313, 184-187, **1993**.
- [8] F. K. Larsen, E. J. L. McInnes, H. El Mkami, J. Overgaard, S. Piligkos, G. Rajaraman, E. Rentschler, A. A. Smith, G. M. Smith, V. Boote, M. Jennings, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 101-105, **2003**.
- [9] M. Affronte, A. Ghirri, S. Carretta, G. Amoretti, S. Piligkos, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3468-3470, **2004**.
- [10] A. McRobbie, A. R. Sarwar, S. Yeninas, H. Nowell, M. L. Baker, D. Allan, M. Luban, C. A. Muryn, R. G. Pritchard, R. Prozorov, G. A. Timco, F. Tuna, G. F. S. Whitehead, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.*, 47, 6251-6253, **2011**.
- [11] M. Affronte, I. Casson, A. Candini, S. Carretta, C. A. Muryn, S. J. Teat, G. A. Timco, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 6496-6500, **2005**.
- [12] A. V. Pavlishchuk, S. V. Kolotilov, M. Zeller, L. K. Thompson, A. W. Addison, *Inorg. Chem.*, 53, 1320-1330, **2014**.
- [13] M. Cal, A. Kotynia, L. Jaremko, M. Jaremko, M. Lisowski, M. Cebo, J. Brasun, P. Stefanowicz, *Dalton Trans.*, 44, 11172-11181, **2015**.
- [14] E. R. Trivedi, S. V. Eliseeva, J. Jankolovits, M. M. Olmstead, S. Petoud, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1526-1534, **2014**.
- [15] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Chin. Chem. Lett.*, 26, 444-448, **2015**.
- [16] M. Ulrich, R. J. F. Berger, S. Jana, T. Pape, R. Fröhlich, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.*, 40, 1144-1157, **2011**.

- [17] S. H. Seda, J. Janczak, J. Lisowski, *Inorg. Chem. Commun.*, 9, 792-796, **2006**.
- [18] T. Afrati, C. Dendrinou-Samara, C. Raptopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, A. Tsipis, D. P. Kessissoglou, *Inorg. Chem.*, 47, 7545-7555, **2008**.
- [19] G. Psomas, A. J. Stemmler, C. Dendrinou-Samara, J. J. Bodwin, M. Schneider, M. Alexiou, J. W. Kampf, D. P. Kessissoglou, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 40, 1562-1570, **2001**.
- [20] J. Jankolovits, C. M. Andolina, J. W. Kampf, N. R. Kenneth, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 50, 9660-9664, **2011**.
- [21] C. Y. Chow, E. R. Trivedi, V. L. Pecoraro, C. M. Zaleski, *Comment. Inorg. Chem.*, 35, 214-253, **2015**.
- [22] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.*, 52, 5063-5076, **2013**.
- [23] G. Mezei, C. M. Zaleski, V. L. Pecoraro, *Chem. Rev.*, 107, 4933-5003, **2007**.
- [24] J. Jankolovits, J. W. Kampf, V. L. Pecoraro, *Polyhedron*, 52, 491-499, **2013**.
- [25] F. P. Xiao, F. J. Long-Fei, C. Gong-Zhen, J. Zhen-Ping, *Polyhedron*, 26, 2695-2702, **2007**.
- [26] P. Happ, C. Plenk, E. Rentschler, *Coord. Chem. Rev.*, 289, 238-260, **2015**.
- [27] A. Kredel, *Dissertation*, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2016**.
- [28] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 141, 6442, **1993**.
- [29] B. N. Figgis, R. L. Martin, *J. Chem. Soc.*, 3837-3846, **1956**.
- [30] P. Anderson, *Phys. Rev.*, 79, 350-356, **1950**.
- [31] J. Kanamori, *J. Phys. Chem. Solids.*, 10, 87-89, **1959**.
- [32] J. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids.*, 6, 287-297, **1958**.
- [33a] R. Sessoli, D. Gatteschi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42, 268-297, **2003**.
- [33b] H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.*, 276, 1-33, **2014**.
- [34] M. Manoli, A. Collins, S. Parsons, A. Candini, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 11129-11139, **2008**.
- [35] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature*, 383, 145-147, **1996**.
- [36] K. N. Shrivastava, *Phys. Stat. Solidi B*, 117, 437-458, **1983**.
- [37] A. M. Ako, I. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 4926-4929, **2006**.
- [38] A. Cornia, L. Gregoli, C. Danieli, A. Caneschi, R. Sessoli, L. Sorace, A. L. Barra, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chim. Acta*, 361, 3481-3488, **2008**.
- [39] T. Lis, *Acta Crystallogr. B*, 36, 2042-2046, **1980**.
- [40] (a) C. Loosli, S. X. Liu, A. Neels, S. Decurtis, *Z. Kristallogr.-New Cryst. Struct.*, 221, 135-141, **2006**; (b) D. N. Woodruff, R. E. P. Winpenny, R. A. Layfield, *Chem. Rev.*, 113, 5110-5148, **2013**.
- [41] F. Neese, D. Pantazis, *Faraday Discuss.*, 148, 229-238, **2011**.
- [42] M. Julliere, *Phys. Lett. A*, 54, 225-226, **1975**.
- [43] R. Wood, *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, 555-561, **2009**.
- [44] A. K. Pati, *Phys. Rev. A*, 63, 14302, **2001**.

- [45] (a) F. Bloch, *Phys. Rev.*, 70, 460-474, **1946**; (b) M.A. Nielsen, L. J. Chuang, *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press, ISBN 978-0-521-63505-5, **2000**.
- [46] M. Affronte, *J. Mater. Chem.*, 19, 1731-1737, **2009**.
- [47] D. P. DiVincenzo, *Fortschr. Phys.*, 48, 771-783, **2000**.
- [48] F. Vatan, C. Williams, *Phys. Rev. A*, 69, 32315, **2004**.
- [49a] A. Ardavan, O. Rival, J. J. L. Morton, S. J. Blundell, A. M. Tyryshkin, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Phys. Rev. Lett.*, 98, 57201, **2007**.
- [49b] (a) <http://blogs.nature.com/news/2012/08/d-wave-quantum-computer-solves-protein-folding-problem.html>; (b) <http://phys.org/news/2012-08-d-wave-quantum-method-protein-problem.html>; (c) <http://phys.org/news/2011-05-d-wave-quantum.html>; abgerufen am 29.01.2016 um 16⁰².
- [49c] A. Perdomo-Ortiz, N. Dickson, M. Drew-Brook, G. Rose, A. Aspuru-Guzik, *Sci. Rep.*, 2, 571, 1-7, **2012**.
- [50] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 3-527-31546-2, **2006**.
- [51] A. C. Levi, *Surf. Sci.*, 426, 308-318, **1999**.
- [52] D. W. Schubert, T. Dunkel, *Mater. Res. Innov.*, 7, 314-321, **2004**.
- [53] J. K. Nørskov, *Rep. Prog. Phys.*, 53, 1253-1295, **1990**.
- [54] D. Troegel, J. Strohrer, *Coord. Chem. Rev.*, 255, 13-14, 1440-1459, **2011**.
- [55] C. E. Hoyle, C. N. Bowman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 1540-1573, **2010**.
- [56] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2004-2021, **2001**.
- [57] M. Itoh, K. Inoue, K. Iwata, J. Ishikawa, Y. Takenaka, *Adv. Mater.*, 9, 1187-1190, **1997**.
- [58] F. Effenberger, G. Götz, B. Bidlingmaier, M. Wezstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, 2462-2464, **1998**.
- [59] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 3145-3155, **1995**.
- [60] A. B. Sieval, A. L. Demirel, J. W. M. Nissink, M. R. Linford, J. H. van der Maas, W. H. de Jeu, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *Langmuir*, 14, 1759-1768, **1998**.
- [61] J. B. Schlenoff, M. Li, H. Ly, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 12528-12536, **1995**.
- [62] J. M. Buriak, *Chem. Rev.*, 102, 1271-1308, **2002**.
- [63] N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.*, 64, 1110-1114, **1960**.
- [64] G. W. Trucks, K. Raghavachari, G. S. Higashi, Y. J. Chabal, *Phys. Rev. Lett.*, 65, 504-507, **1990**.
- [65] (a) N. S. Jacobson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76, 3-28, **1993**; (b) H. Ulbricht, G. Moos, T. Hertel, *Phys. Rev. B*, 66, 075404-1-075404-7, **2002**.
- [66] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.*, 65, 151-257, **2000**.
- [67] (a) G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, 55, 726-735, **1982** ; (b) G. Binnig, H. Rohrer, *IBM J. Res. Dev.*, 30, 355-369, **1986**.

- [68] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Application*, Springer-Verlag, ISBN 3-540-59346-2, **1995**.
- [69] (a) M. Tanimoto, Y. Nakano, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 553-556, **1990**; (b) R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1972-1975, **1986**.
- [70] J. A. Stroscio, W. J. Kaiser, *Scanning Tunneling Microscopy*, Academic Press, New York, **1993**.
- [71] K. Petukhov, M. S. Alam, H. Rupp, S. Strömsdörfer, P. Müller, A. Scheurer, R. W. Saalfrank, J. Kortus, A. Postnikov, L. K. Thompson, J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.*, **253**, 2387-2398, **2009**.
- [72] G. Binnig, C. F. Quate, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930-933, **1986**.
- [73] F. Ohnesorge, G. Binnig, *Science*, **260**, 1451-1456, **1993**.
- [74] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surf. Sci.*, **290**, L688-L692, **1993**.
- [75] M. Tolan, *X-Ray Scattering From Soft-Matter Thin Films*, Springer-Verlag, ISBN 3-540-65182-9, **1998**.
- [76] L. G. Parrat, *Phys. Rev.*, **95**, 359-369, **1954**.
- [77] M. Krumrey, M. Hoffmann, G. Ulm, K. Hasche, P. Thomsen-Schmidt, *Thin Solid Films*, **459**, 241-244, **2004**.
- [78] D. Briggs, M. P. Seah, *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, ISBN 0-471-26279-X, **1983**.
- [79] J. Stöhr, *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Series in Surface Science, **25**, ISBN 3-540-54422-4, **1992**.
- [80] <http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html>, abgerufen am 22.01.2016 um 13¹⁵ Uhr.
- [81a] M. Clemente-Leon, H. Soyer, C. Mingotaud, C. J. Gomez-Garcia, E. Coronado, P. Delhaes, *Mol. Cryst. And Liq. Cryst.*, **334**, 669-677, **1999**.
- [81b] J. Gómez-Segura, J. Veciana, D. Ruiz-Molina, *Chem. Commun.*, 3699-3707, **36**, **2007**.
- [82] M. Mannini, P. Sainctavit, R. Sessoli, C. Cartier dit Moulin, F. Pineider, M. A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, *Chem. Eur. J.*, **14**, 7530-7535, **2008**.
- [83] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, G. van der Laan, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, 1943-1946, **1992**.
- [84] D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini, R. Sessoli, *Inorg. Chem.*, **48**, 3408-3419, **2009**.
- [85] F. Moro, R. Biagi, V. Corradini, M. Evangelisti, A. Gambardella, V. De Renzi, U. Del Pennino, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, F. R. Romero, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14936-14942, **2012**.
- [86] P. Jonkheijm, D. Weinrich, H. Schröder, C. N. Niemeyer, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 9618-9647, **2008**.
- [87] M. Mannini, F. Pineider, P. Sainctavit, C. Danieli, E. Otero, C. Sciancalepore, A. M. Talarico, M. A. Arrio, A. Cornia, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Nat. Mater.*, **8**, 194-197, **2009**.
- [88] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.*, **6**, 914-931, **2007**.
- [89] G. F. Koster, H. Statz, *Phys. Rev.*, **113**, 445-454, **1959**.
- [90] J. Stöhr, *J. Magn. Magn. Mater.*, **200**, 470-497, **1999**.

- [91] M. Mannini, E. Tancini, L. Sorace, P. Saintavit, M. A. Arrio, Y. Qian, E. Otero, D. Chiappe, L. Margheriti, J. C. Cezar, R. Sessoli, A. Cornia, *Inorg. Chem.*, 50, 2911-2917, **2011**.
- [92] A. Caneschi, D. Gatteschi, F. Totti, *Coord. Chem. Rev.*, 289-290, 357-378, **2015**.
- [93] H. Jalili, J. W. Han, Y. Kuru, Z. Cai, B. Yildiz, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2, 801-807, **2011**.
- [94] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.*, 43, 43-47, **1979**.
- [95] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, A. Fert, *Nat. Phys.*, 6, 615-620, **2010**.
- [96] L. Malavolti, V. Lanzilotto, S. Ninova, L. Poggini, I. Cimatti, B. Cortigiani, L. Margheriti, D. Chiappe, E. Otero, P. Saintavit, F. Totti, A. Cornia, M. Mannini, R. Sessoli, *Nano Lett.*, 15, 535-541, **2015**.
- [97] V. M. Lebarbier, D. Mei, D. H. Kim, A. Andersen, J. L. Male, J. E. Holladay, R. Rousseau, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, 115, 17440-17451, **2011**.
- [98] C. F. Hirjibehedin, C. Y. Lin, C. Yuan Lin, A. F. Otte, M. Ternes, C. P. Lutz, B. A. Jones, A. J. Heinrich, *Science*, 317, 1199-1203, **2007**.
- [99] P. Erler, P. Schmitt, N. Barth, A. Irmeler, S. Bouvron, T. Huhn, U. Groth, F. Pauly, L. Gragnaniello, M. Fonin, *Nano Lett.*, 15, 4546-4552, **2015**.
- [100] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, P. Saintavit, M. A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, R. Sessoli, *Nature*, 468, 417-422, **2010**.
- [101] A. Cornia, M. Mannini, P. Saintavit, R. Sessoli, *Chem. Soc. Rev.*, 40, 3076-3091, **2011**.
- [102] J. D. Rinehart, J. R. Long, *Chem. Sci.*, 2, 2078-2085, **2011**.
- [103] S. Stepanow, J. Honolka, P. Gamardella, L. Vitali, N. Abdurakhmanova, T. Chun Tseng, S. Rauschenbach, S. L. Tait, V. Sessi, S. Klyatskaya, M. Ruben, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 11900-11901, **2010**.
- [104] L. Margheriti, D. Chiappe, M. Mannini, P. E. Car, P. Saintavit, M. A. Arrio, F. B. de Mongeot, J. C. Cezar, F. M. Piras, A. Magnani, E. Otero, A. Caneschi, R. Sessoli, *Adv. Mater.*, 22, 5488-5493, **2010**.
- [105] H. Wang, B. W. Wang, Y. Bian, S. Gao, J. Jiang, *Coord. Chem. Rev.*, 306, 195-216, **2016**.
- [106] M. Mannini, F. Bertani, C. Tudisco, L. Malavolti, L. Poggini, K. Misztal, D. Menozzi, A. Motta, E. Otero, P. Ohresser, P. Saintavit, G. G. Condorelli, E. Dalcanale, R. Sessoli, *Nature Commun.*, 5, 4582, 1-8, **2014**.
- [107] A. L. Rizzini, C. Krull, A. Mugarza, T. Balashov, C. Nistor, R. Piquerel, S. Klyatskaya, M. Ruben, P. M. Sheverdyeva, P. Moras, C. Carbone, C. Stamm, P. S. Miedema, P. K. Thakur, V. Sessi, M. Soares, F. Yakhou-Harris, J. C. Cezar, S. Stepanow, P. Gambardella, *Surf. Sci.*, 630, 361-374, **2014**.
- [108] Y. Lan, S. Klatskaya, M. Ruben, O. Fuhr, W. Wernsdorfer, A. Candini, V. Corradini, A. L. Rizzini, U. del Pennino, F. Troiani, L. Joly, D. Klar, H. Wende, M. Affronte, *J. Mater. Chem. C*, 3, 9794-9801, **2015**.
- [109] T. Komeda, *Surf. Sci.*, 630, 343-355, **2014**.
- [110] M. Cavallini, D. Gentili, P. Greco, F. Valle, F. Biscarini, *Nat. Protoc.*, 7, 1668-1676, **2012**.

- [111] M. Mannini, D. Bonacchi, L. Zoppi, F. M. Piras, E. A. Speets, A. Caneschi, A. Cornia, A. Magnani, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Nano Lett.*, 5, 1435-1438, **2005**.
- [112] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin, *Science*, 283, 661-663, 1999.
- [113] E. Rentschler, G. A. Timco, T. Weyhermüller, V. B. Arion, A. S. Batsanov, *J. Inorg. Biochem.*, 86, 398, **2001**.
- [114] C. N. R. Rao, S. Natarajan, R. Vaidhyanathan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 1466-1496, **2004**.
- [115] M. Johann, *Adressierung Eisen(III)-haltiger Ringsysteme auf Gold*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2008**.
- [116] P. Czaja, *Homo- und heterometallische Eisen(III)cluster mit para-funktionalisierten Phenolaten als oberflächenaktive Materialien*, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, **2013**.
- [117] (a) G. K. Shenoy, *Mössbauer isomer shifts*, Springer-Verlag, ISBN 978-1-4899-0462-1, **1984**; (b) S. S. Bashkurov, E. K. Sadykov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 180, 137, **1968**.
- [118] <http://www.qdusa.com/sitedocs/productBrochures/1014-003.pdf> abgerufen am 09.02.2016; um 13⁴¹ Uhr.
- [119] (a) C. Diaz, J. Ribas, R. Costa, J. Tercero, M. S. El Fallah, X. Solans, M. Font-Bardía, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4, 675-681, **2000**; (b) D. Gatteschi, L. Pardi, *Gazz. Chim. Ital.*, 123, 231-240, **1993**.
- [120] C. Delfs, D. Gatteschi, L. Pardi, R. Sessoli, K. Wieghardt, D. Hanke, *Inorg. Chem.*, 32, 3099-3103, **1993**.
- [121] (a) S. Herold, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 36, 50-58, **1997**; (b) T. C. Stamatatos, A. G. Christou, S. Mukherjee, K. M. Poole, C. Lampropoulos, K. A. Abboud, T. A. O'Brien, G. Christou, *Inorg. Chem.*, 47, 9021-9034, **2008**.
- [122] W. Lovenberg, *Iron-Sulfur Proteins*, Volume II, Academic Press, ISBN 0-12-456002-4, **1973**.
- [123] D. Witt, *Synthesis*, 16, 2491-2509, **2008**.
- [124] E. Pinard, A. Alanine, A. Bourson, B. Büttelmann, R. Gill, M. P. Heitz, G. Jaeschke, V. Mutel, G. Trube, R. Wyler, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 11, 2173-2176, **2001**.
- [125] C. M. Kacher, I. M. Weiss, R. J. Stewart, C. F. Schmidt, P. K. Hansma, M. Radmacher, M. Fritz, *Eur. Biophys. J. Biophys.*, 28, 611-688, **2000**.
- [126] A. M. Ako, H. Maid, S. Sperner, S. H. Zaidi, R. W. Saalfrank, M. S. Alam, P. Müller, F. W. Heinemann, *Supramol. Chem.*, 17, 315-321, **2005**.
- [127] http://www.emdmillipore.com/US/en/product/Milli-Q-Integral-Water-Purification-System,MM_NF-C72876; abgerufen am 12.02.2016 um 15⁰⁶ Uhr.
- [128] <http://www.plano-em.de/katalog/probenpraeparation-allgemein/wafer/#cid768>; abgerufen am 14.02.2016 um 13³⁴ Uhr.
- [129] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corporation, ISBN 0-9627026-2-5, **1992**.

- [130] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5, 4709-4714, **1972**.
- [131] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, *Surf. Interface Anal.*, 36, 1564-1574, **2004**.
- [132] S. Tougaard, *Surf. Interface Anal.*, 11, 453-472, **1988**.
- [133] M. P. Seah, *Surf. Sci.*, 420, 285-294, **1999**.
- [134] M. Repoux, *Surf. Interface Anal.*, 18, 567-570, **1992**.
- [135] <http://www.cem.msu.edu/~cem924sg/XPSASFs.html>; abgerufen am 15.02.2016 um 15⁰⁰ Uhr.
- [136] <https://www.helmholtz-berlin.de>; abgerufen am 16.02.2016 um 8³⁷ Uhr.
- [137] K. Johnsen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 70, 619-626, **1973**.
- [138] (a) M. E. Lines, *J. Chem. Phys.*, 55, 2977-2984, 1971; (b) F. Lloret, M. Julve, J. Cano, R. Ruiz-García, E. Pardo, *Inorg. Chim. Acta*, 361, 3432-3445, 2008; (c) M. Murrie, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 1986-1995, **2010**.
- [139] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, de Gruyter Verlag, ISBN 3-1101-179032, **2003**.
- [140] J. H. Gross, *Massenspektrometrie – Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum Verlag, ISBN 978-3-8274-2981-0 (eBook), **2013**.
- [141] R. J. Blagg, L. Ungur, F. Tuna, J. Speak, P. Comar, D. Collison, W. Wernsdorfer, E. J. L. McInnes, L. F. Chibotaru, R. E. P. Winpenny, *Nat. Chem.*, 5, 673-678, **2013**.
- [142] N. V. Prokof'ev, P. C. E. Stamp, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 5794-5797, **1998**.
- [143] Y. N. Guo, G. F. Xu, Y. Guo, J. Tang, *Dalton Trans.*, 40, 9953-9963, **2011**.
- [144] F. H. Zhao, H. Li, Y. X. Che, J. M. Zheng, V. Vieru, L. F. Chibotaru, F. Grandjean, G. J. Long, *Inorg. Chem.*, 53, 9785-9799, **2014**.
- [145] M.B. Walker, *Can. J. Phys.*, 46, 1347-1353, **1968**.
- [146] P. Hänggi, P. Talkner, M. Borkovec, *Rev. Mod. Phys.*, 62, 251-341, **1990**.
- [147] C. S. Johnson Jr., *Prog. Nucl. Mag. Res. Sp.*, 34, 203-256, **1999**.
- [148] N. E. Kuz'mina, S. V. Moiseev, V. I. Krylov, V. A. Yashkir, V. A. Merkulov, *J. Anal. Chem.*, 70, 843-849, **2015**.
- [149] S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 3430-3434, **2008**.
- [150] S. Bala, M. S. Bishwas, B. Pramanik, S. Khanra, K. M. Fromm, P. Poddar, R. Mondal, *Inorg. Chem.*, 54, 8197-8206, **2015**.
- [151] S. Yamauchi, T. Fujinami, N. Matsumoto, N. Mochida, T. Ishida, Y. Sunatsuki, M. Watanabe, M. Tsuchimoto, C. Coletti, N. Re, *Inorg. Chem.* 53, 5961-5971, **2014**.
- [152] Y. Guo, G. F. Xu, C. Wang, T. T. Cao, J. Tang, Z. Q. Liu, Y. Ma, S. Ping Yan, P. Cheng, D. Z. Liao, *Dalton. Trans.*, 41, 1624-1629, **2012**.
- [153] M. Hirahara, S. Nagai, K. Takahashi, K. Sato, T. Yui, M. Yagi, *Inorg. Chem.*, 54, 7627-7635, **2015**.
- [154] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Z. anorg. allg. Chem.*, 634, 771-777, **2008**.

- [155] G. G. Herman, W. Lippens, A. M. Goeminne, M. Steenland, N. M. Bleton, *Acta Cryst. C*, 59, 294-298, **2003**.
- [156] A. Tarnowska, M. Jarosz, J. Jurczak, *Synthesis*, 3, 369-372, **2004**.
- [157] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, **2006**.
- [158] <http://www.jascoinc.com/spectroscopy/ftir-spectrometers>; abgerufen am 08.03.2016 um 10²⁴ Uhr.
- [159] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giavazzo, A. Guagliardi, A. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 32, 115-119, **1999**.
- [160] M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giavazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.*, 36, 1103, **2003**.
- [161] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A*, 64, 112-122, **2008**.
- [162] <http://www.crystalimpact.com/diamond/v31.htm>; abgerufen am 08.03.2016 um 11¹⁴ Uhr
- [163] <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/csd-system/components/mercury/>; abgerufen am 08.03.2016 um 11¹⁶ Uhr
- [164] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Cryst.*, 42, 339-341, **2009**.
- [165] (a) E. Bill, jullX Program, Version 1.4.1, Max Planck Institut für Bioanorganische Chemie, Mühlheim an der Ruhr, 2008; (b) J. W. Shin, A. R. Jeong, S. Hayami, D. Moon, K. S. Min, *Inorg. Chem. Front.*, 2, 763-770, **2015**.
- [166] K. Lagarec, D. A. Rancourt, *Recoil - Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*, Department of Physics, University of Ottawa, Ontario, Kanada, **1992**.
- [167] <https://www.asylumresearch.com/Products/Cypher/CypherBrochureHR.pdf>; abgerufen am 08.03.2016 um 16²¹ Uhr.
- [168] <http://www.nanoworld.com/ultra-high-frequency-afm-tip-arrow-uhf-aud>; abgerufen am 08.03.2015 um 16²³ Uhr.
- [169] S. Rode, R. Stark, J. Lübke, L. Tröger, J. Schütte, K. Umeda, K. Kobayashi, H. Yamada, A. Kühnle, *Rev. Sci. Instrum.*, 82, 073703, **2011**.
- [170] <http://www.nanoandmore.com/AFM-Probe-PPP-NCHAuD.html>; abgerufen am 08.03.2016 um 16³¹ Uhr.
- [171] <https://www.wavemetrics.com/>; abgerufen am 08.03.2016 um 16³² Uhr.
- [172] <http://gwyddion.net/>; abgerufen am 08.03.2016 um 16³³ Uhr.
- [173] http://www.helmholtz-berlin.de/quellen/bessy/elektronenspeicherring/index_de.html; abgerufen am 08.03.2016 um 17²⁷ Uhr.
- [174] <https://www.phil.com/>; abgerufen am 08.03.2016 um 17⁵² Uhr.
- [175] <https://www.bruker.com/products/mr/nmr.html>; abgerufen am 08.03.2016 um 17⁵⁶ Uhr.
- [176] <http://mestrelab.com/>; abgerufen am 08.03.2016 um 17⁵⁷ Uhr.

- [177] http://www.waters.com/waters/de_DE/LockSpray-Exact-Mass-Ionization-Source-/nav.htm?cid=1000396&locale=de_DE; abgerufen am 08.03.2016 um 17⁵⁸ Uhr.
- [178] C. Navarra, P. Gavezzotti, D. Monti, W. Panzeri, S. Riva, *J. Mol. Catal. B.-Enzym.*, **84**, 115-120, **2012**.
- [179] F. P. V. Paoloni, S. Kelling, J. Huang, S. R. Elliot, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 372-379, **2011**.
- [180] N. Otto, T. Opatz, *Beilstein J. Org. Chem.*, **8**, 1105-1111, **2012**.
- [181] S. J. Dunne, L. A. Summers, E. I. Von Nagy-Felsobuki, *Phosphorous Sulfur*, **72**, 103-119, **1992**.
- [182] M. Watanabe, S. Suga, J. I. Yoshida, *B. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 243-247, **2000**.
- [183] P. Bakuzis, M. L. F. Bakuzis, C. C. Fortes, R. Santos, *J. Org. Chem.*, **41**, 2769-2770, **1976**.
- [184] S. Carboni, A. Da Settimo, I. Tonetti, *J. Heterocyclic Chem.*, **7**, 875-878, **1970**.
- [185] G. Aromí, A. S. Batsanov, P. Christian, M. Helliwell, A. Parkin, S. Parsons, A. A. Smith, G. A. Timco, R. E. P. Winpenny, *Chem. Eur. J.*, **9**, 5142-5161, **2003**.

IX. Abkürzungen und physikalische Einheiten

IX.1. Physikalische Naturkonstanten

1 eV	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$	Energieeinheit in der Teilchenphysik
h	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	Plancksches Wirkungsquantum
μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Vs} \cdot \text{Am}^{-1}$	magnetische Feldkonstante
N_A	$6,0223 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
k_B	$1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
μ_B	$9,274 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$	Bohrsches Magneton
g_e	2,00232	g -Faktor des Elektrons
e	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
c	$299792458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
R	$8,314 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ideale Gaskonstante

IX.2. Verwendete Abkürzungen

ÜM	Übergangsmetall
piv	Pivalat (Anion der Triemethyllessigsäure)
Et ₂ NH	Diethylamin
{Cr ₈ }	[Cr ₈ F ₈ (piv) ₁₆]·Et ₂ NH
{Fe ₆ }	[Fe ₆ O ₂ (OH) ₂ (piv) ₁₀ (hep) ₂]
{Fe ₈ }	[Fe ₈ F ₈ (piv) ₁₆]·Et ₂ NH
Me ₂ CO	Aceton
OMe	Methanolat
{Fe ₁₀ }	[Fe ₁₀ (Ome) ₂₀ (piv) ₁₀]
{Fe ₇ M ^{II} }	[Fe ₇ M ^{II} F ₈ (piv) ₁₆]·Et ₂ NH
{Cr ₇ M ^{II} }	[Cr ₇ M ^{II} F ₈ (piv) ₁₆]·Et ₂ NH
{Cr ₆ Ce}	[(Cr ₆ CeF ₇ (piv) ₁₄ (THF) ₂]
THF	Tetrahydrofuran
Å	Angstrom
{Cr ₁₂ Gd ₄ }	[(Et ₂ NH ₂)(Cr ₆ Gd ₂ F ₉ (piv) ₁₃] ₂
{Cr ₆ Y ₂ }	[(Et ₂ NH ₂)(Cr ₆ Y ₂ F ₈ (piv) ₁₇)]·H ₂ O
picha	2-Picolinhydroxamsäure
SMM	Single molecule magnet (Einzelmolekülmagnet)
{SmNi ₅ }	[SmNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃ ·10 H ₂ O

{LaZn ₅ }	[LaZn ₅ (picha) ₅ (OH)(pyridine) ₄](NO ₃) ₃ ·4 H ₂ O
{DyNi ₅ }	[DyNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃ ·10 H ₂ O
ESR-Spektroskopie	Elektronenspinresonanz-Spektroskopie
{Mn ₁₂ Ac}	[Mn ₁₂ O ₁₂ (CH ₃ COO) ₁₆ (H ₂ O) ₄]·2 CH ₃ COOH·4H ₂ O
{Fe ₄ }	[Fe ₄ (Ome) ₆ (dpm) ₆]
Hdpm	Dipivaloylmethan
{TbPc ₂ }	[Tb(C ₃₂ H ₁₆ N ₈) ₂]
GKA	Goodenough-Kanamori-Anderson
U_{eff}	Effektive Energiebarriere
D	Magnetische Anisotropie
S	Gesamtspinzustand des Komplexes
SAM	Self assembled monolayer
ATR-FTIR	Attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy
STM	Scanning tunnelling microscope
AFM	Atomic force microscope
NEXAFS	Near edge X-ray absorption fine structure
XAS	X-ray absorbtion spectroscopy
XRR	X-ray reflectometry
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy
ESCA	Electron spectroscopy for chemical analysis
CCT	Constant-Current Topography
CITS	Current-Imaging Tunneling Spectroscopy
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Z	Ordnungszahl der Elemente
HOPG	Highly oriented pyrolytic graphite
XMCD	X-ray magnetic circular dichroism
bet	Glycylbetain
{Mn ₁₂ bet}	[Mn ₁₂ O ₁₂ (bet) ₁₆ (EtOH) ₄](PF ₆) ₁₄ · 4 CH ₃ CN·H ₂ O
{(Fe ₄)-Sac}	[Fe ₄ (acetylthioundecan-1-ol) ₂ (dpm) ₆]
AcS-undecan-1-ol	11-(acetylthio)-2,2-bis(hydroxymethyl)undecan-1-ol
{(Fe ₃ Cr)-Sac}	[Fe ₃ Cr(acetylthioundecan-1-ol) ₂ (dpm) ₆]
IETS	Inelastic electron tunneling spectroscopy
ESD	Electrospray deposition
XNLD	X-ray linear dichroism
{Tb ₂ Pc ₃ }	[Tb ₂ (C ₃₂ H ₁₆ N ₈) ₃]
LCW	Lithographically controlled wetting
μ CP	Microcontact printing
{Fe ₈ }-(<i>mph</i>)	[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-Ome) ₈]·H ₂ O
{Fe ₈ }-(<i>htan</i>)	[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-Sme) ₈]·H ₂ O

{Fe ₈ }-aph)	[Fe ₈ F ₄ (piv) ₁₂ (O-Ph-CH ₂ -CH=CH ₂) ₈ ·H ₂ O
δ	Isomerieverschiebung (Mössbauer)
Δ _Q	Quadrupolaufspaltung (Mössbauer)
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
J	Austauschkopplungskonstante
ITO	Irreduziblen Tensor Operator Formalismus
ASF	Atomic sensitivity factor
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
{Fe ₇ Co}	[Fe ₇ CoF ₈ (piv) ₁₆][ⁿ Pr ₂ NH ₂]
[Co ₂ (piv) ₆]	[Co ₂ (H ₂ O)(piv) ₃ (Hpiv) ₃]
{SmNi ₅ }	[SmNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃ ·10 H ₂ O
{DyNi ₅ }	[DyNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃ ·10 H ₂ O
{SmNi ₅ }-vp	[SmNi ₅ (picha) ₅ (py-CH=CH ₂) ₈](NO ₃) ₃
{DyNi ₅ }-vp	[DyNi ₅ (picha) ₅ (py-CH=CH ₂) ₈](NO ₃) ₃
{LnNi ₅ }-mmp	[LnNi ₅ (picha) ₅ (py-SMe) ₈](NO ₃) ₃ mit Ln = Sm Dy
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
{LaZn ₅ }	[LaZn ₅ (picha) ₅ (py) ₄](NO ₃) ₃
{LaZn ₅ }-vp	[LaZn ₅ (picha) ₅ (py-CH=CH ₂) ₅](NO ₃) ₃
COSY NMR	Correlation nuclear magnetic resonance spectroscopy
DOSY NMR	Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy
DMF	N,N-Dimethylformamid
{TbNi ₅ }	[TbNi ₅ (picha) ₅](NO ₃) ₃
T _C	Curie-Temperatur
I	Elektrische Stromstärke
T _N	Néel-Temperatur
OZ	Oxidationszustand
T	Temperatur
B	Magnetflussdichte
H	Magnetische Feldstärke
Å	Angstrom
ν _s	symmetrische Valenzschwingung (IR)
ν _{as}	assymmetrische Valenzschwingung (IR)
δ _s	symmetrische Deformationsschwingung (IR)
δ _{as}	assymmetrische Deformationsschwingung (IR)
M	Magnetisierung
m	magnetisches Dipolmoment

IX.3. Spin-only Werte

Tabelle 4: Auflistung einiger spin-only Werte in Abhängigkeit vom Elektronenspin

S	$\chi \cdot T / \text{cm}^3 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$	μ_{eff} / μ_B
1/2	0,375	1,73
1	1	2,83
3/2	1,876	3,87
2	3,001	4,9
5/2	4,377	5,92

X. Spektrenanhang

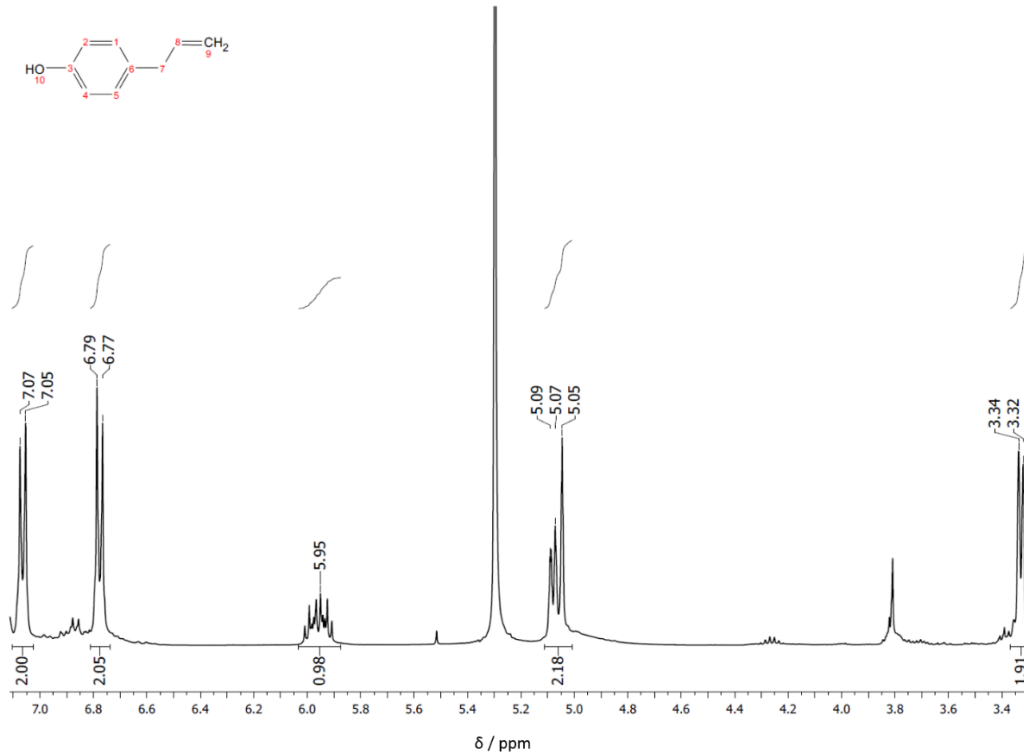


Abbildung 86: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Allylphenol in CDCl_3

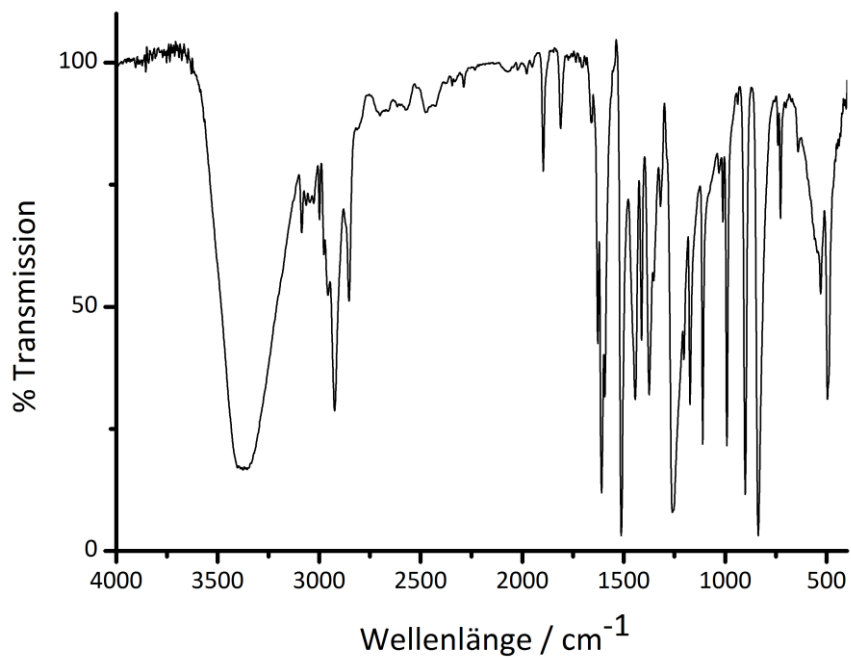


Abbildung 87: FT-IR-Spektrum von 4-Vinylphenol

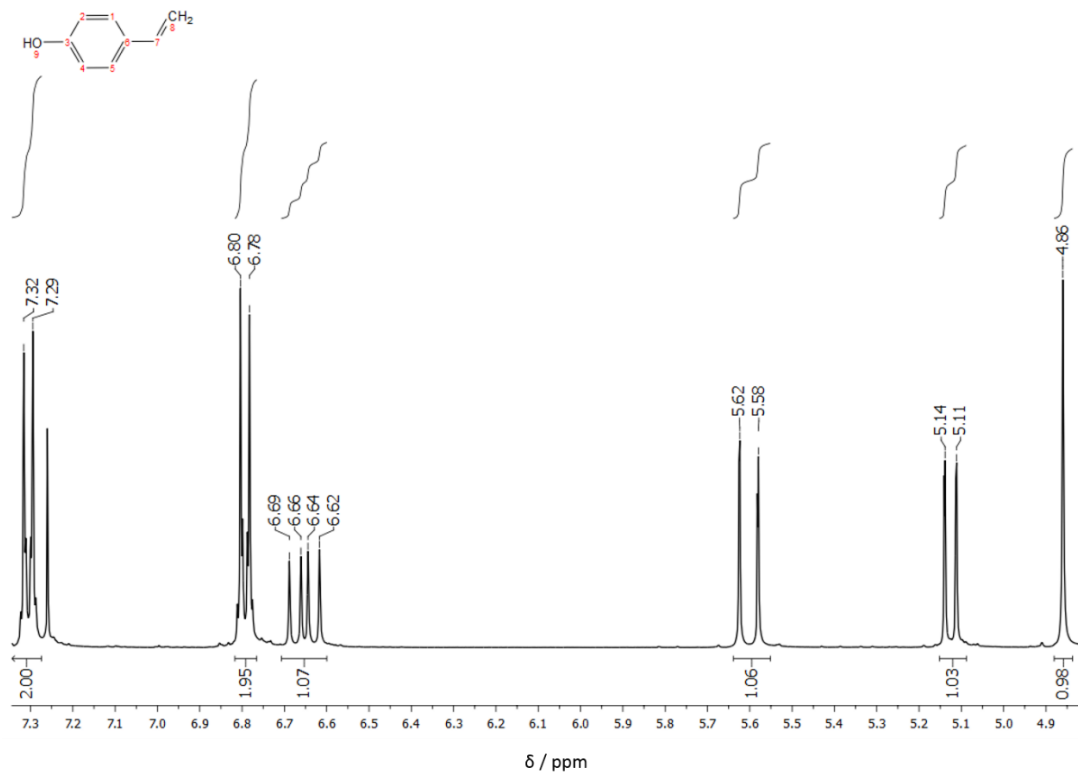


Abbildung 88: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4-Vinylphenol in CDCl_3

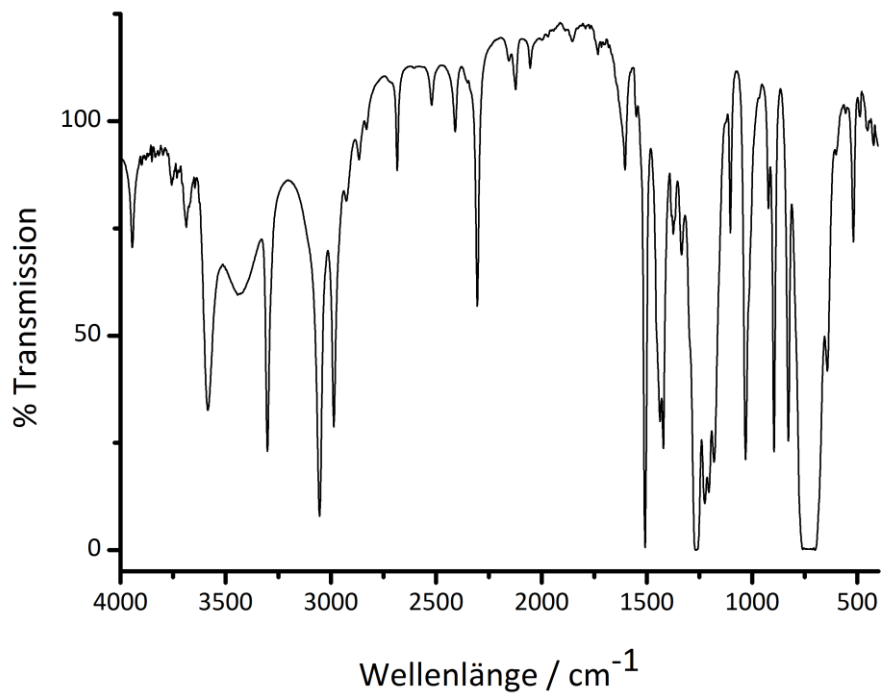


Abbildung 89: FT-IR-Spektrum von 4-Propargylphenol

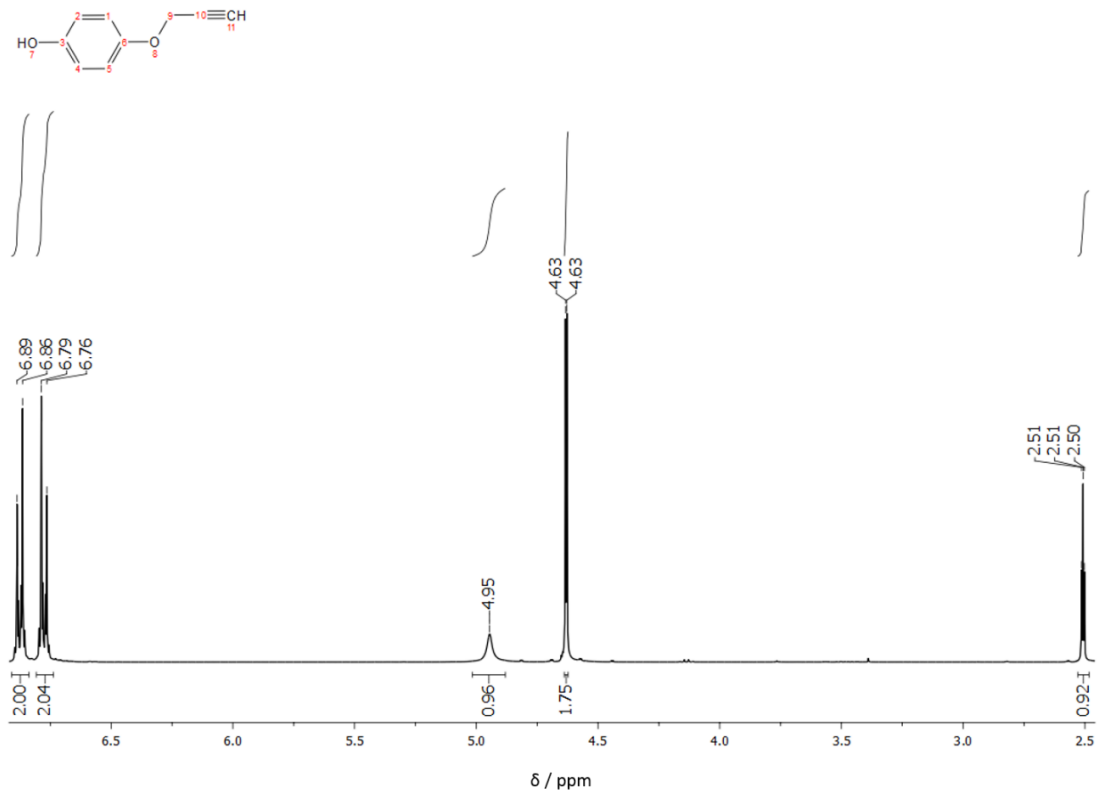


Abbildung 90: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Propargylphenol in CDCl_3

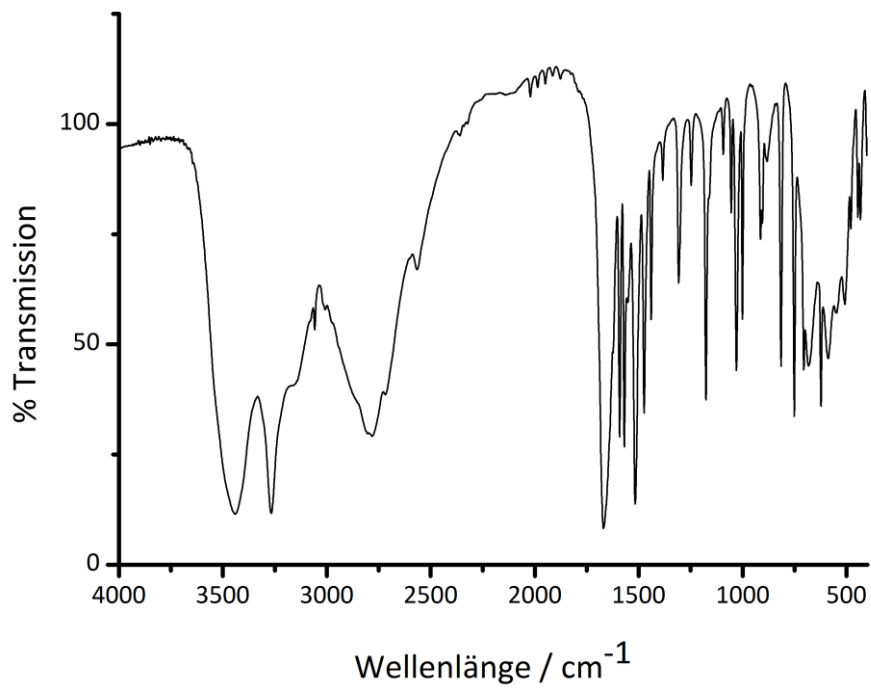


Abbildung 91: FT-IR-Spektrum von 2-Picolinhydroxamsäure

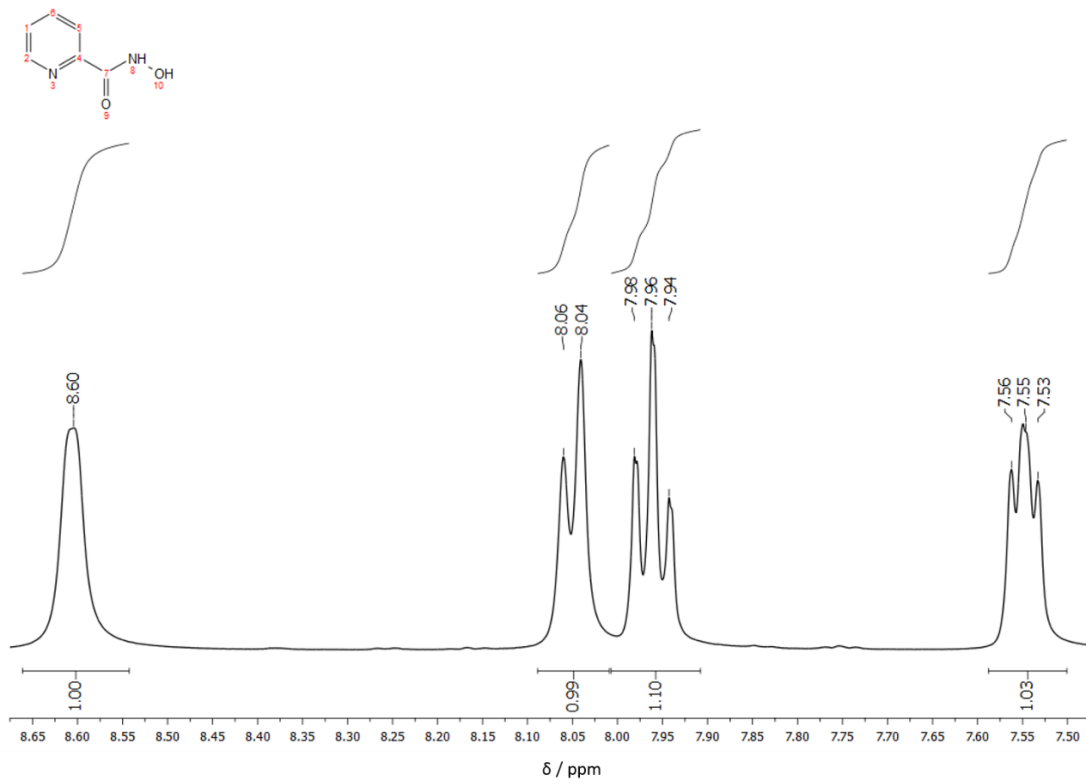


Abbildung 92: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2-Picolinhydroxamsäure in MeOH-d_4

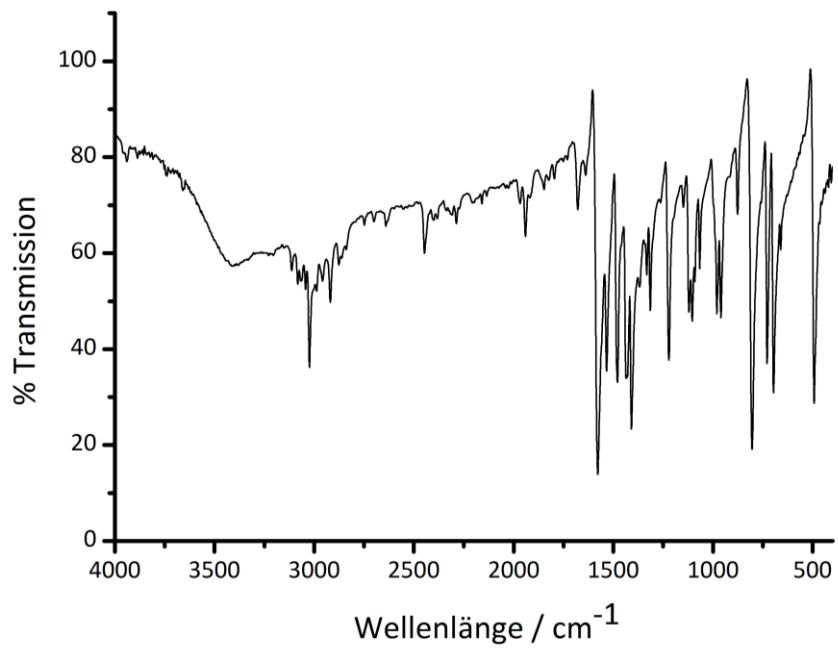


Abbildung 93: FT-IR-Spektrum von 4-Methylmercaptopyridin

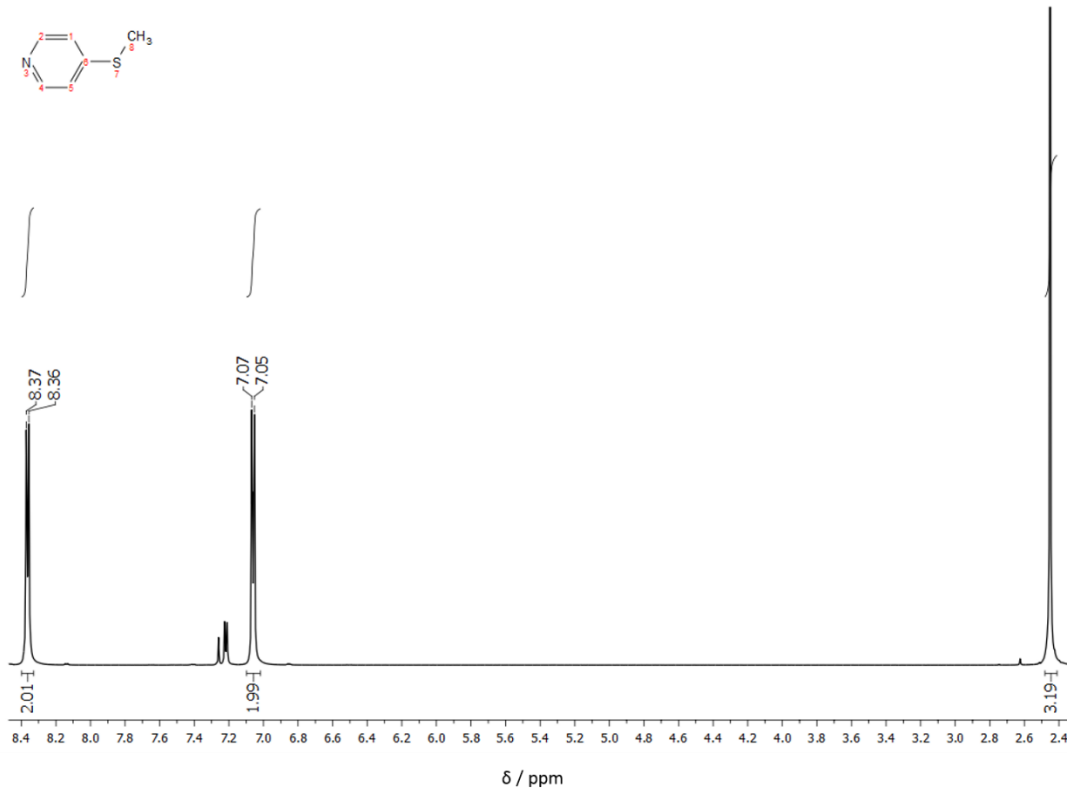


Abbildung 94: ^1H -NMR-Spektrum von 4-Methylmercaptopyridin in CDCl_3

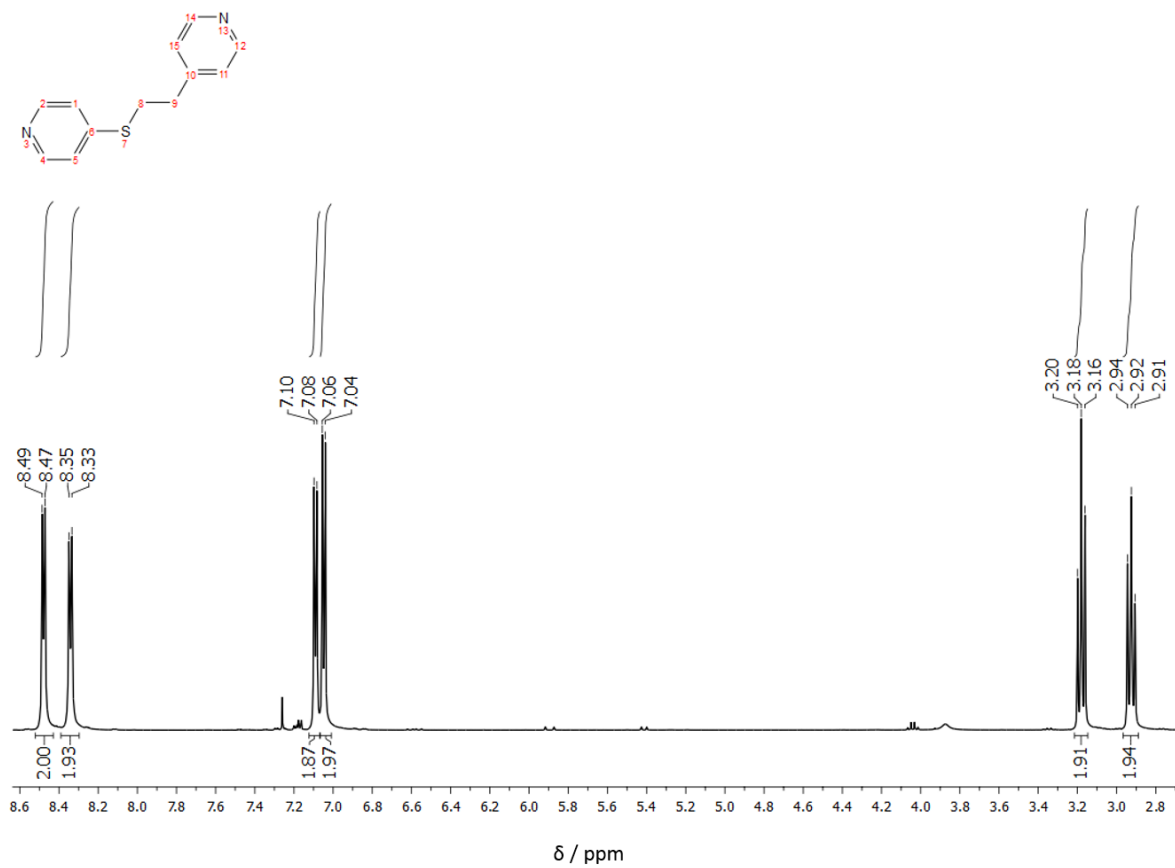


Abbildung 95: ^1H -Spektrum von 1-(2-Pyridylsulfanyl-ethyl)pyridin in CDCl_3 durch thermische Anregung

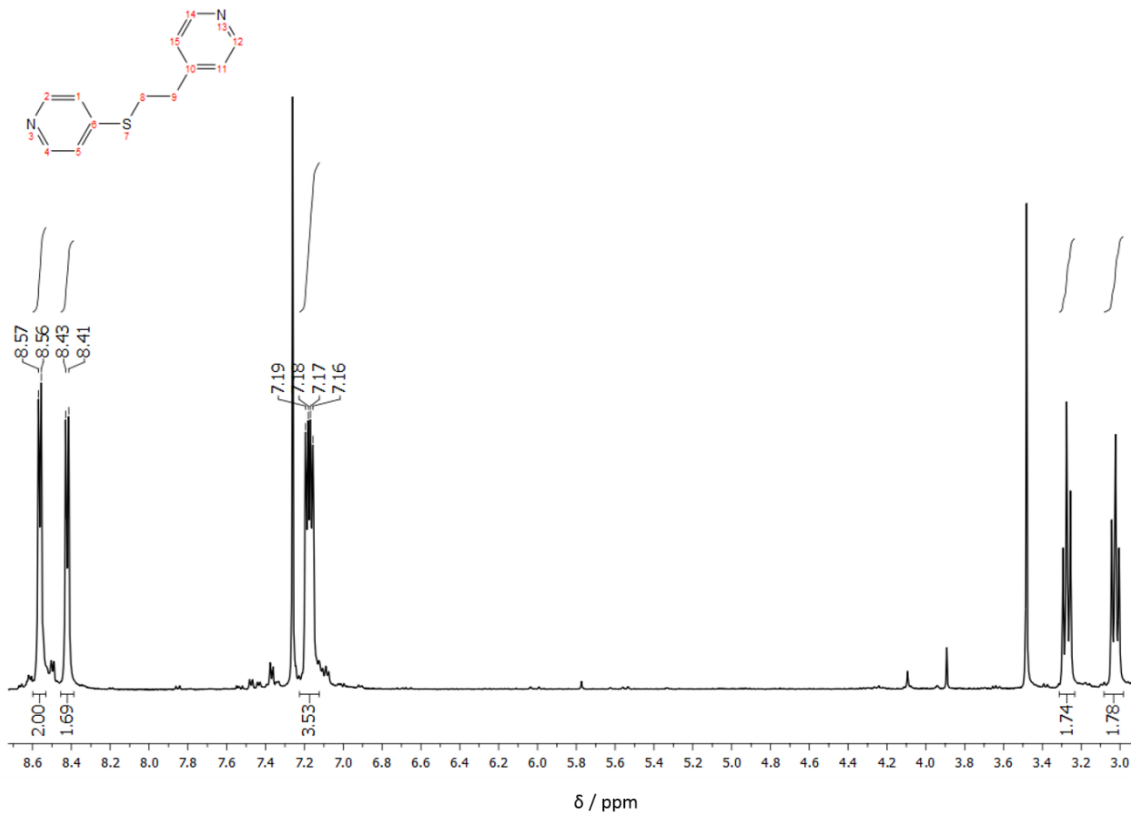


Abbildung 96: ^1H -Spektrum von 1-(2-Pyridylsulfanyl-ethyl)pyridin in CDCl_3 durch photolytische Anregung

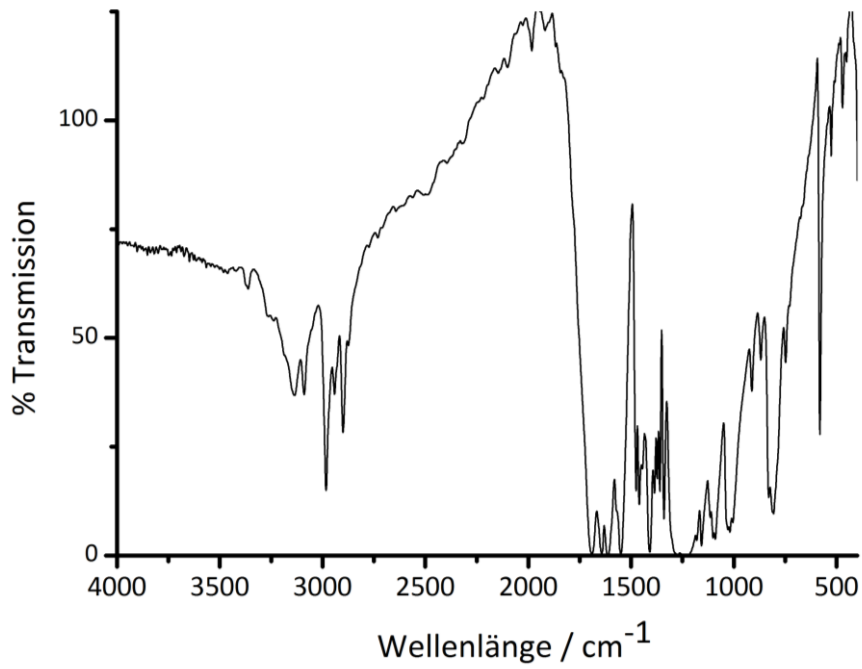


Abbildung 97: FT-IR-Spektrum von 2,6-Bis[2,2-Di(ethoxycarbonyl)ethenylamino]pyridin

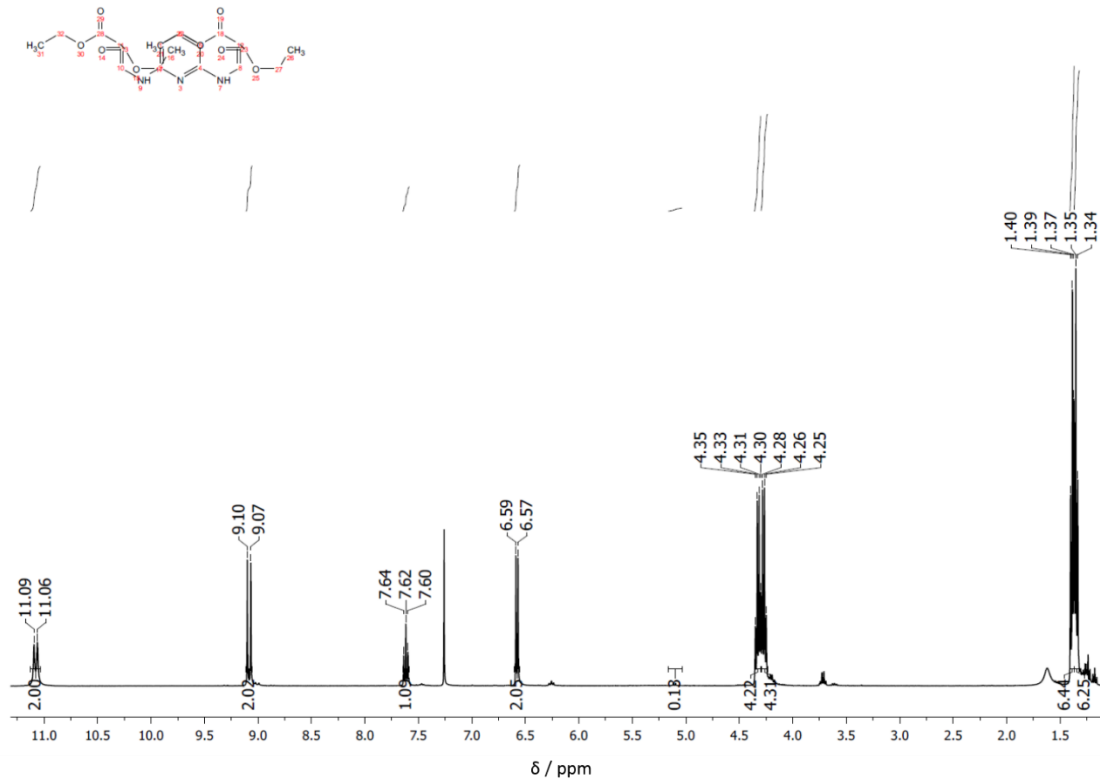


Abbildung 98: ¹H-Spektrum von 2,6-Bis[2,2-Di(ethoxycarbonyl)ethenylamino]pyridin in CDCl₃

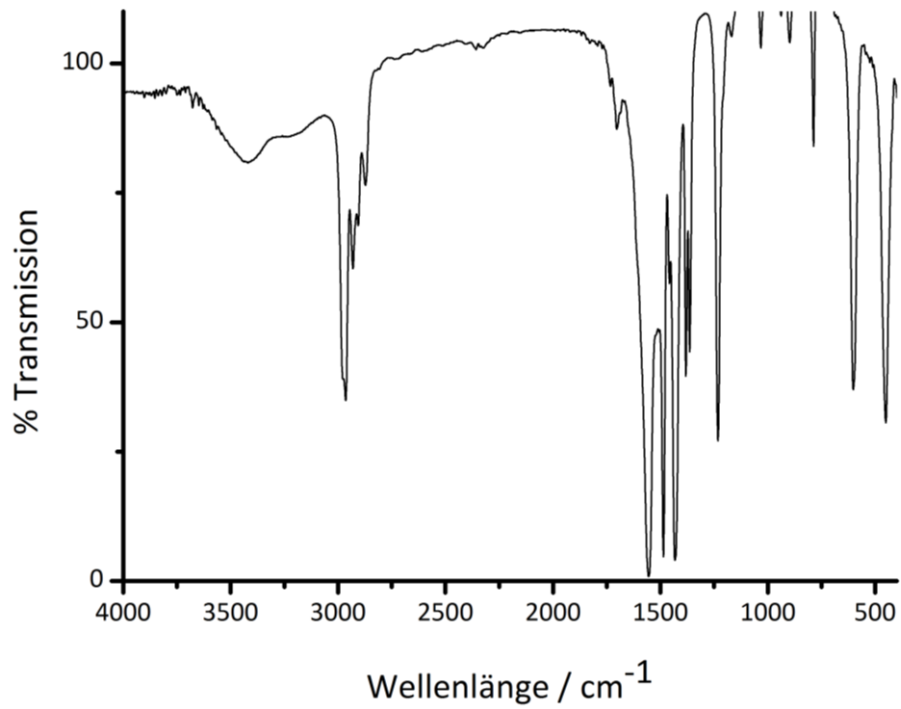


Abbildung 99: FT-IR-Spektrum von [Fe₈F₈(piv)₁₆]·Me₂CO

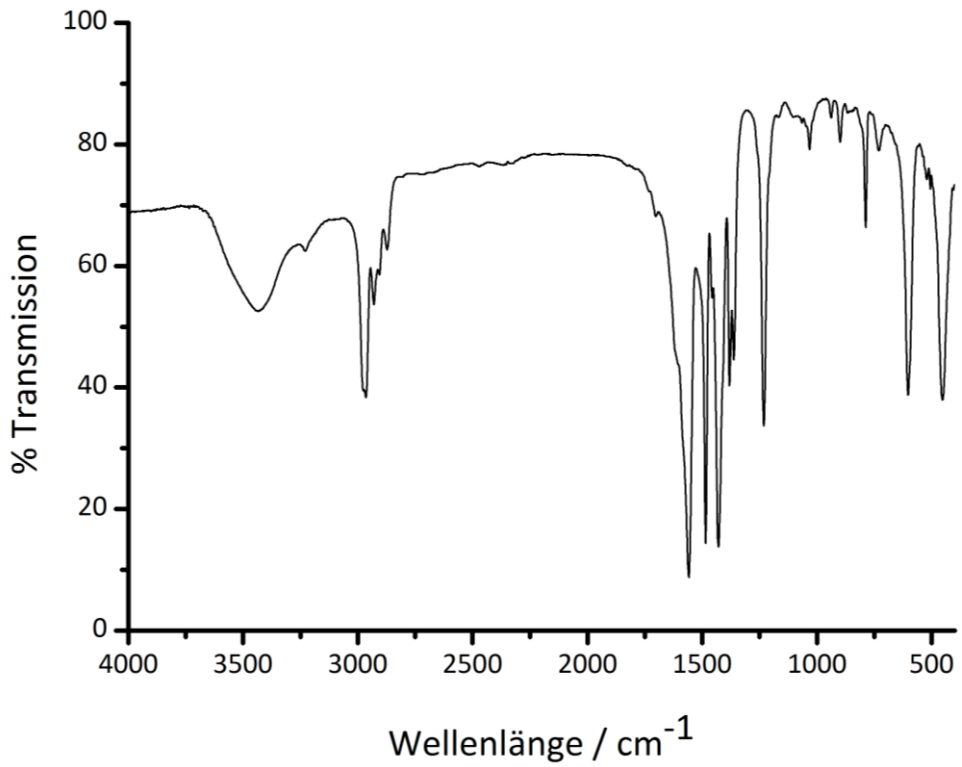


Abbildung 100: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$

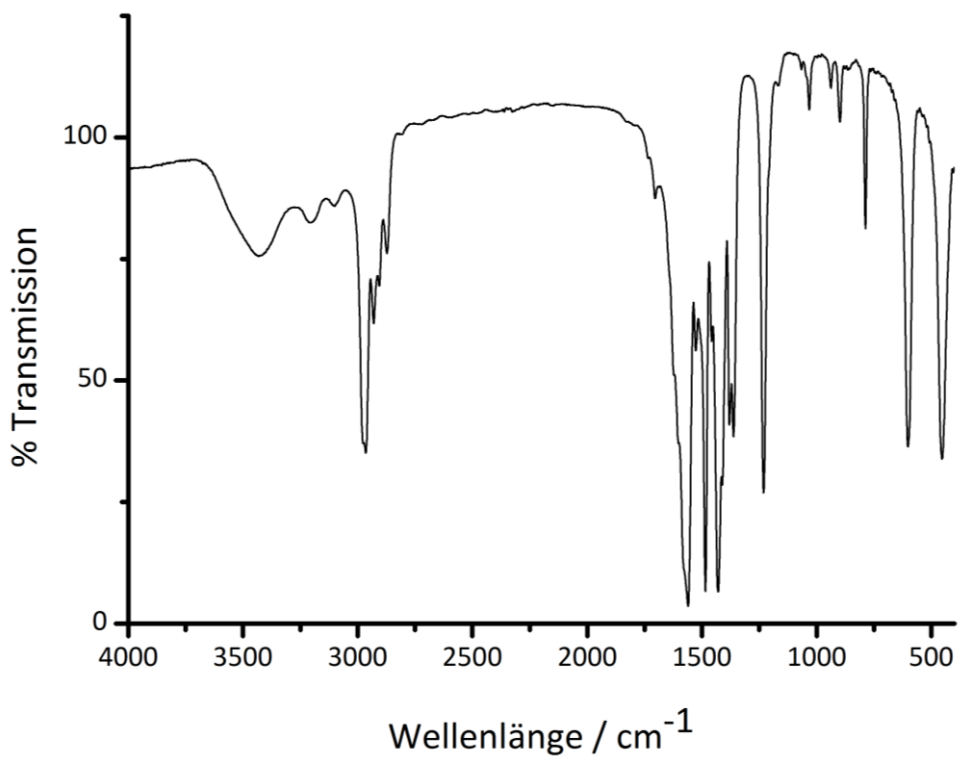


Abbildung 101: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_7\text{NiF}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}_2$

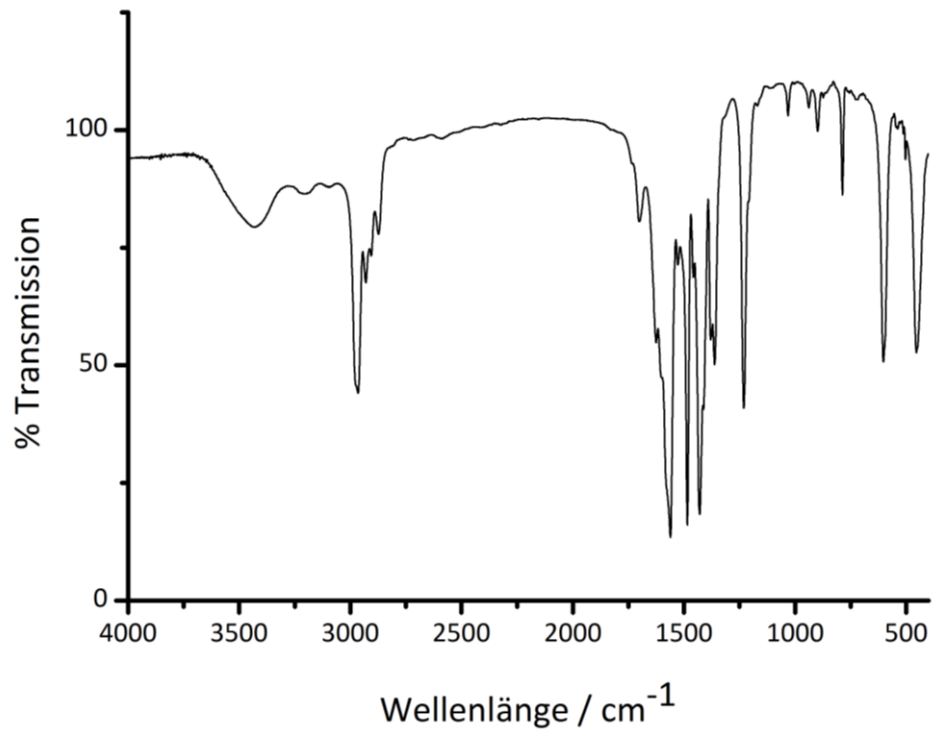


Abbildung 102: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_7\text{CoF}_8(\text{piv})_{16}] \cdot n\text{Pr}_2\text{NH}_2$

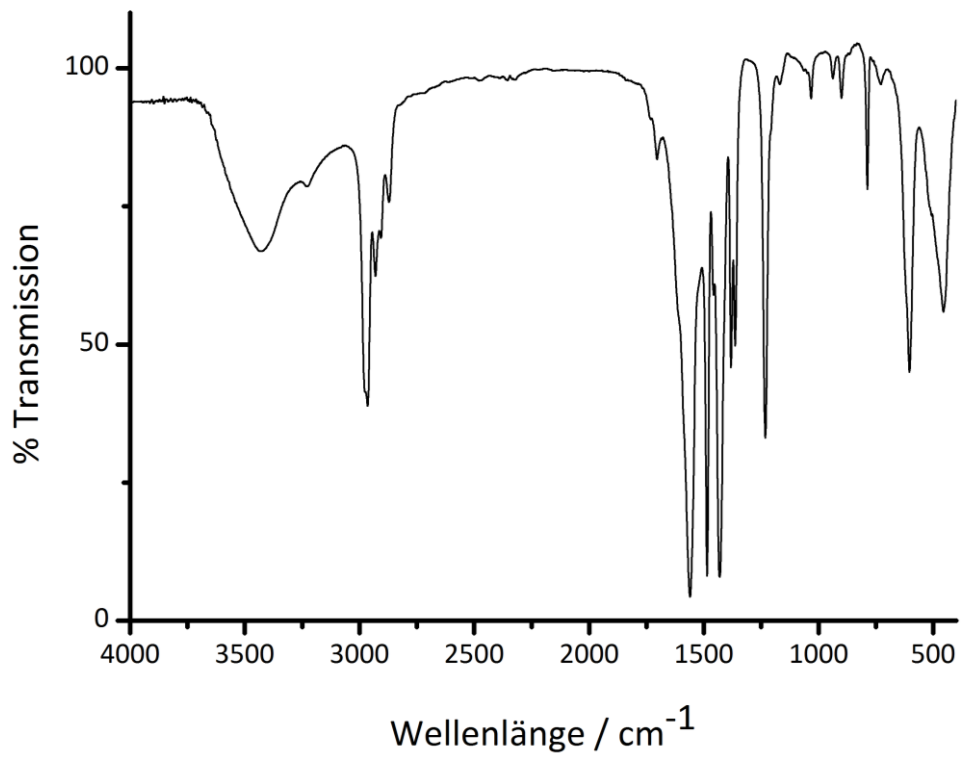


Abbildung 103: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_8(\text{piv})_{16}] \cdot \text{Et}_2\text{NH}$

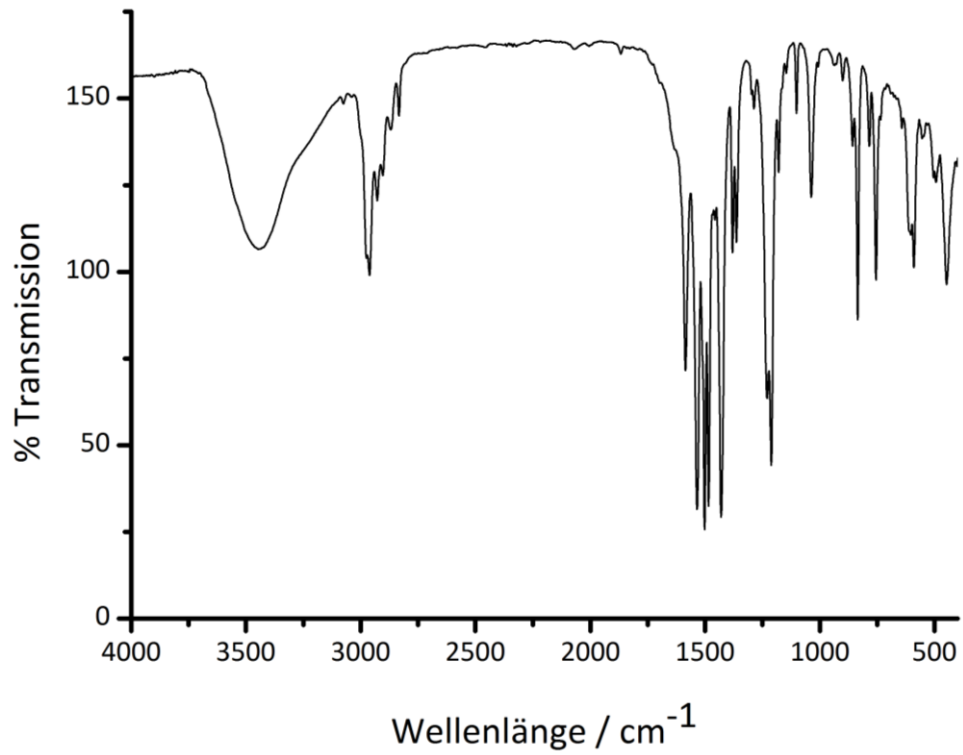


Abbildung 104: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$

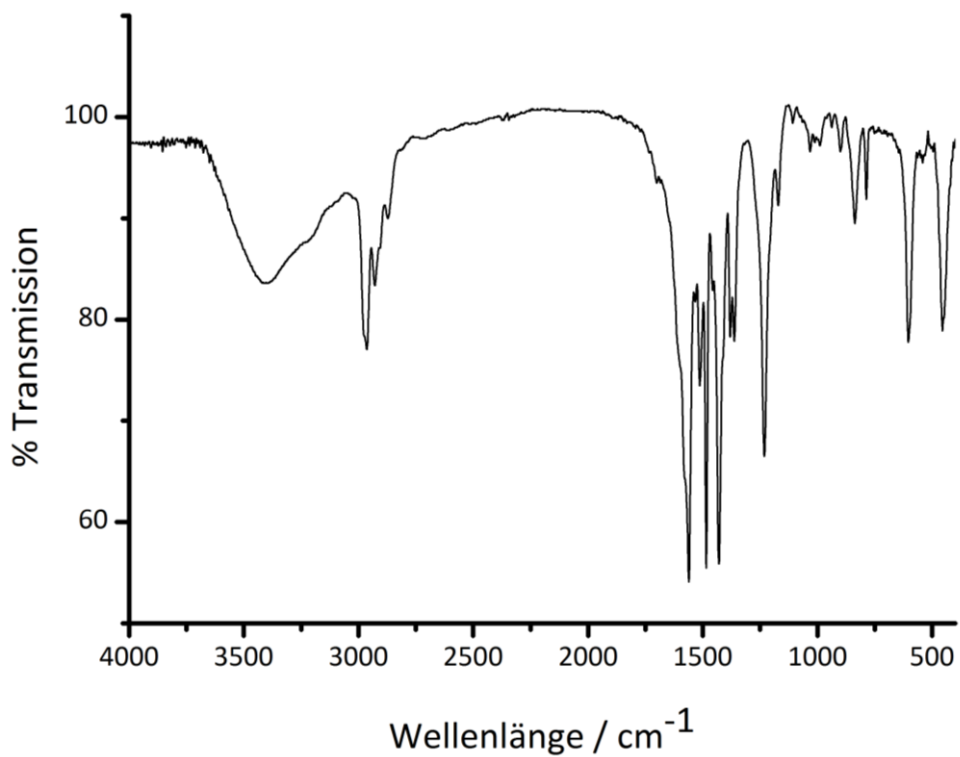


Abbildung 105: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH=CH}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$

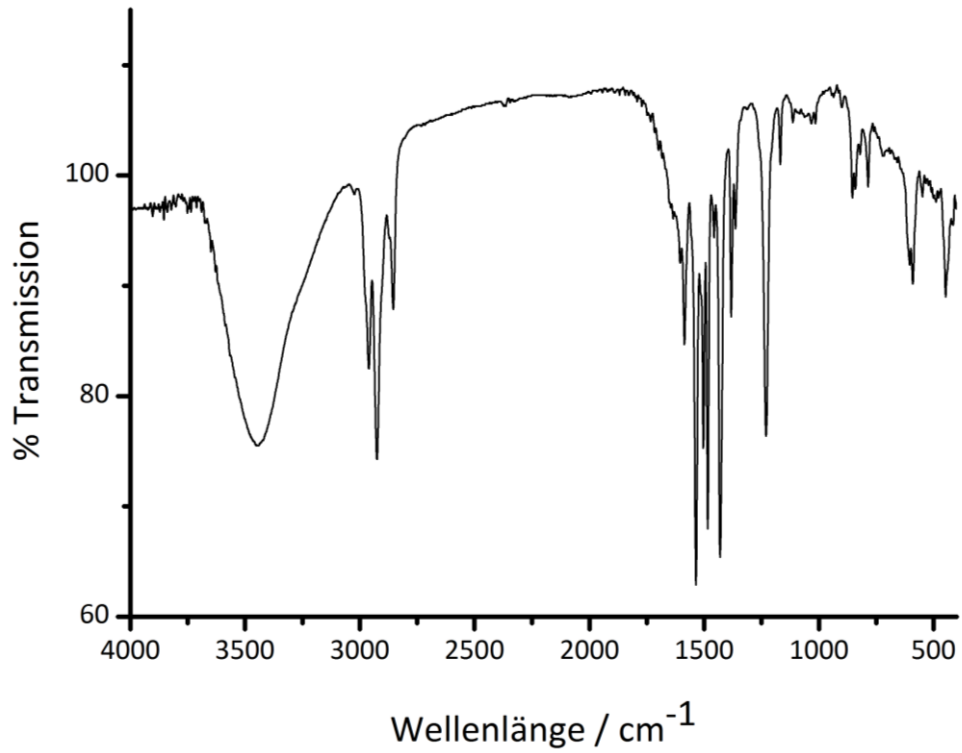


Abbildung 106: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_7\text{-Me})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

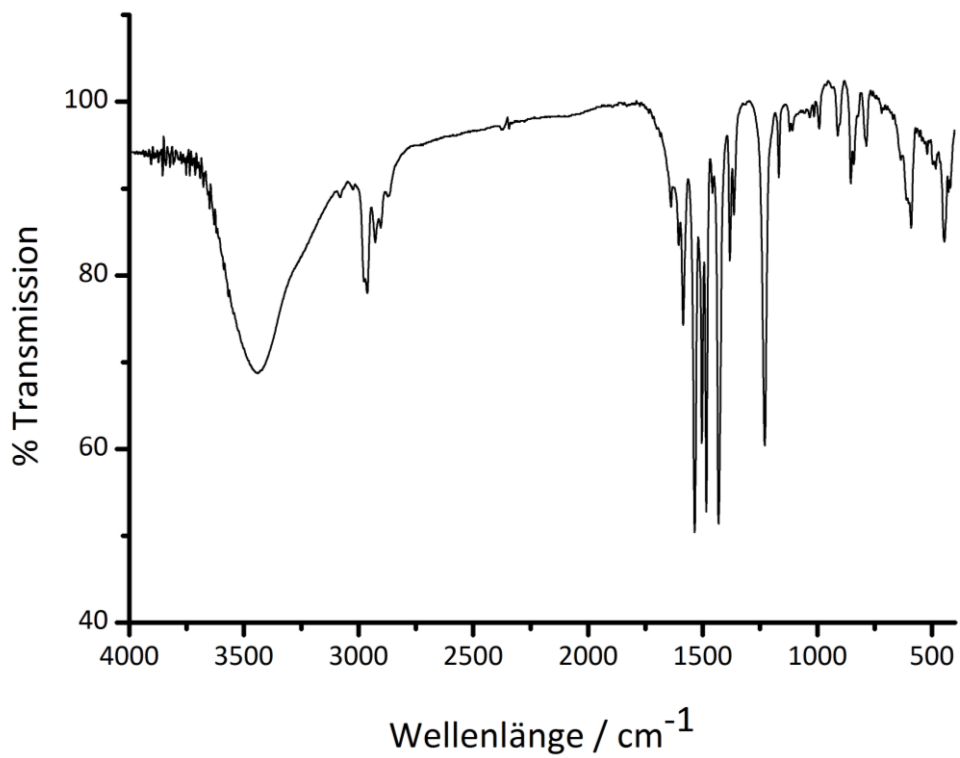


Abbildung 107: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

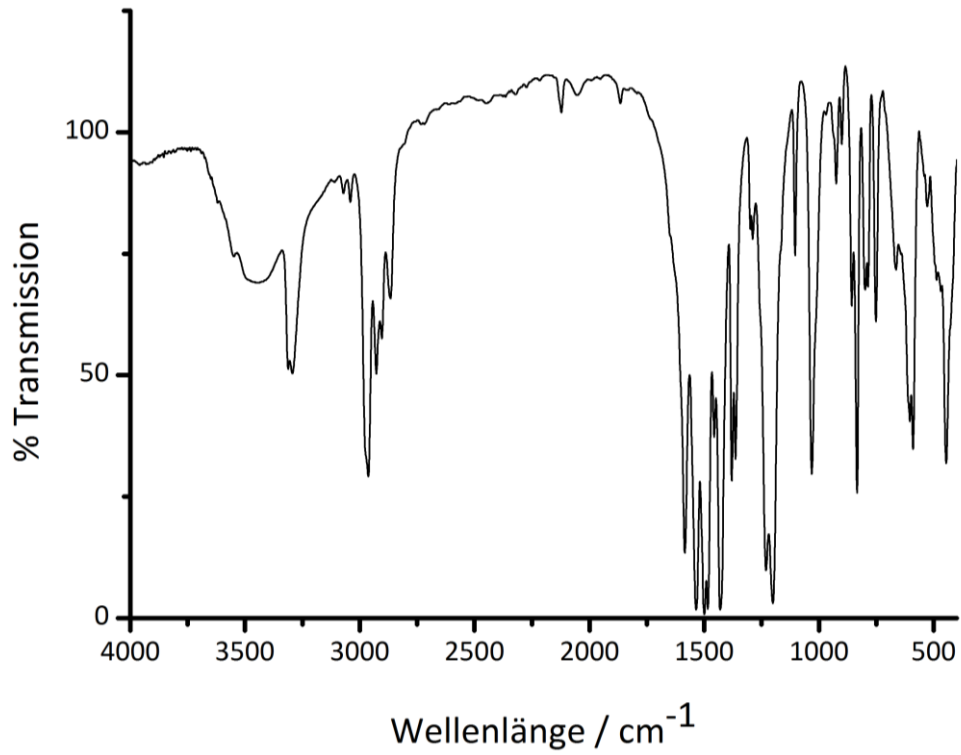


Abbildung 108: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

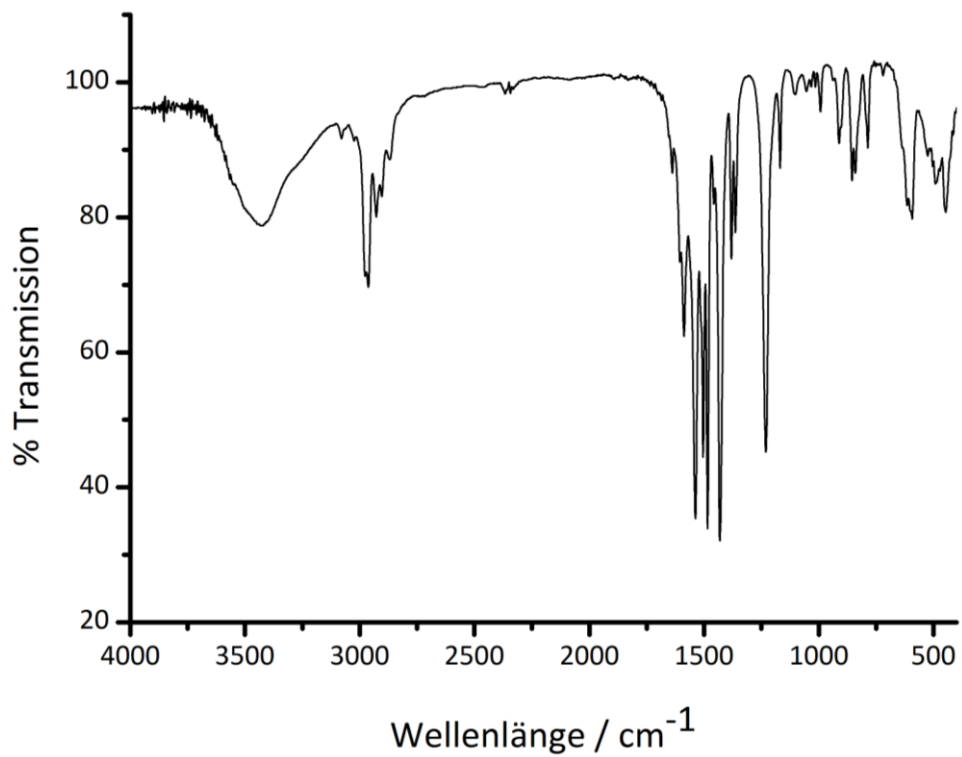


Abbildung 109: FT-IR-Spektrum von $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

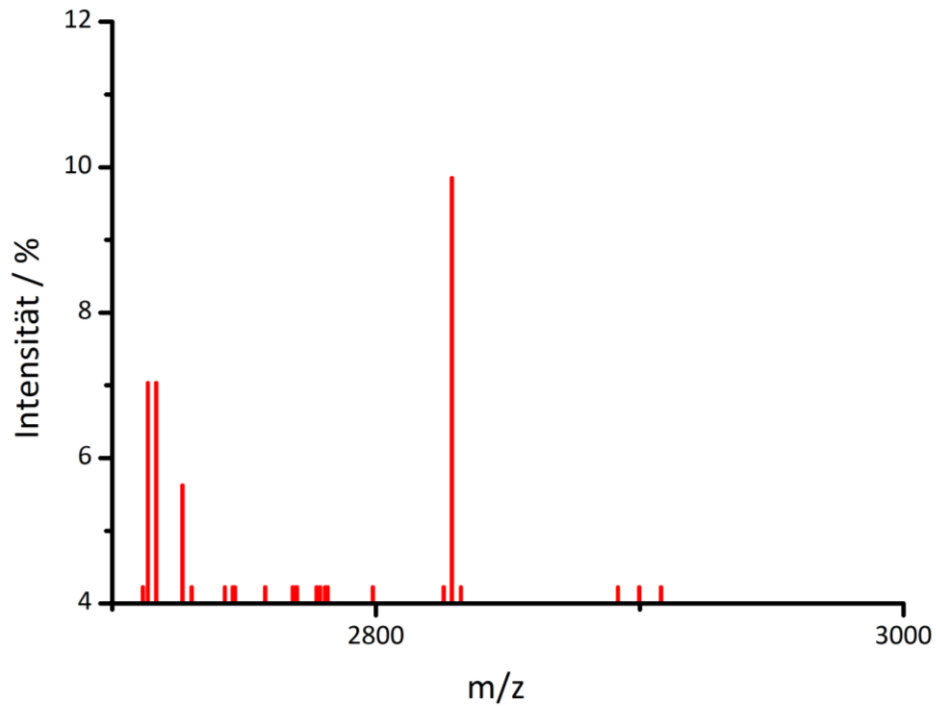


Abbildung 110: ESI-Massenspektrum von $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

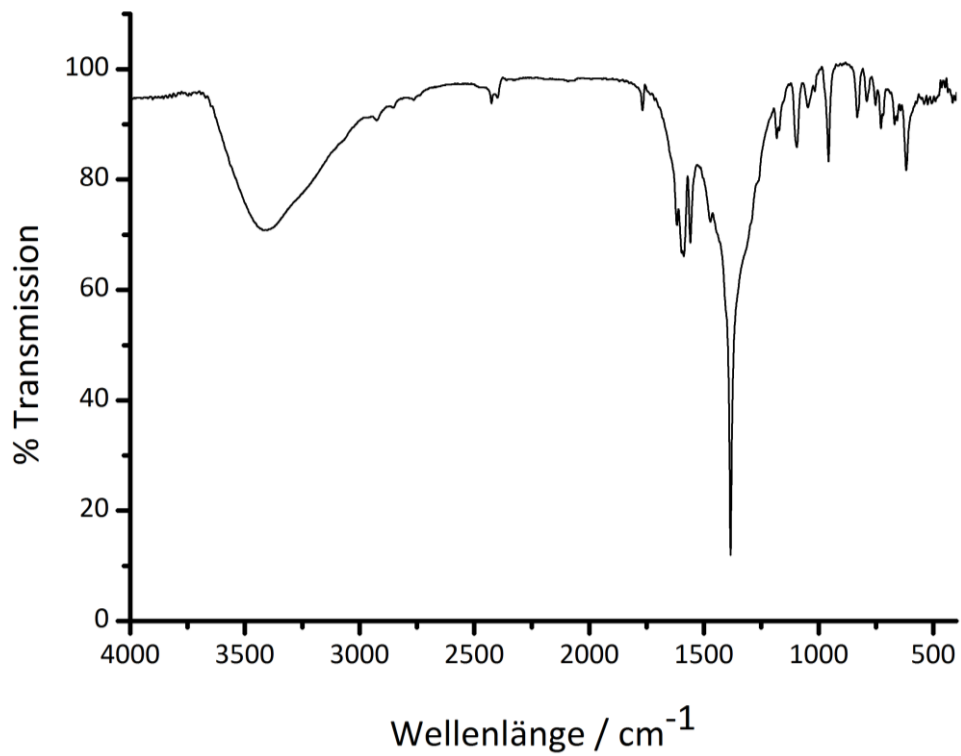


Abbildung 111: FT-IR-Spektrum von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5](\text{NO}_3)_3\cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$

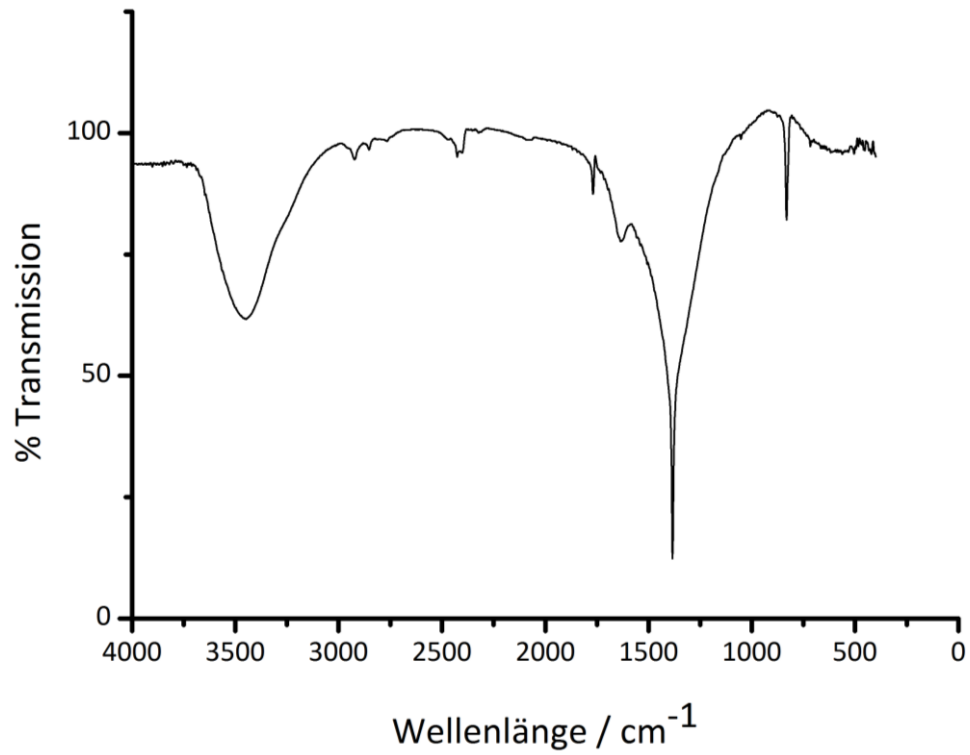


Abbildung 112: FT-IR-Spektrum von [DyNi₅(picha)₅](NO₃)₃·8 H₂O

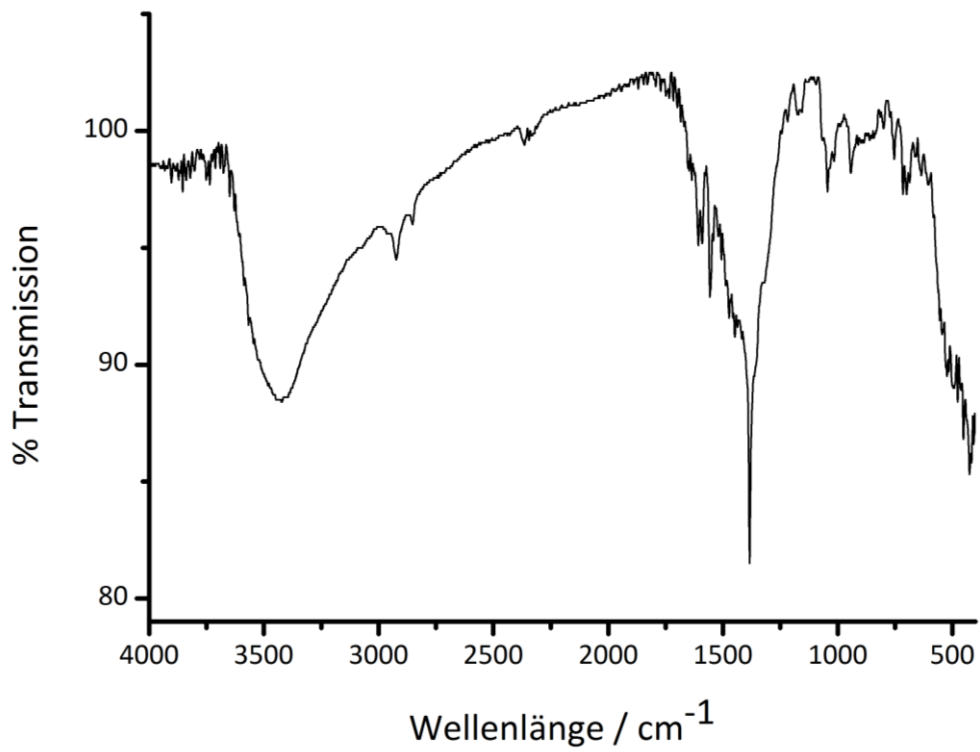


Abbildung 113: FT-IR-Spektrum von {[LaZn₅(picha)₅(py)₄](NO₃)₃}·4 H₂O

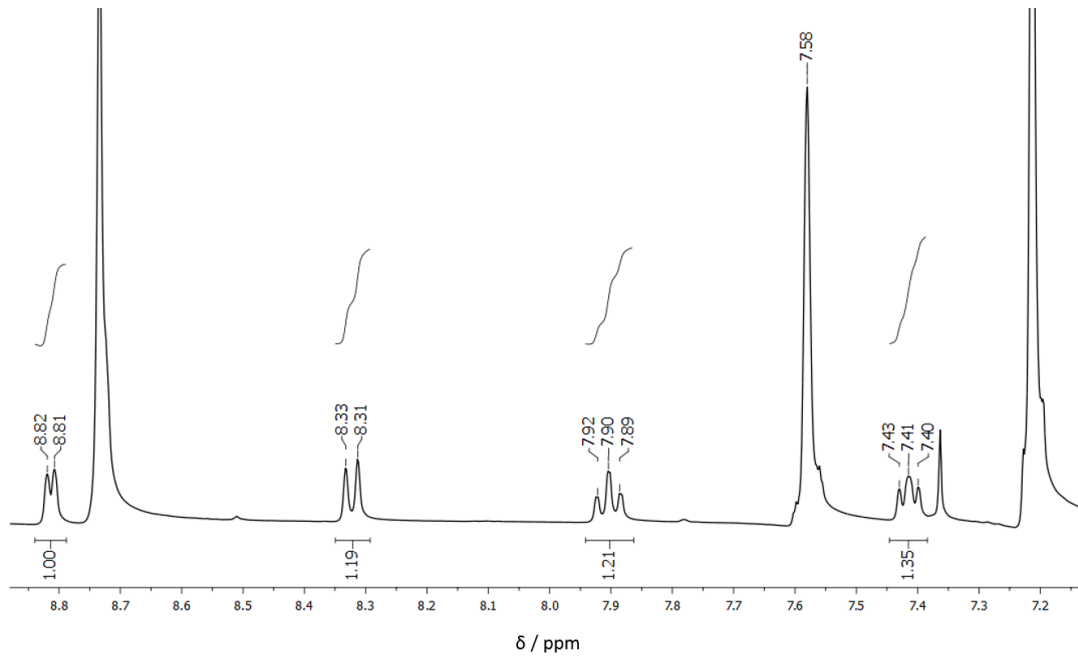


Abbildung 114: ^1H -NMR-Spektrum von $\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py})_4](\text{NO}_3)_3\} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Pyridin- d_5

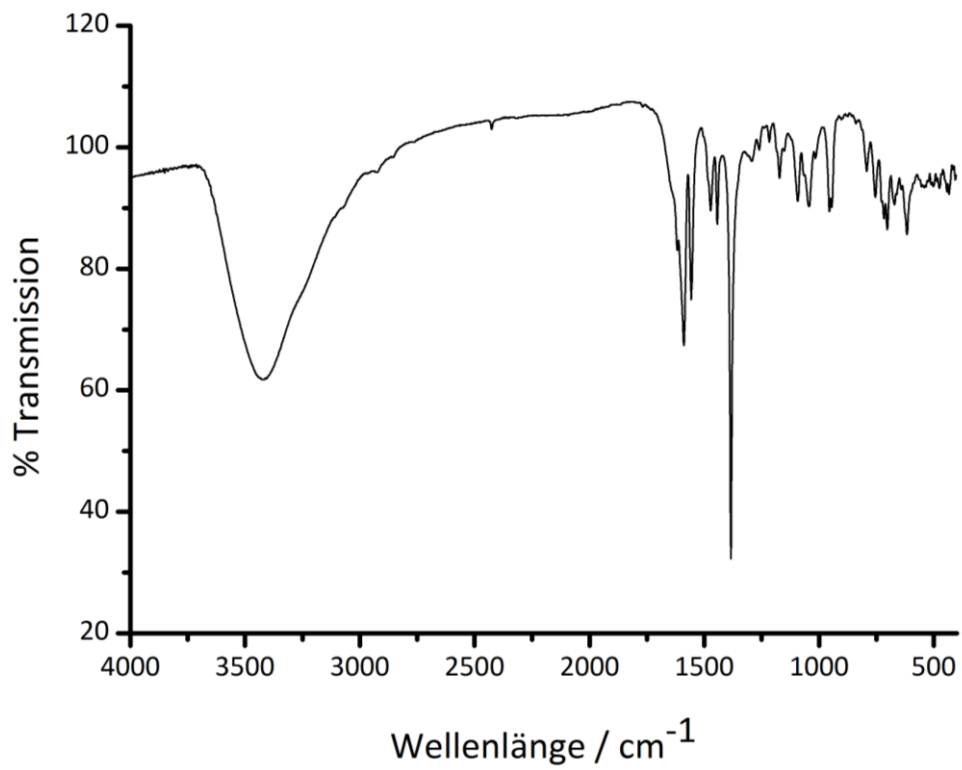


Abbildung 115: FT-IR-Spektrum von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py})_8](\text{NO}_3)_3$

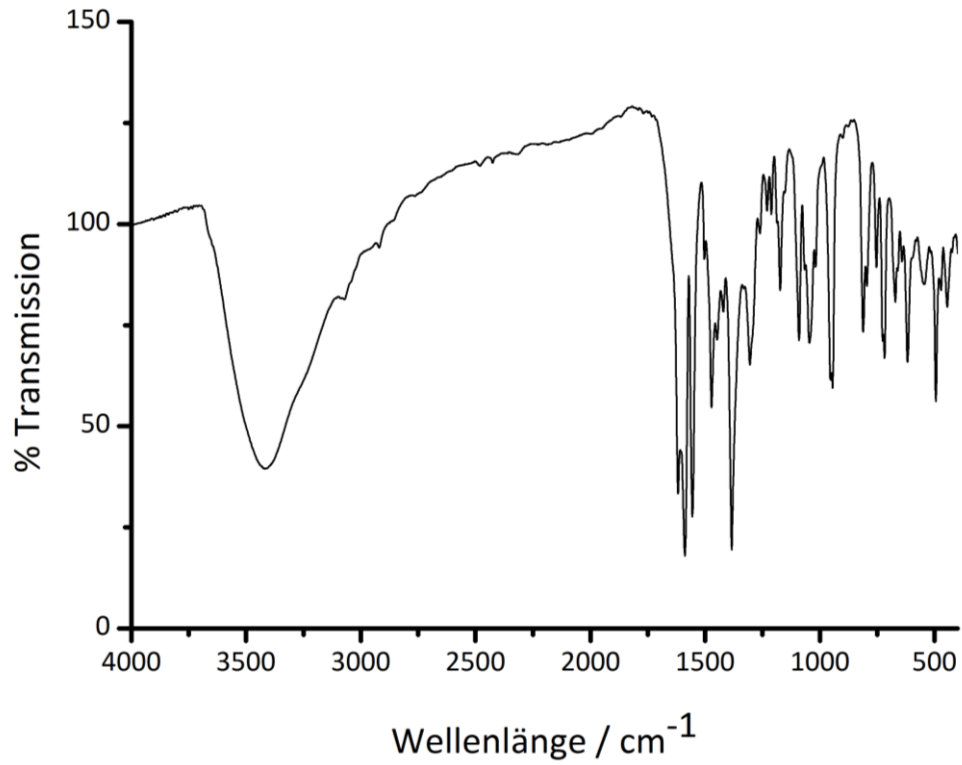


Abbildung 116: FT-IR-Spektrum von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-Me})_8](\text{NO}_3)_3$

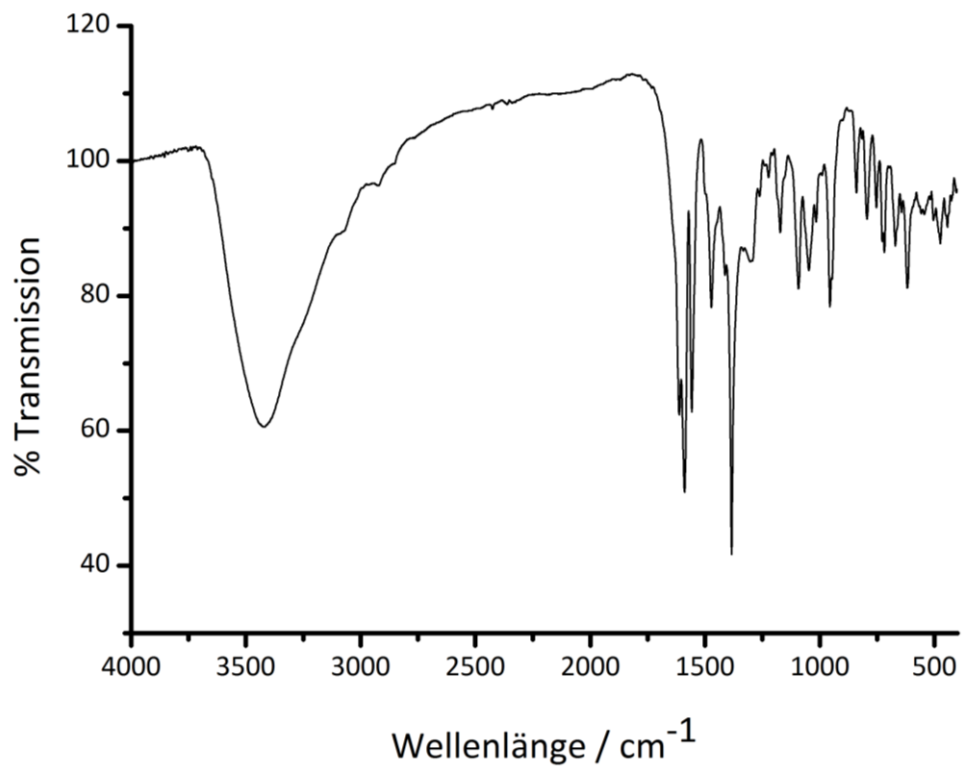


Abbildung 117: FT-IR-Spektrum von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

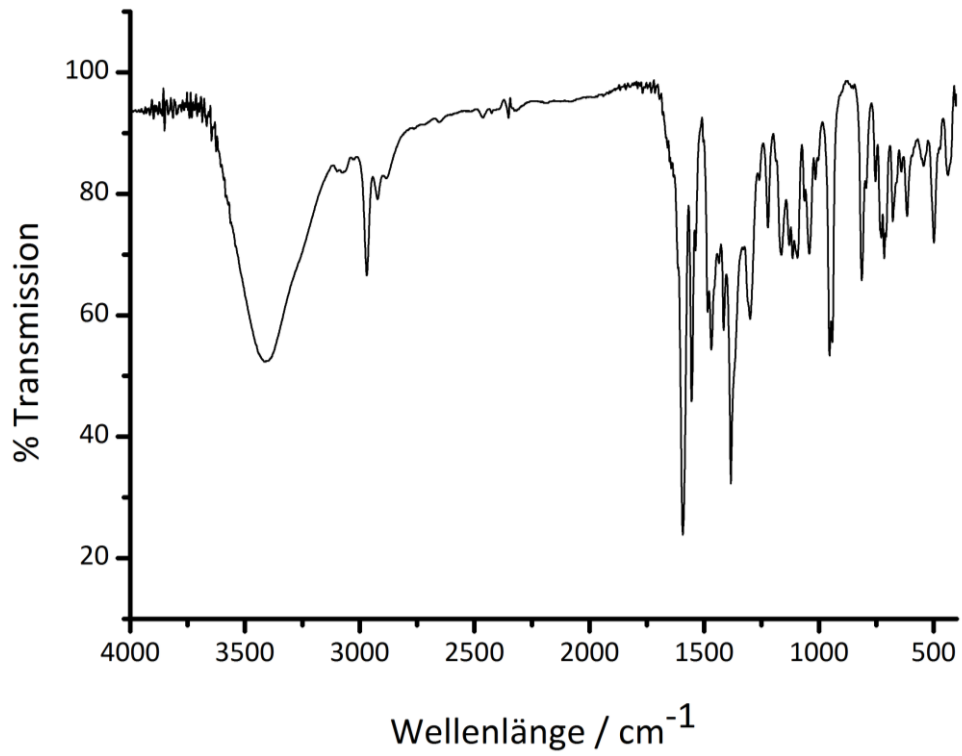


Abbildung 118: FT-IR-Spektrum von [SmNi₅(picha)₅(py-SMe)₈](NO₃)₃

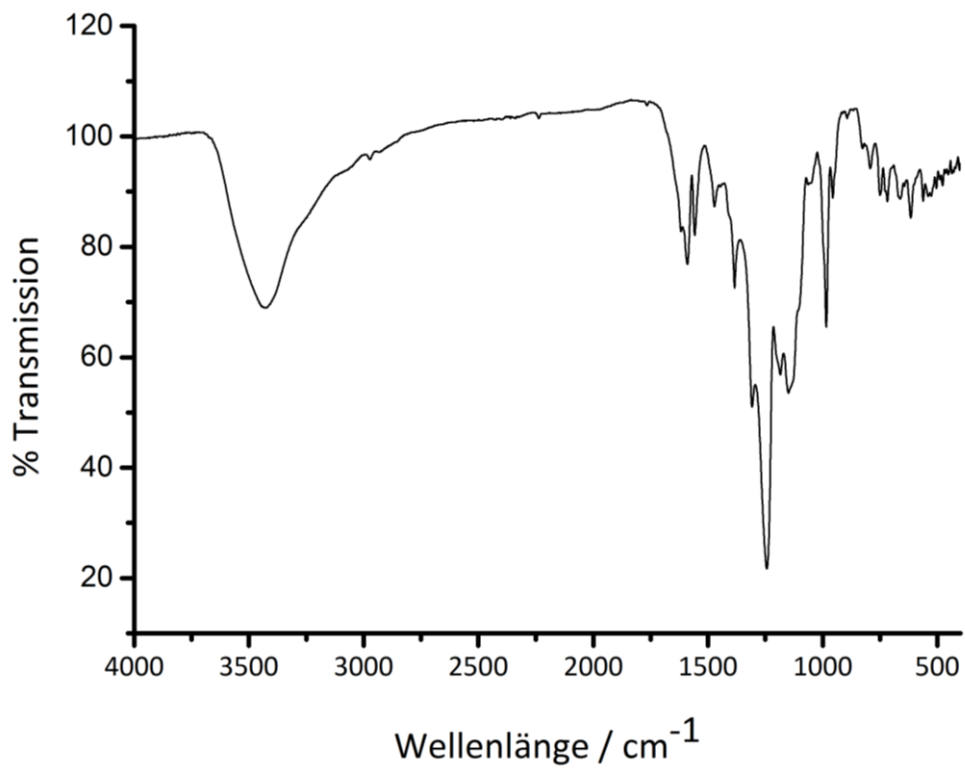


Abbildung 119: FT-IR-Spektrum von [SmNi₅(picha)₅(py-CN)₈](NO₃)₃

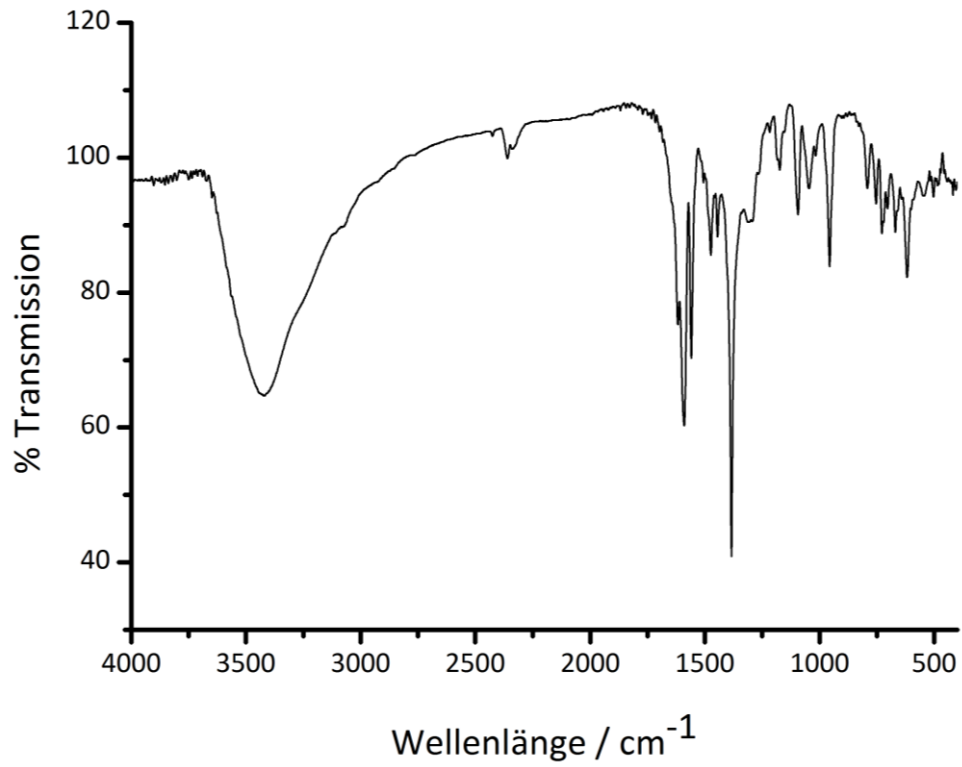


Abbildung 120: FT-IR-Spektrum von $[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py})_8](\text{NO}_3)_3$

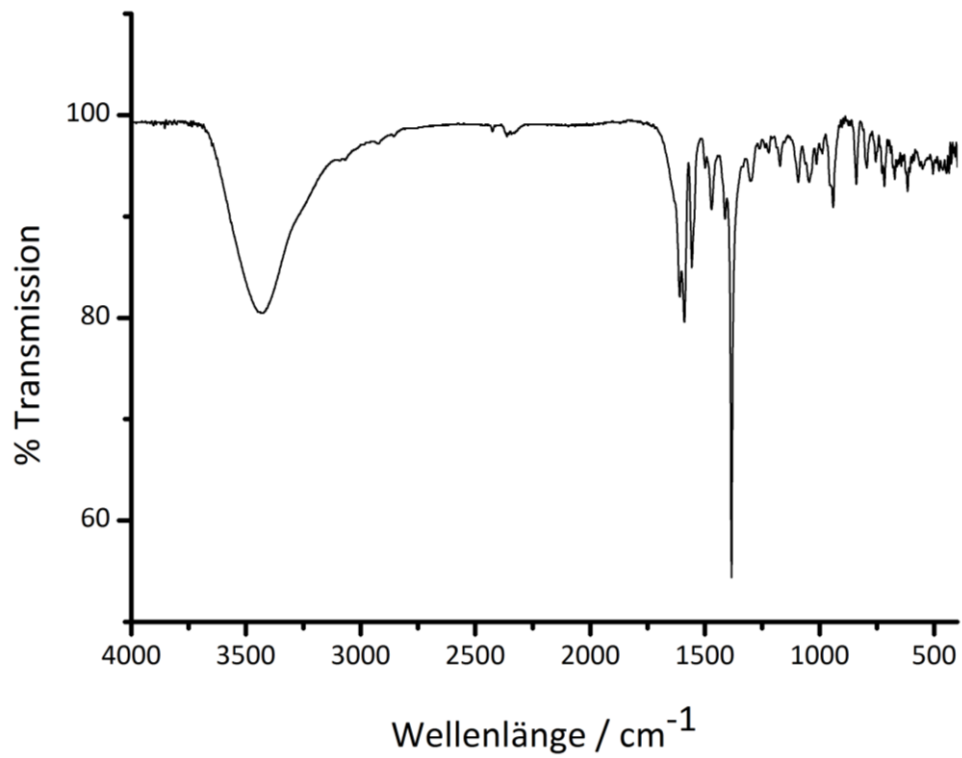


Abbildung 121: FT-IR-Spektrum von $[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

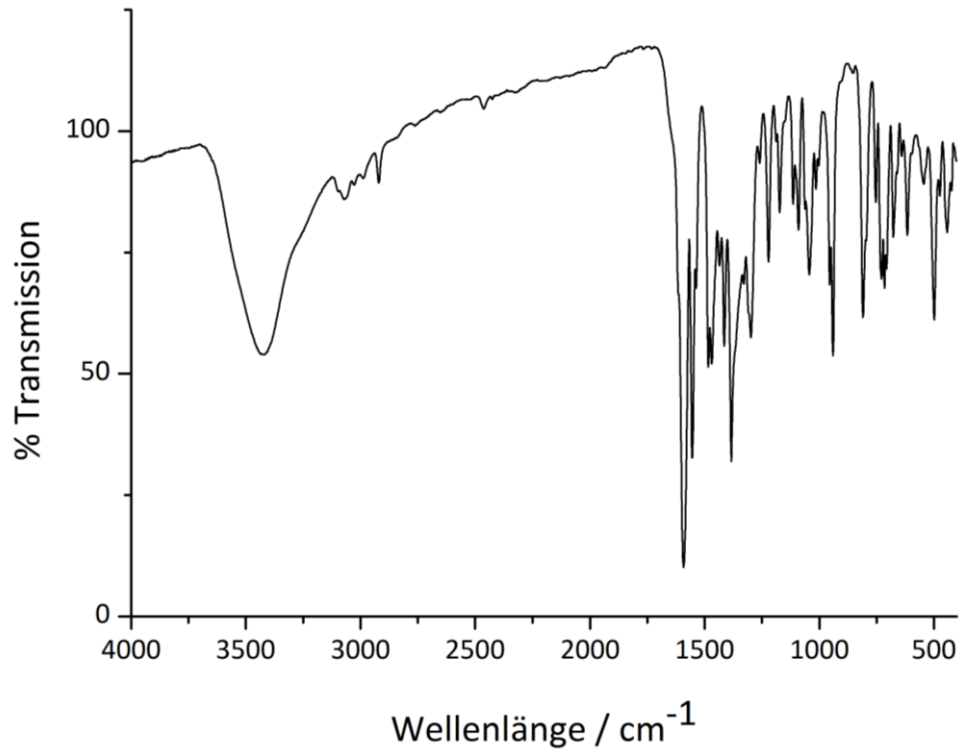


Abbildung 122: FT-IR-Spektrum von $[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-SMe})_8](\text{NO}_3)_3$

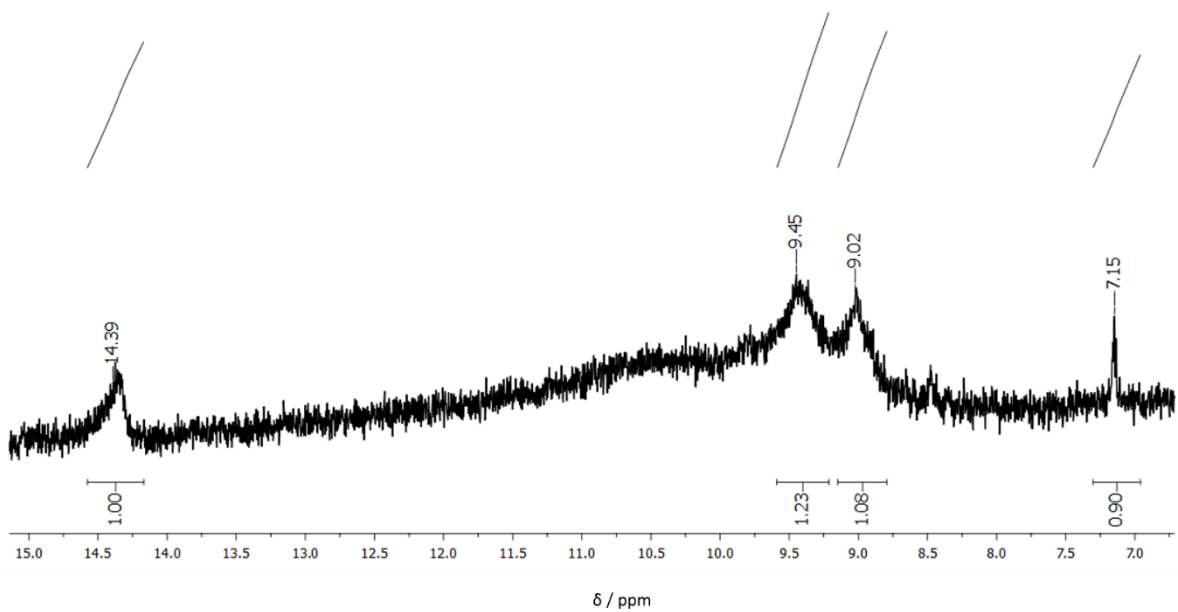


Abbildung 123: Paramagnetisches ^1H -NMR-Spektrum der Thiol-En Addition von 4-Mercaptopyridin und $\{[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3\}$ in DMSO-d_6

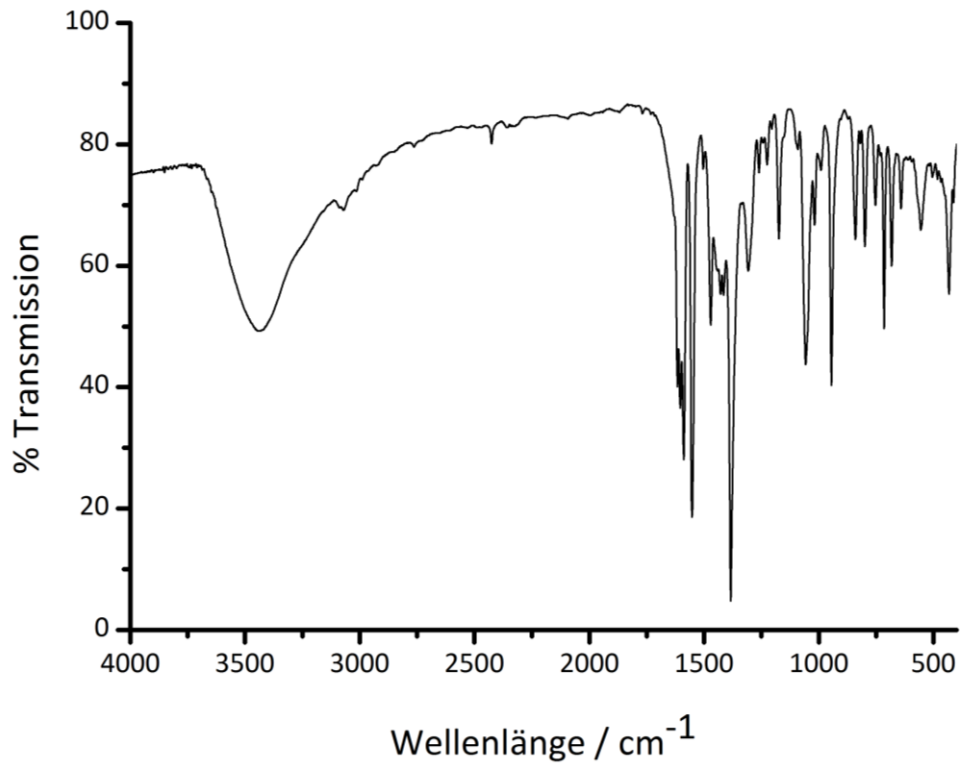


Abbildung 124: FT-IR-Spektrum von [LaZn₅(picha)₅(py-CH=CH₂)₄](NO₃)₃·4 H₂O

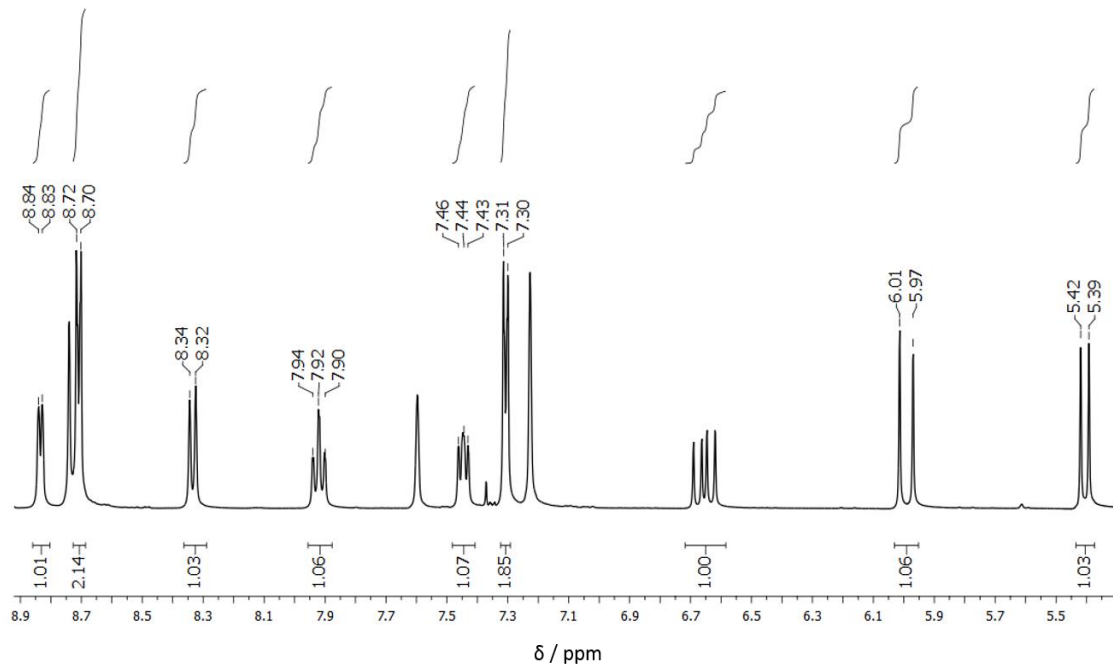


Abbildung 125: ¹H-NMR-Spektrum von {[LaZn₅(picha)₅(py-CH=CH₂)₄](NO₃)₃·4 H₂O in Pyridin-d₅

XI. Röntgenkristallographie

 Tabelle 5: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

X =	-OMe	-NO ₂	-Br
Summenformel	Fe ₈ F ₄ C ₁₁₄ O ₄₀ H ₁₅₈	Fe ₈ F ₄ C ₁₁₃ O ₄₉ H ₁₅₃ K	Fe ₈ F ₄ C ₁₀₈ Br ₈ O ₃₂ H ₁₄₀
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2737,28	2856,38	3128,20
Kristallgröße / mm	0,24 x 0,20 x 0,16	0,30 x 0,20 x 0,13	0,15 x 0,07 x 0,02
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	tetragonal
Raumgruppe	P -4 n 2	C 1 c 1	I 4/m
a / Å	15,8941(14)	27,3062(45)	19,4390(5)
b / Å	15,8941(14)	18,6550(34)	19,4390(5)
c / Å	26,826(2)	28,0621(58)	17,9470(40)
Volumen / Å ³	6776,87(10)	14180,59(102)	6781,72(15)
α /°	90	90	90
β /°	90	97,246(5)	90
γ /°	90	90	90
Temperatur/ K	173,15	173,15	193,15
Diffraktometer	Smart CCD		
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator (λ = 0,71069 Å)		
Scan-Typ	CCD Scan		
Messbereich	1,5 ≤ θ/° ≤ 28,0	1,3 ≤ θ/° ≤ 27,9	3,35 ≤ θ/° ≤ 67,5
	-20 ≤ h ≤ 20	-35 ≤ h ≤ 35	-22 ≤ h ≤ 22
	-20 ≤ k ≤ 20	-24 ≤ k ≤ 24	-17 ≤ k ≤ 23
	-33 ≤ l ≤ 35	-33 ≤ l ≤ 36	-21 ≤ l ≤ 21
Z	2	4	2
gemess. / unabh./ beob. Reflexe	58157/8096/3666	79032/28128/18076	35144/6002/3454
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur		
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014, Vollmatrixverfahren Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert		
Diskrepanzfaktor	$R_{\text{all}} = 0,126$; $R_{\text{obs}} = 0,038$ $WR_{2,\text{all}} = 0,101$; $WR_{2,\text{obs}} = 0,079$	$R_{\text{all}} = 0,107$; $R_{\text{obs}} = 0,058$ $WR_{2,\text{all}} = 0,161$; $WR_{2,\text{obs}} = 0,134$	$R_{\text{all}} = 0,099$; $R_{\text{obs}} = 0,056$ $WR_{2,\text{all}} = 0,177$; $WR_{2,\text{obs}} = 0,148$
Fitgüte	S = 0,860	S = 1,011	S = 0,961
Bemerkung	tertiäre Butyl- und Phenylgruppen sind fehlgeordnet		

XI. Röntgenkristallographie

Tabelle 6: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

X =	- ^t Bu	-(CH ₂) ₂ -OMe	-(CH ₂) ₃ -OH
Summenformel	Fe ₈ F ₄ C ₁₄₀ O ₃₂ H ₂₁₂	Fe ₈ F ₄ C ₁₃₂ O ₄₀ H ₁₉₆	Fe ₈ F ₄ C ₁₃₂ O ₄₀ H ₁₇₆
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2945,91	2961,69	2941,53
Kristallgröße / mm	0,20 x 0,19 x 0,15	0,52 x 0,25 x 0,10	0,08 x 0,05 x 0,02
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P -4 n 2	P 21/n	C 2/c
a / Å	19,1363(26)	17,0201(5)	39,830(4)
b / Å	19,1363(26)	27,9704(9)	16,3337(10)
c / Å	23,7226(34)	32,3451(9)	31,2219(13)
Volumen / Å ³	8687,17(21)	15365,33(22)	17225(2)
α / °	90	90	90
β / °	90	93,743(2)	122,001(3)
γ / °	90	90	90
Temperatur/ K	173,15	173,15	193,15
Diffraktometer	Smart CCD		
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator (λ = 0,71069 Å)		
Scan-Typ	CCD Scan		
Messbereich	1,7 ≤ θ/° ≤ 27,9 -21 ≤ h ≤ 25 -25 ≤ k ≤ 25 -31 ≤ l ≤ 31	1,0 ≤ θ/° ≤ 27,9 -22 ≤ h ≤ 22 -30 ≤ k ≤ 36 -41 ≤ l ≤ 42	1,2 ≤ θ/° ≤ 25,4 -47 ≤ h ≤ 47 -16 ≤ k ≤ 19 -37 ≤ l ≤ 37
Z	2	4	4
gemess. / unabh./ beob. Reflexe	98752/10410/4377	140596/36617/16491	74740/15387/2820
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur		
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014, Vollmatrixverfahren Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert		
Diskrepanzfaktor	<i>R</i> _{all} = 0,275; <i>R</i> _{obs} = 0,140 <i>wR</i> _{2,all} = 0,469; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,377	<i>R</i> _{all} = 0,151; <i>R</i> _{obs} = 0,067 <i>wR</i> _{2,all} = 0,223; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,188	<i>R</i> _{all} = 0,233; <i>R</i> _{obs} = 0,095 <i>wR</i> _{2,all} = 0,272; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,228
Fitgüte	S = 1,366	S = 0,933	S = 0,634
Bemerkung	tertiäre Butyl- und Phenylgruppen sind fehlgeordnet		

XI. Röntgenkristallographie

Tabelle 7: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

X =	-O-CH ₂ -C≡CH	-CH=CH ₂	-CH ₂ -CH=CH ₂
Summenformel	Fe ₈ F ₄ C ₁₃₇ O ₄₄ H ₁₇₆	Fe ₈ F ₄ C ₁₂₄ O ₃₃ H ₁₆₆	Fe ₈ F ₄ C ₁₂₈ O ₃₃ H ₁₅₅
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2947,47	2706,60	2743,52
Kristallgröße / mm	0,30 x 0,27 x 0,05	0,55 x 0,28 x 0,09	0,15 x 0,27 x 0,94
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C 2/c	C 2	P 21/n
a / Å	66,7614(37)	28,3241(2)	16,5634(38)
b / Å	18,5250(10)	17,7646(1)	26,8728(56)
c / Å	58,3290(32)	29,8399(2)	17,3251(53)
Volumen / Å ³	59556,72(988)	14621,1(17)	7570,27(139)
α / °	90	90	90
β / °	124,352(2)	103,149(3)	90
γ / °	90	90	90
Temperatur/ K	173,15	173,15	173,15
Diffraktometer	Smart CCD		
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator (λ = 0,71069 Å)		
Scan-Typ	CCD Scan		
Messbereich	0,7 ≤ θ/° ≤ 27,8	1,4 ≤ θ/° ≤ 27,9	1,5 ≤ θ/° ≤ 28,0
	-87 ≤ h ≤ 83	-37 ≤ h ≤ 37	-21 ≤ h ≤ 18
	-24 ≤ k ≤ 24	-23 ≤ k ≤ 23	-35 ≤ k ≤ 24
	-75 ≤ l ≤ 36	-39 ≤ l ≤ 39	-22 ≤ l ≤ 21
Z	8	2	2
gemess. / unabh./ beob. Reflexe	665162/69779/20530	223410/34760/14402	45170/18144/9726
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur		
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014, Vollmatrixverfahren Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert		
Diskrepanzfaktor	<i>R</i> _{all} = 0,343; <i>R</i> _{obs} = 0,132 <i>wR</i> _{2,all} = 0,438; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,305	<i>R</i> _{all} = 0,282; <i>R</i> _{obs} = 0,151 <i>wR</i> _{2,all} = 0,466; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,373	<i>R</i> _{all} = 0,154; <i>R</i> _{obs} = 0,083 <i>wR</i> _{2,all} = 0,300; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,239
Fitgüte	S = 1,011	S = 1,430	S = 1,046
Bemerkung	tertiäre Butyl- und Phenylgruppen sind fehlgeordnet		

XI. Röntgenkristallographie

Tabelle 8: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_{8-i}\text{M}_i\text{F}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$

X =	-(CH ₂) ₇ -CH ₃ , <i>i</i> = 0	-CH ₂ -CH=CH ₂ , <i>i</i> = 1 mit M ^{III} = Cr ^{III}
Summenformel	Fe ₈ F ₄ C ₁₇₂ O ₃₃ H ₂₆₈	Fe ₈ F ₄ C ₁₃₆ O ₃₃ H ₁₈₆
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	3385,40	2870,76
Kristallgröße / mm	0,19 x 0,24 x 0,31	0,07 x 0,17 x 0,20
Kristallsystem	hexagonal	monoklin
Raumgruppe	R3c	P 21/n
a / Å	57,0206(18)	16,4484(20)
b / Å	57,0206(18)	26,8797(30)
c / Å	32,3611(11)	17,3895(20)
Volumen / Å ³	91120,78(51)	15365,33(22)
α / °	90	90
β / °	90	102,563(4)
γ / °	120	90
Temperatur/ K	173,15	193,15
Diffraktometer	Smart CCD	
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator (λ = 0,71069 Å)	
Scan-Typ	CCD Scan	
Messbereich	1,2 ≤ θ / ° ≤ 27,9	1,5 ≤ θ / ° ≤ 28,1
	-74 ≤ h ≤ 74	-21 ≤ h ≤ 21
	-74 ≤ k ≤ 74	0 ≤ k ≤ 36
	-42 ≤ l ≤ 42	0 ≤ l ≤ 23
Z	24	2
gemess. / unabh./ beob. Reflexe	336624/47905/17140	18155/18155/8743
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur	
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014, Vollmatrixverfahren Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert	
Diskrepanzfaktor	<i>R</i> _{all} = 0,281; <i>R</i> _{obs} = 0,111 <i>wR</i> _{2,all} = 0,350; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,256	<i>R</i> _{all} = 0,311; <i>R</i> _{obs} = 0,211 <i>wR</i> _{2,all} = 0,461; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,407
Fitgüte	S = 0,988	S = 1,190
Bemerkung	tertiäre Butyl- und Phenylgruppen sind fehlgeordnet	

XI. Röntgenkristallographie

Tabelle 9: Röntgenkristalldaten von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-X})_8](\text{NO}_3)_3$

X =	-H	-CH ₃	-CH=CH ₂
Summenformel	SmNi ₅ Cl ₂ N ₂₀ C ₇₀ O ₁₆ H ₆₀	SmNi ₅ C ₉₅ N ₂₁ O ₂₀ H ₃₆₀	SmNi ₅ C ₉₂ N ₂₁ O ₁₆ H ₇₈
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	1947,98	2558,38	2174,19
Kristallgröße / mm	0,10 x 0,07 x 0,15	0,11 x 0,23 x 0,41	0,09 x 0,14 x 0,8
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P 21/n	P 21/n	C2/c
a / Å	29,4584(16)	15,9199(7)	27,4619(36)
b / Å	28,4239(18)	25,5615(11)	33,0662(43)
c / Å	36,0789(21)	26,5368(12)	26,2135(35)
Volumen / Å ³	27991,32(126)	10743,95	22400,71(179)
α / °	90	90	90
β / °	112,094(1)	95,777(2)	109,768(2)
γ / °	90	90	90
Temperatur/ K	173,15	173,15	296,15
Diffraktometer	Smart CCD		
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator (λ = 0,71069 Å)		
Scan-Typ	CCD Scan		
Messbereich	0,76 ≤ θ/° ≤ 27,9	1,1 ≤ θ/° ≤ 27,9	1,0 ≤ θ/° ≤ 27,9
	-28 ≤ h ≤ 38	-18 ≤ h ≤ 20	-36 ≤ h ≤ 36
	-36 ≤ k ≤ 37	-33 ≤ k ≤ 33	-43 ≤ k ≤ 43
	-47 ≤ l ≤ 47	-34 ≤ l ≤ 34	-34 ≤ l ≤ 34
Z	12	6	8
gemess. / unabh./ beob. Reflexe	276529/66624/15156	149696/25530/11285	156451/26765/10757
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur		
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014, Vollmatrixverfahren Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert		
Diskrepanzfaktor	$R_{\text{all}} = 0,3082$; $R_{\text{obs}} = 0,0863$ $WR_{2,\text{all}} = 0,301$; $WR_{2,\text{obs}} = 0,222$	$R_{\text{all}} = 0,253$; $R_{\text{obs}} = 0,123$ $WR_{2,\text{all}} = 0,335$; $WR_{2,\text{obs}} = 0,269$	$R_{\text{all}} = 0,234$; $R_{\text{obs}} = 0,122$ $WR_{2,\text{all}} = 0,441$; $WR_{2,\text{obs}} = 0,354$
Fitgüte	S = 0,816	S = 1,083	S = 1,327
Bemerkung	Phenylgruppen sind fehlgeordnet		

XI. Röntgenkristallographie

Tabelle 10: Röntgenkristalldaten von $[\text{LnNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-X})_8](\text{NO}_3)_3$

X =	-CH=CH ₂ , Ln = Dy	-C≡N, Ln = Sm	-SMe, Ln = Sm
Summenformel	DyNi ₅ N ₂₀ C ₈₆ O ₁₆ H ₇₉	SmNi ₅ Cl ₂ N ₃₀ C ₉₀ O ₁₀ H ₆₀	SmNi ₅ N ₂₀ C ₇₅ O ₁₆ S ₇ H ₇₁
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	2101,20	1853,96	2172,94
Kristallgröße / mm	0,07 x 0,15 x 0,21	0,50 x 0,06 x 0,06	0,01 x 0,08 x 0,24
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C 2	C2/c
a / Å	25,8990(41)	14,1840(50)	97,3343(65)
b / Å	15,7925(25)	32,7270(50)	14,2089(25)
c / Å	49,6281(74)	29,8140(50)	29,3968(57)
Volumen / Å ³	20096,98(79)	13788,76(83)	39259,25(352)
α / °	90	90	90
β / °	98,078(2)	94,915(5)	105,063(3)
γ / °	90	90	90
Temperatur/ K	296,15	173,15	296,15
Diffraktometer	Smart CCD		
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator (λ = 0,71069 Å)		
Scan-Typ	CCD Scan		
Messbereich	0,8 ≤ θ/° ≤ 27,9 -27 ≤ h ≤ 34 -16 ≤ k ≤ 20 -65 ≤ l ≤ 63	1,4 ≤ θ/° ≤ 27,9 -18 ≤ h ≤ 18 -42 ≤ k ≤ 42 -39 ≤ l ≤ 38	1,3 ≤ θ/° ≤ 27,9 -122 ≤ h ≤ 127 -17 ≤ k ≤ 18 -38 ≤ l ≤ 38
Z	8	2	16
gemess. / unabh./ beob. Reflexe	49765/23843/11443	96717/32296/11859	205161/46525/17245
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur		
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014, Vollmatrixverfahren Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert		
Diskrepanzfaktor	<i>R</i> _{all} = 0,265; <i>R</i> _{obs} = 0,164 <i>wR</i> _{2,all} = 0,464; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,424	<i>R</i> _{all} = 0,325; <i>R</i> _{obs} = 0,192 <i>wR</i> _{2,all} = 0,535; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,451	<i>R</i> _{all} = 0,311; <i>R</i> _{obs} = 0,142 <i>wR</i> _{2,all} = 0,435; <i>wR</i> _{2,obs} = 0,451
Fitgüte	S = 1,374	S = 1,433	S = 1,013
Bemerkung	Metallakrone und Phenylgruppen sind fehlgeordnet		

Tabelle 11: Röntgenkristalldaten von $\{[\text{LaZn}_5(\text{pica})_5(\text{py-X})_8](\text{NO}_3)_3\} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

X =	-CH=CH ₂
Summenformel	LaZn ₅ C ₆₀ N ₁₆ O ₁₈ H ₄₅
Molekulargewicht / g·mol ⁻¹	1735,86
Kristallgröße / mm	0,12 x 0,077 x 0,02
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P -1
a / Å	14,5940(0)
b / Å	22,7624(0)
c / Å	23,9701(0)
Volumen / Å ³	7805,06(0)
α / °	89,184(0)
β / °	78,617(0)
γ / °	89,389(0)
Temperatur/ K	193,15
Diffraktometer	Smart CCD
Strahlung	Mo-Kα Graphitmonochromator (λ = 0,71069 Å)
Scan-Typ	CCD Scan
Messbereich	2,0 ≤ θ / ° ≤ 28,3 -19 ≤ h ≤ 19 -30 ≤ k ≤ 30 -31 ≤ l ≤ 31
Z	2
gemess. / unabh./ beob. Reflexe	75820/38515/10985
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Verfeinerung	Programm: SHELXL-2014, Vollmatrixverfahren Wasserstoffe geometrisch eingefügt und reitend verfeinert, Nichtwasserstoffe anisotrop verfeinert
Diskrepanzfaktor	$R_{all} = 0,281$; $R_{obs} = 0,107$ $WR_{2,all} = 0,375$; $WR_{2,obs} = 0,265$
Fitgüte	S = 0,882
Bemerkung	keine

XII. Bindungslängen und Bindungswinkel der Röntgenkristallstrukturen

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,967(2)	Fe2-O4	1,96(2)	C6-C7	1,51(2)
Fe2-F1	1,970(2)	Fe2-O9	2,017(12)	C2-C5	1,508(19)
Fe1-O3	2,019(11)	O6-C16	1,403(10)	C7-C8	1,589(19)
Fe1-O5	2,011(3)	O9-C28	1,378(17)	C19-O7	1,379(17)
Fe2-O2	2,13(3)	C1-C2	1,51(2)	C31-O10	1,44(3)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
F1-Fe1-O3	90,1(5)	F1-Fe2-O8	176,5(3)	C6-C7-C8	107,9(13)
F1-Fe1-O5	174,59(12)	F1-Fe2-O9	92,4(3)	C6-C7-C10	104,9(15)
O1-Fe1-F1	90,3(5)	O4-Fe2-F1	93,5(9)	O7-C19-C18	118,8(12)
O1-Fe1-O5	86,2(5)	O4-Fe2-O2	90,1(16)	O7-C19-C20	121,2(12)
F1-Fe2-O2	86,4(9)	O4-Fe2-O9	172,3(10)	O9-C28-C29	121,0(17)

Tabelle 14: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-NO}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,950(5)	Fe2-O4	2,003(5)	O33-N1	1,289(14)
Fe1-O1	1,988(5)	Fe3-F2	1,920(5)	O34-N1	1,264(14)
Fe1-O3	1,986(5)	Fe3-O6	1,998(6)	O35-N2	1,190(8)
Fe2-F1	1,939(5)	Fe3-O7	2,006(5)	O36-N2	1,208(9)
Fe2-O2	1,975(5)	Fe3-O9	2,000(5)	N8-C106	1,456(8)

XII. Bindungslängen und Bindungswinkel der Röntgenkristallstrukturen

Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-NO}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
O3-Fe1-O1	92,2(2)	O6-Fe3-O7	88,7(2)	O34-N1-O33	127,8(10)
F1-Fe1-O30	177,6(2)	F2-Fe4-O15	92,3(2)	O34-N1-C19	115,6(10)
F1-Fe2-O2	91,2(2)	O10-Fe4-O15	95,2(2)	O39-N4-O40	123,9(6)
O2-Fe2-O4	93,6(2)	F3-Fe5-O19	92,2(2)	O40-N4-C52	117,4(7)
F2-Fe3-O7	96,8(2)	O19-Fe5-O14	85,5(2)	O46-N7-O45	127,0(7)

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-Br})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,973(4)	Fe2-O2	1,961(13)	C2-C5	1,514(16)
Fe1-O3	2,000(11)	Fe2-O4	1,988(12)	O8-C17	1,33(2)
Fe1-O6	2,001(5)	Fe2-O8	2,034(12)	C11-C16	1,28(2)
Fe1-O8	2,005(11)	O1-C1	1,274(17)	Br1-C14	1,960(17)
Fe2-F1	1,972(11)	O3-C6	1,247(16)	Br2-C20	1,82(2)

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-Br})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
F1-Fe1-O3	91,4(4)	O7-Fe2-F1	93,3(4)	C17-O8-Fe2	120,3(12)
F1-Fe1-O6	177,(3)	F1-Fe2-O5	86,9(5)	O2-C1-C2	122,0(11)
O3-Fe1-O8	95,0(5)	C1-O1-Fe1	132,7(11)	C5-C2-C1	111,3(12)
O6-Fe1-O1	86,9(5)	C6-O3-Fe1	135,9(9)	C15-C14-Br1	116,6(18)
O2-Fe2-F1	89,4(5)	C23-O5-Fe2	131,3(5)	C13-C14-Br1	115,8(17)

Tabelle 18: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-}^t\text{Bu})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-O1	1,913(15)	Fe2-F1	1,963(6)	C22-C25	1,537(10)
Fe1-F1	1,954(7)	Fe2-O4	1,974(13)	C22-C24	1,544(10)
Fe1-O3	2,020(13)	Fe2-O8	2,040(12)	C32-C35	1,537(10)
Fe1-O7	2,014(12)	O1-C1	1,35(2)	C32-C33	1,543(10)
Fe1-O8	2,041(13)	O3-C6	1,11(2)	C32-C34	1,539(10)

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-}^t\text{Bu})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
O1-Fe1-F1	92,0(5)	F1-Fe2-O7	94,1(5)	C1-O1-Fe1	134,5(13)
O1-Fe1-O3	94,5(4)	O4-Fe2-O7	92,3(6)	C6-O3-Fe1	141,4(15)
F1-Fe1-O3	89,3(5)	O4-Fe2-O6	172,7(4)	C6-O4-Fe2	136,0(13)
F1-Fe1-O7	94,0(6)	F1-Fe2-O8	93,6(5)	O4-C6-C7	116,9(16)
F1-Fe2-O4	88,9(6)	O7-Fe2-O8	77,5(3)	C6-C7-C10	109,8(15)

Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-(CH}_2)_2\text{-OMe})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,970(3)	Fe2-O2	1,995(4)	Fe4-O10	1,989(5)
Fe1-O1	1,989(5)	Fe2-O4	1,987(4)	O1-C1	1,274(7)
Fe1-O3	2,000(4)	Fe3-F2	1,969(4)	O3-C6	1,250(7)
Fe1-O32	2,012(4)	Fe4-F2	1,983(3)	O12-C39	1,265(7)
Fe2-F1	1,968(4)	Fe3-O6	2,012(4)	C44-C45	1,525(9)

Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-(CH}_2)_2\text{-OMe})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
F1-Fe1-O1	90,95(16)	F2-Fe3-O6	175,75(16)	F3-Fe6-O23	90,40(15)
F1-Fe1-O31	93,57(15)	O11-Fe3-O8	95,31(17)	C6-O3-Fe1	138,0(4)
O1-Fe1-O31	94,92(19)	F2-Fe4-O10	90,89(17)	C66-O36-C65	101,5(12)
F1-Fe2-O4	91,35(16)	O12-Fe4-O16	94,98(18)	C57-O35-C56	111,5(9)
O4-Fe2-O8	94,46(17)	F3-Fe5-O16	89,89(15)	C3-C2-C1	111,7(6)

Tabelle 22: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-(CH}_2)_3\text{-OH})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,959(5)	Fe2-O7	1,985(6)	O1-C1	1,193(12)
Fe1-O3	1,980(8)	Fe3-F2	1,966(5)	O3-C6	1,232(12)
Fe1-O16	1,987(6)	Fe3-O9	1,976(7)	C60-C61	1,552(18)
Fe2-F1	1,978(5)	Fe4-F2	1,974(5)	C62-C62	1,606(14)
Fe2-O2	1,990(7)	Fe4-O13	2,004(7)	C62-C66	1,470(12)

Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_3\text{-OH})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
F1-Fe1-O3	91,3(3)	O2-Fe2-O4	93,3(3)	F2-Fe4-O16	92,9(2)
F1-Fe1-O16	91,7(2)	O4-Fe2-O8	95,5(3)	O12-Fe4-O15	172,4(3)
O3-Fe1-O16	171,9(3)	F2-Fe3-O9	92,0(3)	C1-O1-Fe1	136,8(9)
F1-Fe2-O2	90,4(2)	F2-Fe3-O11	90,7(2)	O2-C1-C2	113,3(11)
F1-Fe2-O7	94,0(2)	O9-Fe3-O8	169,5(3)	C65-C63-C64	108,1(10)

Tabelle 24: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,974(6)	Fe3-O6	2,014(8)	O35-C52	1,442(16)
Fe1-O31	2,014(8)	Fe4-F2	1,974(6)	O36-C61	1,390(16)
Fe2-F1	1,980(6)	Fe4-O10	1,990(8)	C64-C65	1,522(18)
Fe2-O4	1,968(9)	Fe5-F3	1,962(7)	C65-C66	1,21(2)
Fe3-F2	1,968(6)	Fe6-F3	1,959(6)	C131-C132	1,22(12)

Tabelle 25: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
F1-Fe1-O3	91,4(3)	O2-Fe2-O7	95,4(4)	O33-C22-C23	112,1(18)
F1-Fe1-O30	176,2(3)	F2-Fe3-O6	175,6(3)	C24-C23-C22	178,0(4)
O1-Fe1-O3	94,1(4)	F2-Fe3-O7	91,0(3)	O34-C31-C32	117,5(17)
F1-Fe2-O5	176,1(3)	O8-Fe3-O7	76,4(3)	C64-C65-C66	150,0(6)
F1-Fe2-O7	93,3(3)	F2-Fe4-O10	91,0(3)	C130-C131-C132	171,0(10)

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}=\text{CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,966(11)	Fe3-F2	1,970(11)	O5-C6	1,19(3)
Fe1-O3	1,992(16)	Fe3-O6	1,98(2)	O10-C16	1,20(3)
Fe1-O15	2,07(2)	Fe4-F1	1,962(11)	C11-C12	1,57(5)
Fe2-F2	1,949(11)	Fe4-O10	1,996(19)	C37-C38	1,31(3)
Fe2-O5	2,05(3)	O1-C1	1,32(3)	C53-C54	1,33(3)

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
F1-Fe1-O3	91,8(6)	O6-Fe3-O12	171,8(8)	O2-C1-O1	126,0(3)
O3-Fe1-O4	75,8(5)	F1-Fe4-O11	93,5(6)	C3-C2-C5	112,0(3)
F2-Fe2-O3	93,1(6)	O11-Fe4-O12	76,6(5)	O13-C21-C22	115,0(2)
O4-Fe2-O3	76,3(5)	C1-O1-Fe1	127,1(17)	C21-C22-C24	108,0(2)
F2-Fe3-O9	174,7(6)	Fe2-O4-Fe1	100,4(7)	C29-C27-C26	106,0(2)

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-F1	1,966(3)	Fe2-O6	2,010(4)	O1-C43	1,239(8)
Fe1-O1	2,012(5)	Fe2-O8	2,002(4)	O15-C57	1,379(8)
Fe1-O4	1,968(5)	Fe3-F2	1,958(3)	O16-C48	1,32(3)
Fe1-O15	1,994(4)	Fe3-O8	1,996(4)	C28-C29	1,46(3)
Fe2-F1	1,961(3)	Fe3-O9	2,001(4)	C50-C51	1,39(3)

Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
F1-Fe1-O1	175,74(16)	F2-Fe3-O7	176,14(17)	O16-Fe4-O14	89,99(18)
F1-Fe1-O2	90,53(17)	F2-Fe3-O8	93,24(16)	O10-C33-C34	118,2(6)
O2-Fe1-O1	86,0(2)	O10-Fe3-O7	86,76(19)	O11-C33-C34	118,4(6)
O4-Fe1-O16	170,70(19)	F2-Fe4-O11	90,31(16)	C37-C34-C35	114,5(10)
F1-Fe2-O3	90,69(18)	F2-Fe4-O16	94,66(16)	C15-C51-C50	110,4(18)

Tabelle 30: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-(CH}_2)_7\text{-Me)}_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
O1-Fe1	1,993(10)	O9-Fe3	1,988(12)	C127-C128	1,43(2)
O2-Fe1	1,991(11)	F1-Fe3	1,958(9)	C130-C131	1,43(3)
O4-Fe2	1,976(12)	F2-Fe5	1,985(9)	C141-C142	1,36(3)
O5-Fe2	2,010(11)	F3-Fe7	1,974(9)	C145-C146	1,38(3)
O7-Fe3	2,009(11)	F5-Fe2	1,971(8)	C147-C148	1,42(2)

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_7\text{-Me})_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
Fe1-O32-Fe8	101,3(4)	O4-Fe2-O8	96,6(5)	C127-O23-Fe7	128,0(9)
Fe3-F1-Fe3	122,3(4)	O8-Fe2-O5	91,3(5)	C31-O18-Fe6	132,6(11)
Fe8-F3-Fe7	123,0(4)	O7-Fe2-O3	93,0(5)	C74-O16-Fe4	125,7(11)
O1-Fe1-O30	88,9(4)	F5-Fe2-O3	91,0(4)	C74-O16-Fe5	129,9(11)
O1-Fe1-O31	172,0(5)	F5-Fe2-O5	175,7(4)	C85-C84-C83	117,0(2)

Tabelle 32: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Fe1-O5	1,992(8)	Fe2-O6	1,999(8)	Fe4-O12	2,009(9)
Fe1-O6	1,989(8)	Fe3-F1	1,959(7)	Fe4-O15	2,004(9)
Fe1-F2	1,964(7)	Fe3-O13	1,985(9)	O9-C34	1,267(16)
Fe2-F1	1,957(6)	Fe3-O14	2,000(8)	C27-C28	1,471(3)
Fe2-O4	2,012(8)	Fe4-F2	1,963(7)	C51-C52	1,32(7)

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
O5-Fe1-O3	89,4(4)	O9-Fe2-O7	93,9(4)	O14-Fe4-O13	75,4(3)
O6-Fe1-O5	76,2(3)	F1-Fe2-O4	176,7(3)	O12-Fe4-O14	90,6(4)
F2-Fe1-O5	93,6(3)	F1-Fe2-O7	90,3(3)	F2-Fe4-O13	92,7(3)
F2-Fe1-O6	94,0(3)	F1-Fe3-O13	95,4(3)	C26-C27-C28	131,0(3)
O9-Fe2-O4	88,4(3)	F1-Fe3-O14	94,1(3)	C52-C51-C50	154,0(6)

Tabelle 34: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py})_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Sm1-O8	2,449(9)	Sm3-O25	2,449(11)	C2-C3	1,37(2)
Sm1-O3	2,457(10)	Ni4-O17	2,052(10)	C11-C12	1,50(2)
Sm2-O39	2,423(10)	Ni4-O19	2,031(11)	C18-N6	1,33(2)
Sm2-O44	2,450(18)	Ni4-N32	2,147(14)	C24-N7	1,393(18)
Sm3-O17	2,488(11)	Ni4-N59	2,168(13)	O8-N15	1,410(14)

Tabelle 35: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py})_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
O8-Sm1-O3	142,6(3)	O23-Sm3-O25	72,3(3)	C4-N49-C114	120,4(15)
O8-Sm1-O36	145,2(3)	O23-Sm3-O29	144,1(4)	N2-C6-C7	121,8(16)
O8-Sm1-Cl2	91,8(2)	N31-Ni4-O19	172,1(5)	N3-O1-Sm1	125,8(7)
O39-Sm2-O44	83,4(5)	O19-Ni4-O17	84,2(4)	N3-C11-C12	112,0(13)
O10-Sm2-O16	146,9(3)	N31-Ni4-N32	79,2(5)	Ni7-O8-Sm1	123,9(4)

Tabelle 36: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH}_3)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Ni1-N1	1,889(10)	N4-N10	2,006(10)	C1-N1	1,330(15)
Ni1-N2	1,854(9)	Sm1-O2	2,483(8)	C4-C5	1,401(16)
Ni1-O6	1,859(8)	Sm1-O3	2,436(8)	C6-N2	1,334(15)
Ni3-O4	2,047(7)	Sm1-O4	2,426(8)	C65-N4	1,386(16)
Ni3-O9	2,030(8)	Sm1-O5	2,461(8)	C75-C78	1,506(18)

Tabelle 37: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH}_3)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
N2-Ni1-N1	83,5(4)	N14-Ni3-N13	172,8(3)	O2-Sm1-N19	89,4(3)
N2-Ni1-O6	179,7(5)	N7-Ni3-N14	88,3(4)	O2-Sm1-O11	88,6(4)
O6-Ni1-N1	96,6(4)	N8-Ni3-O4	89,8(4)	O3-Sm1-O2	73,1(3)
N5-Ni2-N12	85,0(4)	N8-Ni3-N7	79,6(4)	C4-C5-C6	122,2(11)
N6-Ni2-O10	172,0(4)	N8-Ni3-O9	172,9(4)	C38-C39-C42	121,2(10)

Tabelle 38: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Sm1-N20	2,975(19)	Ni1-N17	1,837(10)	Ni3-O2	2,022(8)
Sm1-O4	2,431(7)	Ni1-N18	1,873(9)	C4-C3	1,387(18)
Sm1-O3	2,401(7)	Ni1-O1	1,812(8)	C41-N10	1,378(15)
Sm1-O5	2,418(7)	Ni1-O6	1,861(8)	C16-C18	1,45(4)
Sm1-O11	2,339(10)	Ni3-N12	2,134(8)	C82-C81	1,352(18)

XII. Bindungslängen und Bindungswinkel der Röntgenkristallstrukturen

Tabelle 39: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH}=\text{CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
O4-Sm1-N20	96,5(3)	N17-Ni1-N18	84,0(4)	N10-C45-C46	118,2(9)
O4-Sm1-O1	144,9(2)	N17-Ni1-O6	178,4(5)	N10-C45-C44	121,9(11)
O3-Sm1-N20	96,1(3)	O4-Ni4-O9	84,8(3)	N18-C1-C2	117,8(13)
O3-Sm1-O5	145,5(2)	N2-Ni5-N3	86,3(4)	N1-C86-O6	121,9(10)
O11-Sm1-O4	83,7(3)	O5-Ni5-N3	95,7(3)	C14-N16-Ni2	119,9(5)

Tabelle 40: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CN})_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Sm1-O2	2,486(5)	Sm1-O10	2,491(14)	Ni1-N13	2,153(13)
Sm1-O6	2,481(5)	Ni3-N13	1,88(2)	Ni5-N29	2,227(4)
Sm1-Cl1	2,701(3)	Ni3-N21	2,29(3)	N19-C68	1,26(4)
Sm1-Cl2	2,702(4)	Ni4-N14	1,85(4)	N26-C78	1,162(4)
Sm1-O8	2,399(8)	Ni4-N41	1,34(3)	N25-C140	1,70(5)

Tabelle 41: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CN})_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
O4-Sm1-O6	71,52(5)	Ni4-O6-Sm1	124,24(5)	C51-C54-N18	176,91(3)
O4-Sm1-O8	72,40(5)	N27-Ni5-N29	176,90(8)	Ni2-O2-N2	108,29(4)
O6-Sm1-O10	146,51(9)	Ni5-N29-C85	116,16(12)	Ni3B-O4B-N4B	114,12(15)
N23-Ni4-N25	167,82(3)	Ni5-O8-Sm1	127,14(4)	Cl1-Sm1-Cl2	178,77(3)
Ni4-N25-C73	121,94(6)	C39-C42-N14	174,23(5)	Ni5B-O8B-Sm1	123,85(7)

Tabelle 42: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-SMe})_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
Sm1-N19	2,946(18)	Ni4-N7	2,151(15)	Ni6-O26	1,874(12)
Sm1-O11	2,594(16)	Ni4-N8	1,999(16)	S1-C43	1,81(3)
Sm1-O3	2,401(10)	Ni4-O3	2,019(11)	S5-C13	1,74(3)
Sm1-O2	2,515(12)	Ni4-O8	2,057(13)	S6-C64	1,76(2)
Sm1-O5	2,459(11)	Ni6-N20	1,884(15)	S7-C82	1,73(2)

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-SMe})_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
O11-Sm1-N18	143,7(6)	N36-Ni10-N34	90,6(6)	C109-O24-Ni9	107,4(12)
O12-Sm1-O2	113,0(6)	N36-Ni10-O25	172,5(5)	N8-Ni4-N7	169,6(6)
O3-Sm1-N19	85,5(4)	O25-Ni10-O20	84,1(5)	O7-C32-C33	120,8(16)
O3-Sm1-O2	71,0(4)	N37-Ni10-N35	87,4(6)	C65-C64-S6	127,0(2)
O3-Sm1-N18	85,5(5)	N34-Ni10-N35	174,0(6)	C135-S13-C138	102,0(11)

Tabelle 44: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
N1-Ni2	1,997(19)	O2-Ni1	1,818(12)	O5-Dy1	2,348(10)
N2-Ni2	2,131(16)	O4-Ni2	1,968(14)	O7-Dy1	2,365(10)
N5-Ni3	2,004(19)	O5-Ni3	2,071(10)	O14-Dy1	2,316(18)
N13-Ni5	1,973(14)	O1-Dy1	2,479(12)	C28-C30	1,08(5)
O1-Ni1	1,831(12)	O3-Dy1	2,414(10)	C47-C48	1,61(14)

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
N17-Ni1-N18	83,4(6)	O3-Dy-O1	71,3(4)	C14-C5-C16	127,0(3)
N17-Ni1-O2	179,8(7)	O5-Dy1-O1	145,9(4)	C17-C8-C49	117,0(3)
O1-Ni-N18	173,6(6)	O7-Dy1-O1	142,7(4)	C40-C24-C9	107,0(7)
O3-Ni2-N4	88,8(5)	O11-Dy1-O3	90,3(4)	C33-C25-C29	140,0(3)
O4-Ni2-N1	170,0(6)	O14-Dy1-O5	81,0(5)	C48-C47-C56	111,0(9)

Tabelle 46: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å	Bindung	Bindungslänge/Å
La1-O1	2,500(10)	La2-O20	2,513(5)	Zn1-N12	2,057(4)
La1-O2	2,537(9)	La2-O22	2,654(10)	Zn5-O12	2,022(9)
La1-O6	2,654(13)	La2-O23	2,660(11)	Zn5-N15	2,048(10)
La1-O7	2,605(13)	Zn1-N10	1,998(5)	Zn5-N14	2,157(7)
La2-O18	2,527(7)	Zn1-O16	1,998(7)	C95-C96	1,377(4)

Tabelle 47: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$

Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°	Bindung	Winkel/°
La1-O3-O4	72,47(9)	Zn3-O14-N4	143,25(2)	C47-N9-Zn2	144,41(9)
La1-O3-O5	139,71(4)	Zn3-O14-O3	81,67(10)	O35-N34-O34	36,23(1)
Zn5-O15-N7	155,82(5)	Zn3-O3-N6	100,251	N34-O35-O34	107,95(1)
Zn2-O15-O4	81,39(2)	N9-C50-C46	110,43(8)	N34-O35-O36	127,54(6)
Zn2-N7-O4	86,91(9)	C46-N9-Zn2	118,39(10)	C81-C82-C80	121,60(3)

XIII. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	2
Abbildung 2	4
Abbildung 3	7
Abbildung 4	8
Abbildung 5	9
Abbildung 6	11
Abbildung 7	15
Abbildung 8	16
Abbildung 9	17
Abbildung 10	21
Abbildung 11	22
Abbildung 12	23
Abbildung 13	25
Abbildung 14	27
Abbildung 15	29
Abbildung 16	31
Abbildung 17	32
Abbildung 18	33
Abbildung 19	35
Abbildung 20	36
Abbildung 21	36
Abbildung 22	38
Abbildung 23	40
Abbildung 24	42
Abbildung 25	43
Abbildung 26	45
Abbildung 27	45
Abbildung 28	46
Abbildung 29	47
Abbildung 30	48
Abbildung 31	49
Abbildung 32	50
Abbildung 33	50
Abbildung 34	51
Abbildung 35	52
Abbildung 36	52

Abbildung 37	53
Abbildung 38	54
Abbildung 39	54
Abbildung 40	55
Abbildung 41	56
Abbildung 42	57
Abbildung 43	59
Abbildung 44	60
Abbildung 45	61
Abbildung 46	64
Abbildung 47	65
Abbildung 48	66
Abbildung 49	67
Abbildung 50	68
Abbildung 51	70
Abbildung 52	71
Abbildung 53	72
Abbildung 54	73
Abbildung 55	78
Abbildung 56	79
Abbildung 57	80
Abbildung 58	81
Abbildung 59	82
Abbildung 60	82
Abbildung 61	83
Abbildung 62	85
Abbildung 63	85
Abbildung 64	86
Abbildung 65	88
Abbildung 66	88
Abbildung 67	89
Abbildung 68	90
Abbildung 69	90
Abbildung 70	91
Abbildung 71	92
Abbildung 72	93
Abbildung 73	94
Abbildung 74	95
Abbildung 75	96
Abbildung 76	96

Abbildung 77	97
Abbildung 78	97
Abbildung 79	98
Abbildung 80	100
Abbildung 81	100
Abbildung 82	101
Abbildung 83	102
Abbildung 84	105
Abbildung 85	106
Abbildung 86	155
Abbildung 87	155
Abbildung 88	156
Abbildung 89	156
Abbildung 90	157
Abbildung 91	157
Abbildung 92	158
Abbildung 93	158
Abbildung 94	159
Abbildung 95	159
Abbildung 96	160
Abbildung 97	160
Abbildung 98	161
Abbildung 99	161
Abbildung 100	162
Abbildung 101	162
Abbildung 102	163
Abbildung 103	163
Abbildung 104	164
Abbildung 105	164
Abbildung 106	165
Abbildung 107	165
Abbildung 108	166
Abbildung 109	166
Abbildung 110	167
Abbildung 111	167
Abbildung 112	168
Abbildung 113	168
Abbildung 114	169
Abbildung 115	169
Abbildung 116	170

Abbildung 117	170
Abbildung 118	171
Abbildung 119	171
Abbildung 120	172
Abbildung 121	172
Abbildung 122	173
Abbildung 123	173
Abbildung 124	174
Abbildung 125	174

XIV. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gitterparameter und Raumgruppen der Alken-funktionalisierten $\{\text{Fe}_8\}$ - und $\{\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\}$ - <i>ferric wheels</i>	73
Tabelle 2: Gitterparameter und Raumgruppen der $\{\text{SmNi}_5\}$ -vp und $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp Metallakronen	83
Tabelle 3: Ergebnisse der Arrhenius Auswertung unter Berücksichtigung des Raman- und Orbachprozesses für $\{\text{DyNi}_5\}$ -vp	87
Tabelle 4: Auflistung einiger spin-only Werte in Abhängigkeit vom Elektronenspin	154
Tabelle 5: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	175
Tabelle 6: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	176
Tabelle 7: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_8\text{F}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	177
Tabelle 8: Röntgenkristalldaten von $[\text{Fe}_{8-i}\text{MiF}_8(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-X})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	178
Tabelle 9: Röntgenkristalldaten von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-X})_8](\text{NO}_3)_3$	179
Tabelle 10: Röntgenkristalldaten von $[\text{LnNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-X})_8](\text{NO}_3)_3$	180
Tabelle 11: Röntgenkristalldaten von $\{[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-X})_8](\text{NO}_3)_3\} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	181
Tabelle 12: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	182
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-OMe})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	182
Tabelle 14: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-NO}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	182
Tabelle 15: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-NO}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	183
Tabelle 16: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-Br})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	183
Tabelle 17: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-Br})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	183
Tabelle 18: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-}^t\text{Bu})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	183
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-}^t\text{Bu})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	184
Tabelle 20: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_2\text{-OMe})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	184
Tabelle 21: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_2\text{-OMe})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	184
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_3\text{-OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	184
Tabelle 23: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_3\text{-OH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	185
Tabelle 24: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	185
Tabelle 25: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{CH})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	185
Tabelle 26: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}=\text{CH}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	185
Tabelle 27: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}=\text{CH}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	186
Tabelle 28: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	186
Tabelle 29: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	186
Tabelle 30: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_7\text{-Me})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	186
Tabelle 31: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_8\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph}-(\text{CH}_2)_7\text{-Me})_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	187
Tabelle 32: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2)_8] \cdot \text{H}_2\text{O}$	187

Tabelle 33: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Fe}_7\text{Cr}^{\text{III}}\text{F}_4(\text{piv})_{12}(\text{O-Ph-CH}_2\text{-CH=CH}_2)_8]\cdot\text{H}_2\text{O}$...	187
Tabelle 34: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py})_8](\text{NO}_3)_3$	187
Tabelle 35: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py})_8](\text{NO}_3)_3$	188
Tabelle 36: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH}_3)_8](\text{NO}_3)_3$	188
Tabelle 37: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH}_3)_8](\text{NO}_3)_3$	188
Tabelle 38: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$	188
Tabelle 39: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$	189
Tabelle 40: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CN})_8](\text{NO}_3)_3$	189
Tabelle 41: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CN})_8](\text{NO}_3)_3$	189
Tabelle 42: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-SMe})_8](\text{NO}_3)_3$	189
Tabelle 43: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{SmNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-SMe})_8](\text{NO}_3)_3$	190
Tabelle 44: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$	190
Tabelle 45: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{DyNi}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$	190
Tabelle 46: Ausgewählte Bindungsabstände von $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$	190
Tabelle 47: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{LaZn}_5(\text{picha})_5(\text{py-CH=CH}_2)_8](\text{NO}_3)_3$	191

XV. Persönliche Daten

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]	[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]	[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]	[REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]
