

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

**Entwicklung eines Baukastensystems zum
Design Molekularer Magnete**

von
Diplom-Chemiker

Eike Stephan Kaps

aus
Bad Frankenhausen

2007

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw. 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Frau Dr. B. Weber und Herrn Prof. Dr. P. Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 18. April 2007

.....

Dissertation eingereicht am:

1. Gutachter: Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Johrendt

Tag der mündlichen Prüfung: 19.06.2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2004 bis April 2007 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie unter Anleitung von Dr. B. Weber und Prof. Dr. Peter Klüfers angefertigt.

*Wenn man nicht ab und zu gegen die
Vernunft sündigt, kommt man zu gar nichts.*

ALBERT EINSTEIN

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Die Geschichte des Magnetismus	1
1.2	Überblick über bekannte Eisen-Spincrossover-Verbindungen	5
1.3	Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Ligandsystems	6
1.4	Methoden zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften	8
1.4.1	SQUID-Magnetometer	8
1.4.2	Der <i>Mössbauer</i> -Effekt	9
1.4.3	LIESST-und umgekehrter LIESST-Effekt	11
1.5	Zielstellung	13
2	Ergebnisse	14
2.1	Einkernige Komplexverbindungen	14
2.1.1	Die vierzähligen Liganden L 1 a-d	14
2.1.2	Einkernige Eisen(II)-Komplexe	15
2.1.2.1	Der einkernige Komplex Fe _{1a} ×2 2-Methylimidazol	21
2.1.2.2	Der einkernige Komplex Fe _{1a} ×2 4-Phenylpyridin	24
2.1.2.3	Der einkernige Komplex Fe _{1b} ×3 1-Methylimidazol	28
2.1.2.4	Der einkernige Komplex Fe _{1b} ×3 4-Phenylpyridin	33
2.2	Zweikernige Komplexverbindungen	35
2.2.1	Die achtzähligen Liganden L 2 a-d	35
2.2.2	Zweikernige Eisen(II)-Komplexe	37
2.2.2.1	Der zweikernige Komplex Fe _{2a} ×4 Pyridin	37
2.2.2.2	Der zweikernige Komplex Fe _{2a} ×6 4-CN-Pyridin	39
2.2.2.3	Der zweikernige Komplex Fe _{2a} ×8 1-Methylimidazol	40
2.2.2.4	Der zweikernige Komplex Fe _{2a} ×6 4-Phenylpyridin	41

2.2.2.5	Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ Pyridin	44
2.2.2.6	Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol	47
2.2.2.7	Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 4-DMAP	50
2.2.2.8	Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 5$ 4-Phenylpyridin	51
2.2.2.9	Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{c} \times 4$ 4-Phenylpyridin	52
2.2.2.10	Der Zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{d} \times 4$ Pyridin	54
2.3	Dreikernige Komplexverbindungen	55
2.3.1	Der zwölfzählige Ligand L 3 c	55
2.3.1.1	Die Ligandvorstufe L 1 'c	55
2.3.1.2	Die Ligandvorstufe 1,3,5-Triformylphloroglucin	55
2.3.1.3	Synthese des Liganden L 3 c	57
2.3.2	Dreikernige Eisen(II)-Komplexe	62
2.3.2.1	Der dreikernige Komplex $\text{Fe}_33\text{c} \times 6$ Pyridin	62
2.3.2.2	Der dreikernige Komplex $\text{Fe}_33\text{c} \times 6$ 4-DMAP	63
2.4	Polymere Komplexverbindungen	65
2.4.1	Die Liganden	65
2.4.2	Polymere Eisen(II)-Komplexe	65
2.4.2.1	Der polymere Komplex $\text{Fe}1\text{a} \times 4,4'$ -Bipyridin	66
2.4.2.2	Der polymere Komplex $\text{Fe}1\text{a} \times \text{bpa}$	66
2.4.2.3	Der polymere Komplex $\text{Fe}1\text{a} \times \text{bpe}$	70
2.4.2.4	Der polymere Komplex $\text{Fe}1\text{b} \times 4,4'$ -Bipyridin	72
2.4.2.5	Der polymere Komplex $\text{Fe}1\text{b} \times \text{bpa}$	76
2.4.2.6	Der polymere Komplex $\text{Fe}1\text{b} \times \text{bpe}$	77
2.4.2.7	Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 2$ 4,4'-Bipyridin	78
2.4.2.8	Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 2$ bpa	79
2.4.2.9	Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 2$ bpe	82
2.4.2.10	Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 2$ 4,4'-Bipyridin	82
2.4.2.11	Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 2$ bpa	83
2.4.2.12	Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 2$ bpe	84
2.5	Die wichtigste Ausgangsverbindung – das Eisen(II)-acetat	85
3	Diskussion	87
3.1	Wahrscheinlichkeit eines Spincrossover	87
3.2	Vergleich der einkernigen Komplexe	91

3.3	Vergleich der zweikernigen Komplexe	96
3.4	Dreikernige Komplexe	100
3.5	Vergleich der polymeren Komplexe	101
4	Zusammenfassung	105
5	Experimenteller Teil	108
5.1	Arbeitstechnik	108
5.2	Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien	108
5.3	Analysenmethoden	109
5.4	Synthese von häufig verwandten Ausgangsstoffen	110
5.4.1	Synthese von Eisen(II)-acetat	110
5.4.2	Synthese von Triformylphloroglucin	111
5.5	Ligandsynthese	112
5.5.1	Synthese der Liganden 1a-d	112
5.5.2	Synthese der Liganden 1'a-d	112
5.5.3	Synthese der Liganden 2a-d	112
5.5.4	Synthese des Liganden 3c	114
5.6	Komplexsynthese	115
5.6.1	Synthese der einkernigen Komplexe	115
5.6.1.1	Fe1a×2 2-Methylimidazol	115
5.6.1.2	Fe1a×2 1-Methylimidazol	116
5.6.1.3	Fe1a×2 4-PhPy	116
5.6.1.4	Fe1b×3 1-Methylimidazol	116
5.6.1.5	Fe1b×2 1-Methylimidazol × DMF	117
5.6.1.6	Fe1b×3 4-PhPy	117
5.6.2	Synthese der zweikernigen Komplexe	118
5.6.2.1	Fe ₂ 2a×4 Pyridin	118
5.6.2.2	Fe ₂ 2a×5 3,5-Lutidin	118
5.6.2.3	Fe ₂ 2a×4 4-DMAP	119
5.6.2.4	Fe ₂ 2a×4 MeOH	119
5.6.2.5	Fe ₂ 2a×4 4-CN-Pyridin×2 Toluol	120
5.6.2.6	Fe ₂ 2a×6 4-Phenylpyridin	120

5.6.2.7	Fe ₂ 2a×8 1-Methylimidazol	121
5.6.2.8	Fe ₂ 2b×5 Pyridin	121
5.6.2.9	Fe ₂ 2b×4 3,5-Lutidin	121
5.6.2.10	Fe ₂ 2b×4 4-DMAP×2 MeOH	122
5.6.2.11	Fe ₂ 2b×2 MeOH	122
5.6.2.12	Fe ₂ 2b×2 4-CN-Pyridin×2 MeOH	123
5.6.2.13	Fe ₂ 2b×5 4-Phenylpyridin	123
5.6.2.14	Fe ₂ 2b×4 Methylimidazol	123
5.6.2.15	Fe ₂ 2c×5 Pyridin	124
5.6.2.16	Fe ₂ 2c×5 3,5-Lutidin	124
5.6.2.17	Fe ₂ 2c×4 4-DMAP	125
5.6.2.18	Fe ₂ 2c×4 MeOH	125
5.6.2.19	Fe ₂ 2c×4 4-Phenylpyridin	125
5.6.2.20	Fe ₂ 2d×4 Pyridin	126
5.6.2.21	Fe ₂ 2d×2 3,5-Lutidin	126
5.6.2.22	Fe ₂ 2d×8 4-DMAP×3 MeOH	127
5.6.2.23	Fe ₂ 2d×2 4-CN-Pyridin×2 MeOH	127
5.6.2.24	Fe ₂ 2d×8 4-Phenylpyridin	127
5.6.3	Synthese der dreikernigen Komplexe	128
5.6.3.1	Fe ₃ 3c×6 Pyridin	128
5.6.3.2	Fe ₃ 3c×6 4-DMAP	128
5.6.4	Polymere Komplexe	129
5.6.4.1	Fe1a× 4,4'-Bipyridin	129
5.6.4.2	Fe1a× 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan	129
5.6.4.3	Fe1a× <i>trans</i> -1,2-Bis(4-pyridyl)ethen	130
5.6.4.4	Fe1b× 4,4'-Bipyridin	130
5.6.4.5	Fe1b× 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan	131
5.6.4.6	Fe1b× <i>trans</i> -1,2-Bis(4-pyridyl)ethen	131
5.6.4.7	Fe ₂ 2a×2 4,4'-Bipyridin	132
5.6.4.8	Fe ₂ 2a×2 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan	132
5.6.4.9	Fe ₂ 2a×2 <i>trans</i> -1,2-Bis(4-pyridyl)ethen	133
5.6.4.10	Fe ₂ 2b×2 4,4'-Bipyridin	133
5.6.4.11	Fe ₂ 2b×2 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan	134
5.6.4.12	Fe ₂ 2b×2 <i>trans</i> -1,2-Bis(4-pyridyl)ethen	134
5.6.4.13	Fe ₂ 2c×2 4,4'-Bipyridin	134

5.6.4.14	$\text{Fe}_2\text{d}\times 2$ 4,4'-Bipyridin	135
5.7	Kristallstrukturbestimmung	135
5.8	Auswertung der Suszeptibilitätsmessung	137
A	Abkürzungsverzeichnis	140
B	Angaben zu den Strukturbestimmungen	142
C	Abbildungen der Kristallstrukturen	150
	Literatur	165

Abbildungsverzeichnis

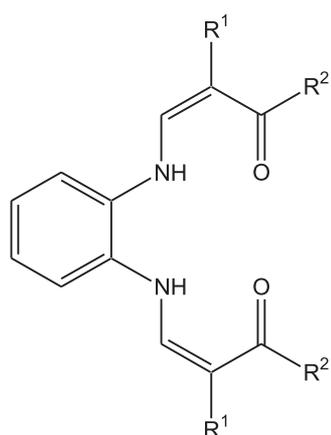
1.1	Si Nan	1
1.2	Magnetschwebbahn.	2
1.3	Dithiocarbamate	3
1.4	Vertreter der Mn_{12} -Gruppe	4
1.5	Dreidimensionale Netzwerke mit magnetischen Eigenschaften	5
1.6	Struktur der vierzähligen Liganden L 1a-d	7
1.7	Struktur der acht- und zwölfzähligen Liganden (R^1 und R^2 siehe Abb. 1.6).	8
1.8	Typische Isomerieverschiebung für verschiedene Oxidations- und Spinzustände des ^{57}Fe	11
1.9	Übergänge beim LIESST-Effekt.	12
2.1	Syntheseweg für die Darstellung der vierzähligen Liganden.	14
2.2	Syntheseweg der einkernigen Komplexe.	15
2.3	Mössbauerspektren von $Fe1a \times 2$ 4-Cyanopyridin	17
2.4	Reflektivitätsmessung von $Fe1a \times 2$ 4-Cyanopyridin	18
2.5	Reflektivitätsmessung von $Fe1b \times 2$ 4-Dimethylaminopyridin	19
2.6	LIESST-Effekt von $Fe1b \times 2$ 4-Dimethylaminopyridin	19
2.7	Mössbauerspektren von $Fe1b \times 2$ 4-Dimethylaminopyridin	20
2.8	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $Fe1a \times 2$ 2-Methylimidazol	21
2.9	SQUID-Magnetmessung von $Fe1a \times 2$ 2-Methylimidazol	22
2.10	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $Fe1a \times 1$ 2-Methylimidazol	23
2.11	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $Fe1a \times 2$ 4-Phenylpyridin	25
2.12	SQUID-Magnetmessung von $Fe1a \times 2$ 4-Phenylpyridin	26
2.13	Prozentualer high-spin-Anteil in Abhängigkeit der Temperatur von $Fe1a \times 2$ 4-Phenylpyridin	26
2.14	Reflektivitätsmessung von $Fe1a \times 2$ 4-Phenylpyridin	27
2.15	LIESST-Effekt von $Fe1a \times 2$ 4-Phenylpyridin	28
2.16	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $Fe1b \times 3$ 1-Methylimidazol	29

2.17	SQUID-Magnetmessung von Fe1b×3 1-Methylimidazol	30
2.18	Prozentualer high-spin-Anteil in Abhängigkeit der Temperatur von Fe1a×3 1-Methylimidazol	31
2.19	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes Fe1b×2 1- Methylimidazol × DMF	32
2.20	SQUID-Magnetmessung von Fe1b×2 1-Methylimidazol × DMF	32
2.21	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes Fe1b×1 1-Methylimidazol .	33
2.22	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes Fe1b×3 4-Phenylpyridin .	34
2.23	SQUID-Magnetmessung von Fe1b×3 4-Phenylpyridin	34
2.24	Struktur des achtzähnigen Liganden.	35
2.25	Syntheseweg für die Darstellung der achtzähnigen Liganden	36
2.26	Syntheseweg der zweikernigen Komplexe.	37
2.27	Ortep-Darstellung des zweikernigen Komplexes Fe ₂ 2a×8 Pyridin	38
2.28	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2a×8 Pyridin	39
2.29	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2a×6 4-CN-Pyridin	40
2.30	Ortep-Darstellung des zweikernigen Komplexes Fe ₂ 2a×8 1-Methylimidazol	41
2.31	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2a×6 4-Phenylpyridin	42
2.32	Prozentualer high-spin-Anteil in Abhängigkeit der Temperatur von Fe ₂ 2a×6 4-Phenylpyridin	42
2.33	Mössbauermessungen von Fe ₂ 2a×6 4-Phenylpyridin	43
2.34	Reflektivitätsmessung von Fe ₂ 2a×6 4-Phenylpyridin	44
2.35	Ortep-Darstellung des zweikernigen Komplexes Fe ₂ 2b×11 Pyridin	45
2.36	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2b×4 Pyridin und Fe ₂ 2b×5 Pyridin	47
2.37	Ortep-Darstellung des zweikernigen Komplexes Fe ₂ 2b×4 1-Methylimidazol	48
2.38	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2b×4 1-Methylimidazol	49
2.39	Reflektivitätsmessung von Fe ₂ 2b×4 1-Methylimidazol	50
2.40	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2b×4 4-Dimethylaminopyridin×2 MeOH	51
2.41	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2b×5 4-Phenylpyridin	52
2.42	Prozentualer high-spin-Anteil in Abhängigkeit der Temperatur von Fe ₂ 2b×5 4-Phenylpyridin	52
2.43	Reflektivitätsmessung von Fe ₂ 2b×5 4-Phenylpyridin	53
2.44	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2c×4 4-Phenylpyridin	53
2.45	SQUID-Magnetmessung von Fe ₂ 2d×4 Pyridin	54
2.46	Ursprüngliche Form des Liganden L3c.	56
2.47	Synthese von 1,3,5-Triformylphloroglucin	56

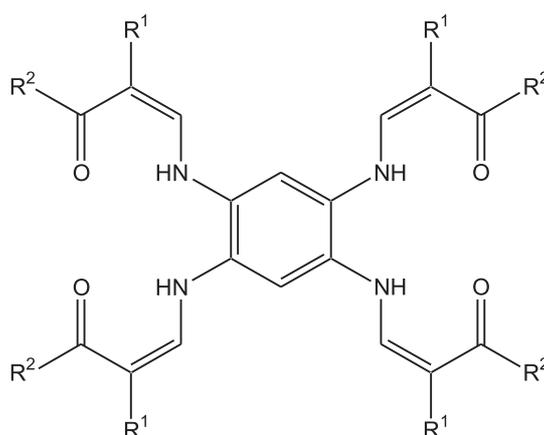
2.48	Synthese des zwölfzähligen Liganden.	57
2.49	Drei mögliche Stereoisomere des Liganden L3c.	58
2.50	Tautomere des Liganden L3c.	59
2.51	^1H - ^1H -COSY-Spektrum von L3c (in CDCl_3).	60
2.52	^1H - ^1H -COSY-Spektrum von L3c (in CDCl_3) im Bereich von 8.0–14.5 ppm	61
2.53	Reaktionsweg der dreikernigen Komplexe	62
2.54	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_33\text{c}\times 6$ Pyridin	63
2.55	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_33\text{c}\times 6$ 4-DMAP	64
2.56	Axiale Liganden der Koordinationspolymere.	65
2.57	Syntheseweg der polymeren Komplexe.	65
2.58	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}1\text{a}\times 4,4'$ -Bipyridin	66
2.59	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}1\text{a}\times \text{bpa}$	68
2.60	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}1\text{a}\times \text{bpa}$	69
2.61	Reflektivitätsmessung von $\text{Fe}1\text{a}\times \text{bpa}$	69
2.62	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}1\text{a}\times \text{bpe}$	70
2.63	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}1\text{a}\times \text{bpe}$	71
2.64	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}1\text{b}\times 4,4'$ -Bipyridin	72
2.65	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}1\text{b}\times 4,4'$ -Bipyridin	74
2.66	Reflektivitätsmessung von $\text{Fe}1\text{b}\times 4,4'$ -Bipyridin	75
2.67	LIESST-Effekt von $\text{Fe}1\text{b}\times 4,4'$ -Bipyridin	75
2.68	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}1\text{b}\times \text{bpa}$	76
2.69	LIESST-Effekt von $\text{Fe}1\text{b}\times \text{bpa}$	77
2.70	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}1\text{b}\times \text{bpe}$	78
2.71	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a}\times 2$ 4,4'-Bipyridin	79
2.72	Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}_22\text{a}\times 2$ bpa	80
2.73	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a}\times 2$ bpa	80
2.74	Reflektivitätsmessung von $\text{Fe}_22\text{a}\times 2$ bpa	81
2.75	LIESST-Effekt von $\text{Fe}1\text{b}\times \text{bpa}$	81
2.76	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a}\times 2$ bpe	82
2.77	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{b}\times 2$ 4,4'-Bipyridin	83
2.78	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{b}\times 2$ bpa	84
2.79	SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}2\text{b}\times \text{bpe}$	85
3.1	<i>Tanabe-Sugano</i> -Diagramm für einen Eisen(II)-Komplex im Oktaederfeld.	88
3.2	Besetzung der Orbitale des Fe^{2+} im oktaedrischen Ligandenfeld im high-spin- und low-spin-Zustand.	91

3.3	pK_a -Werte der konjugierten Säuren der axialen Liganden einkerniger Komplexe	93
3.4	Molekülpackung des Komplexes Fe1a \times 2 4-Phenylpyridin.	94
3.5	Molekülpackung des Komplexes Fe1a \times 2 2-Methylimidazol.	95
3.6	pK_a -Wert der konjugierten Säure des axialen Liganden 3,5-Lutidin	98
3.7	Molekülpackung des Komplexes Fe ₂ 2b \times 4 1-Methylimidazol.	99
3.8	Molekülpackung des Komplexes Fe ₂ 2a \times 4 Pyridin.	100
3.9	pK_a -Werte der konjugierten Säuren der axialen Liganden bpa, bpe und bipy	102
3.10	Molekülpackung des Komplexes Fe1b \times 4,4'-Bipyridin.	103
C.1	Kristallstruktur von Fe1a \times 2 2-Methylimidazol	151
C.2	Kristallstruktur von Fe1a \times 1 2-Methylimidazol \times Methanol	152
C.3	Kristallstruktur von Fe1a \times 2 4-Phenylpyridin	153
C.4	Kristallstruktur von Fe1b \times 3 1-Methylimidazol	154
C.5	Kristallstruktur von Fe1b \times 2 1-Methylimidazol \times DMF	155
C.6	Kristallstruktur von Fe1b \times 1-Methylimidazol	156
C.7	Kristallstruktur von Fe1b \times 3 4-Phenylpyridin	157
C.8	Kristallstruktur von Fe ₂ 2a \times 8 Pyridin	158
C.9	Kristallstruktur von Fe ₂ 2a \times 8 1-Methylimidazol	159
C.10	Kristallstruktur von Fe ₂ 2b \times 11 Pyridin	160
C.11	Kristallstruktur von Fe ₂ 2b \times 8 1-Methylimidazol	161
C.12	Kristallstruktur von Fe1a \times 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan	162
C.13	Kristallstruktur von Fe1a \times <i>trans</i> 1,2-Bis(4-pyridyl)ethen	163
C.14	Kristallstruktur von Fe1b \times 4,4'-Bipyridin	164

Ligandstrukturen

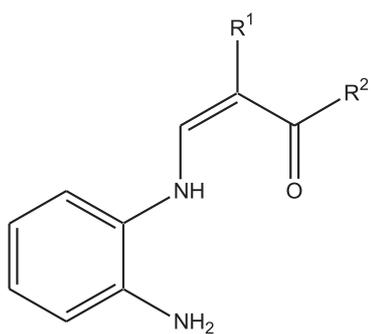


L 1 a-d

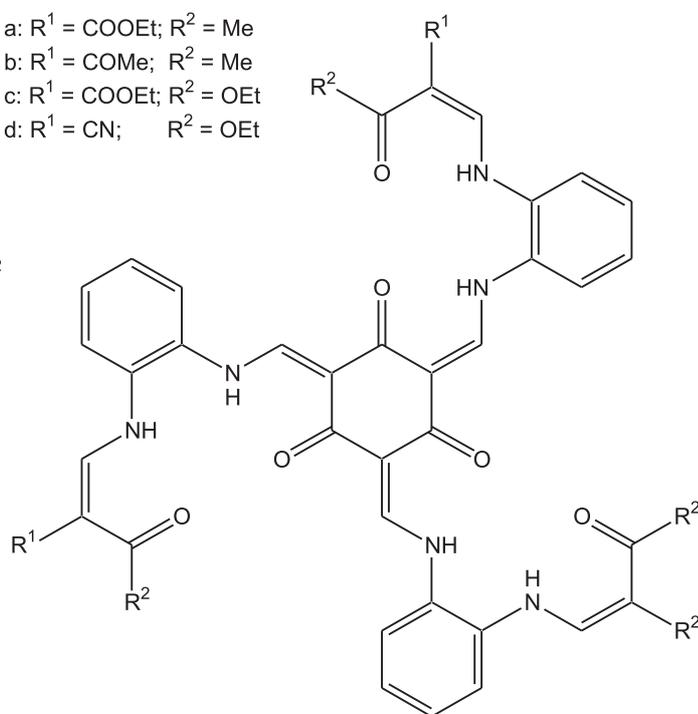


L 2 a-d

- a: $R^1 = \text{COOEt}$; $R^2 = \text{Me}$
 b: $R^1 = \text{COMe}$; $R^2 = \text{Me}$
 c: $R^1 = \text{COOEt}$; $R^2 = \text{OEt}$
 d: $R^1 = \text{CN}$; $R^2 = \text{OEt}$



L 1' a-d



L 3 a-d

1 Einleitung

1.1 Die Geschichte des Magnetismus

Der Magnetismus, eines der faszinierendsten Phänomene der Natur, wurde schon in alten Schriften der Ägypter und Mayas erwähnt. Magneteisensteine, auch Magnetit genannt (Fe_3O_4), wurden erstmals 624 v. Chr. in den Aufzeichnungen des *Thales von Milet* erwähnt. Magnetismus ist wahrscheinlich um 800 v. Chr. in China entdeckt worden, wurde aber erst Jahrhunderte später technisch genutzt. [1]

Den Anfang der menschlichen Nutzung bildete ca. 200 Jahre v. Chr. ein aus Magnetit geschnittener Löffel, der *Si Nan* (Abb. 1.1). Er ist leicht drehbar auf einer Bronzescheibe gelagert und sein Stiel ist stets nach Süden ausgerichtet. Er wurde nicht zur Navigation eingesetzt, sondern diente als eine Art göttliche Hilfe zum Ausrichten von Strassen und Häusern, bei der Wahrsagerei, bei mythischen Riten, Zeremonien und magischen Handlungen. Er spielt heute immer noch eine Rolle im Feng Shui.



Abbildung 1.1: Die erste menschliche Nutzung des Magnetismus, der *Si Nan*.

Um ca. 1200 n. Chr. wurde der Kompass, dessen Funktionsweise *William Gilbert* 1600 n. Chr. durch die Beschreibung der Erde als großen Magneten erklärte, erstmals erwähnt. [2] *Hans Christian Oersted* entdeckte 1820 den Zusammenhang von Elektrizität

und Magnetismus. Dies führte dazu, dass *Michael Faraday* 1821 den ersten Elektromotor baute. [3]

Im letzten Jahrhundert gewannen Magnete immer mehr an Bedeutung und sind heute ein unersetzlicher Bestandteil des alltäglichen technischen Lebens. Die Anwendungsbereiche von magnetischen Materialien reichen von akustischen Bauteilen über Telekommunikation bis hin zu Generatoren, Schaltern und Speicherelementen. Personenkraftwagen benötigen für ihre Funktionstüchtigkeit mehr als 70 Magnete.

Magnetische Felder sind in der Medizin und in der instrumentellen Analytik nicht mehr wegzudenken (MRT, CT, NMR, ESR, MS) und werden auch für neuartige Fortbewegungsmittel, wie die Magnetschwebbahn (siehe Abb. 1.2), benötigt. Herkömmliche Ma-



Abbildung 1.2: Magnetschwebbahn.

gnete weisen typische Eigenschaften von Festkörpern auf. Sie sind schwer, fest, spröde und nicht transparent und deshalb nur schwer zu verarbeiten. Aus diesem Grund ist es Gegenstand der Forschung, neue magnetische Materialien mit klassischen magnetischen Eigenschaften zu entwickeln. Dies sind zum Beispiel Einzelmolekülmagnete und molekulare Magnete, die wegen ihrer Nutzbarkeit als Computerspeicher oder molekulare Schalter hohes industrielles Interesse wecken.

Unter dem Begriff „molekulare Magneten“ definiert man ein magnetisches Material welches über die etablierten Niedertemperaturverfahren der organischen, metallorganischen oder Komplexchemie hergestellt worden ist. [4, 5] Von besonderem Interesse bei solchen Materialien ist die Möglichkeit den Magnetismus mit anderen interessanten Eigenschaften, wie geringe Dichte oder Transparenz, zu kombinieren. [4, 5]

Einzelmolekülmagnete (*Single Molecule Magnets* = SMM) sind Moleküle, die eine große aber endliche Anzahl gekoppelter Metallionen aufweisen und auf Grund einer langsamen Relaxation der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen Hysterese-Effekte mit molekularem Ursprung zeigen. [6]

Die Voraussetzung für molekulare Schalter ist die Bistabilität der verwendeten Moleküle.

Molekulare Bistabilität tritt zum Beispiel bei einem thermisch induzierten Spinübergang ohne eine Änderung der Koordinationszahl am Zentralatom auf. Die Möglichkeit eines Spincrossovers (SCO) bzw. eines *high-spin* \Leftrightarrow *low-spin* Überganges besteht im oktaedrischen Ligandenfeld nur, wenn das Zentralatom eine d^n ($n = 4-7$) Elektronenkonfiguration besitzt, wie es bei Eisen(II)-Ionen der Fall ist. Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.1)$$

kann die Voraussetzung für den Spincrossover thermodynamisch beschrieben werden. Die Parameter ΔG , ΔH und ΔS stehen für die Differenz dieser Werte zwischen *HS*- und *LS*-Zustand. Bei Gleichgewichtsgeometrie, sollte die Enthalpie H des *LS*-Zustandes nur wenig geringer sein als die Enthalpie H des *HS*-Zustandes, damit ein Spincrossover erfolgen kann. Bei tiefen Temperaturen liegt der Komplex im thermodynamisch stabileren *LS*-Zustand vor. Übersteigt die Temperatur einen kritischen Wert, so wird der *HS*-Zustand thermodynamisch stabilisiert. Die Entropie S , also die Unordnung des Systems, steigt beim *low spin*- \Leftrightarrow *high spin*-Übergang. Der Term $T\Delta S$ der Gibbs-Helmholtz-Gleichung gibt den hierbei erfolgenden Ausgleich des Energieverlustes an. [7] Das Phänomen des Spincrossovers entdeckte 1931 *Cambi et al.* erstmals an Eisen(III)-tris(dithiocarbamaten) (siehe Abb. 1.3). [8] Erst mehr als 30 Jahre später wurde der erste

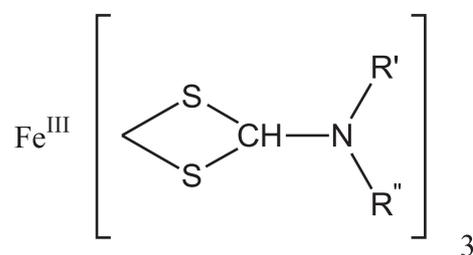


Abbildung 1.3: Fe(III)-Dithiocarbamate. [8]

Eisen(II)-Komplex, $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$, mit temperaturabhängigem Spincrossover synthetisiert und untersucht. [9,10] Spincrossover treten besonders häufig bei Cobalt(II/III)- und Eisen(II/III)-Verbindungen, aber auch bei Nickel(II)-, Chrom(II)- und Mangan(III)-Verbindungen auf. [9, 10]

Eine andere interessante Gruppe von molekularen Magneten stellen Substanzen der Art $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ (Mn_{12} -Gruppe) dar (siehe Abb. 1.4) Der wohl am besten untersuchte Einzelmolekülmagnet ist $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \times 2 \text{HO}_2\text{CMe} \times 4 \text{H}_2\text{O}$. [11, 12] Er wird gewöhnlich „ Mn_{12} -acetat“ oder einfach nur „ Mn_{12} “ genannt. Abgesehen von ihrer Verwendung als molekulare Datenspeicher sind diese molekularen Ma-

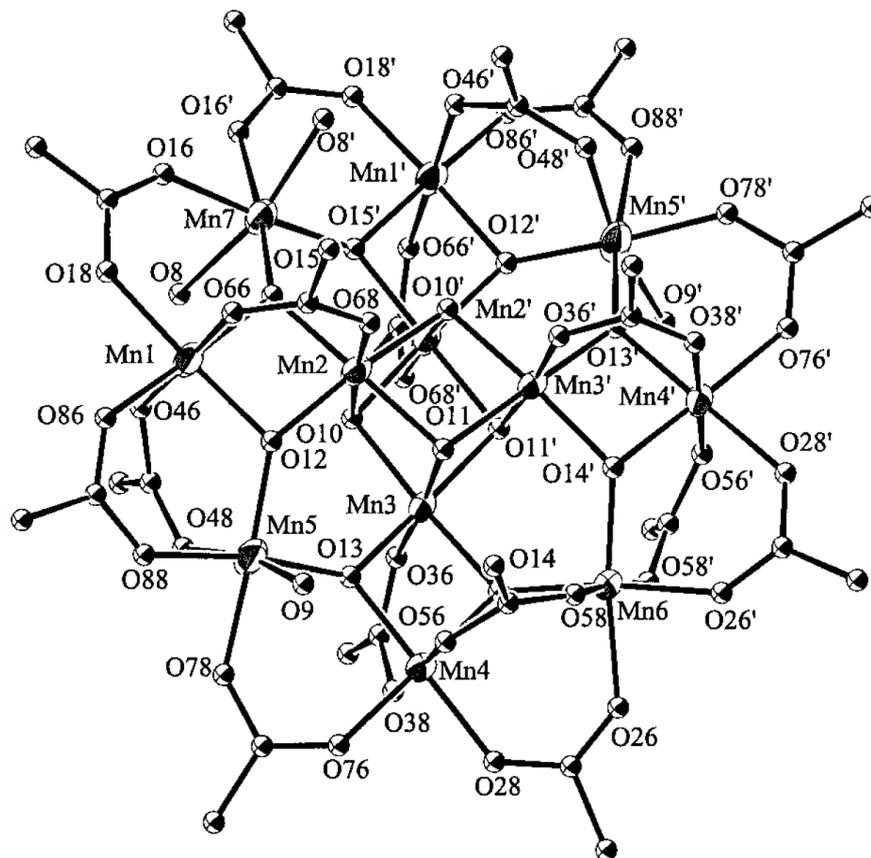


Abbildung 1.4: Ein Vertreter der Mn_{12} -Gruppe ($[Mn_{12}O_{12}(O_2C_6H_4-2-Cl)_{16}(H_2O)_4] \times 2 CH_2Cl_2 \times 5 H_2O$). [11, 12]

gnete interessant, weil man an ihnen makroskopisches Quantentunneln beobachten kann. [13–15] In den letzten Jahren geht der Trend dahin, entweder Moleküle mit immer mehr Metallzentren zu bauen („*bottom to top*“-Ansatz) oder Netzwerke mit magnetischen Eigenschaften zu synthetisieren. [16–21] *Christou et al.* stellten einen Mn_{84} -Einzelmolekülmagnet, der aus Mn_{12} -Untereinheiten aufgebaut ist vor. Er besitzt einen Durchmesser von 4 nm, weist eine magnetische Hysterese und Quantentunnel-Effekte auf und kristallisiert in Form supramolekularer Nanoröhren.

In Abb. 1.5 sind zwei magnetische Netzwerke und deren Grundfragmente zu sehen. Hier sind Cyanido-Metall-Komplexe als Brückenliganden genutzt worden, um Eisen(II) Spincrossover-Zentren zu verbinden und so mehrdimensionale Netzwerke zu bauen. Ausserdem ist aus Abb. 1.5 sehr schön ersichtlich, dass der Spincrossover mit gut sichtbaren Änderungen der Substanzeigenschaften einher gehen kann, in diesem Fall der Farbumschlag von rot nach gelb. [18, 19]

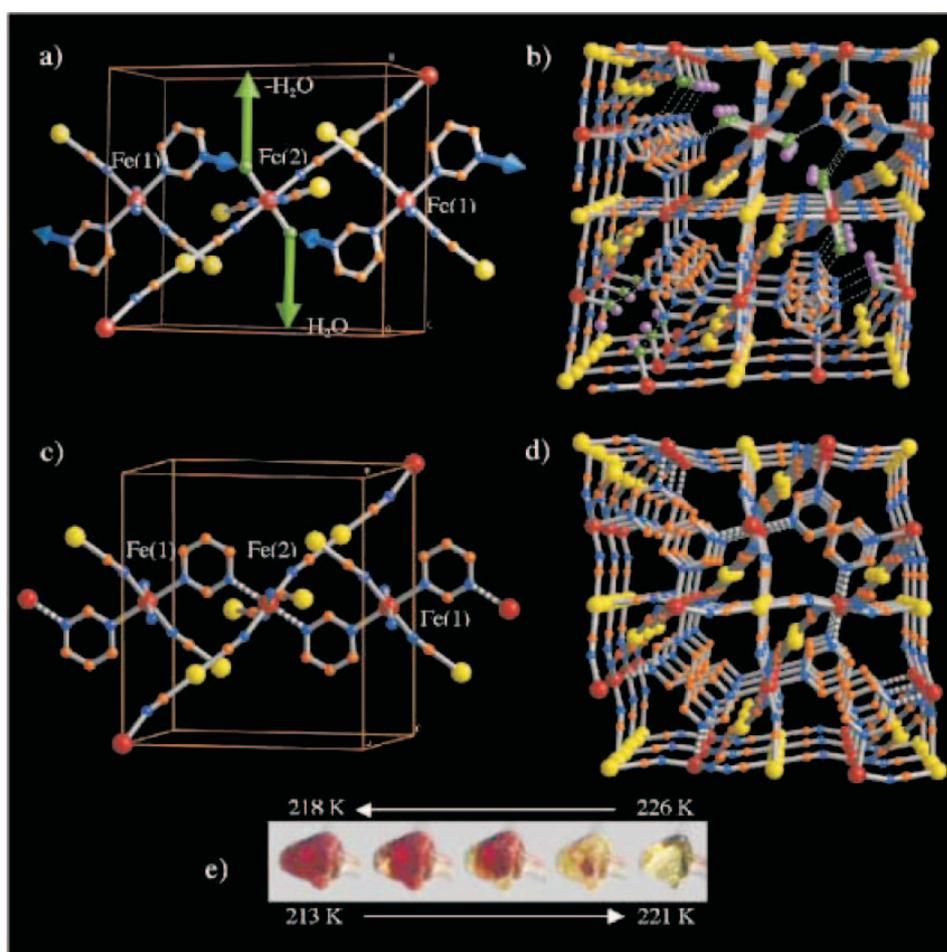


Abbildung 1.5: Dreidimensionale Netzwerke mit magnetischen Eigenschaften [18] a), b), c) und d) zeigen die Strukturen der Cyanido-Metall-Komplex-Netzwerke, e) zeigt den durch einen Spinübergang induzierten Farbumschlag von rot nach gelb.

1.2 Überblick über bekannte Eisen-Spincrossover-Verbindungen

In der heutigen Zeit ist eine Vielzahl von einkernigen Eisen(II)-Verbindungen mit temperaturabhängigen Spincrossovern, z. B. bei Übergangstemperaturen von 150 K [22, 23] oder 170 K [24] bekannt. *Tuchagues et. al.* beschreiben ein auf einer Schiffischen Base basierendes Komplexsystem mit dem Übergangstemperaturen um 300 K möglich sind. [25] Die höchste bekannte Übergangstemperatur liegt bei 380 K. [26] Spincrossover treten ebenfalls bei Eisen(III)-Komplexen auf [27, 28] und können auch optisch geschaltet werden. [29–31] *Gütlich et al.* gelang es, einen Eisen(II)-Komplex zu synthetisieren, der einen Spincrossover bei Raumtemperatur mit flüssigkristallinen Eigen-

schaften kombiniert. [32] *Real et al.* stellten einkernige Eisen(II)-Spincrossover-Komplexe vor, bei denen die Spinübergangstemperatur durch Anlegen von Druck erhöht werden kann. [33, 34] Um möglichst breite Hysteresen bei hohen Übergangstemperaturen zu bekommen, ist es Ziel der Forschung, mehrere Metallzentren im Komplex zu verknüpfen. [35] Es sind einige zweikernige Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen bekannt, die meist einen zweistufigen Spinübergang in der Form von $h.s.-h.s. \leftrightarrow h.s.-l.s. \leftrightarrow l.s.-l.s.$ vollziehen. [36, 37] Diese Übergänge können auch durch Licht induziert werden. [38] Das stufenweise Spincrossover-Verhalten wird auch bei gemischtvalenten Eisen(II)-Eisen(III)-Komplexen beobachtet. [39] 2005 publizierten *Oshio et al.* einen Cyanid verbrückten vierkernigen Eisen(II)-Komplex, der auch einen zweistufigen Spincrossover zeigt. [40, 41] Ein weiterer Weg, um mehrere Metallzentren miteinander zu verbinden besteht darin, durch Selbstorganisation Ketten und Netzwerke zu synthetisieren. [42–45] Hierfür ist die Wahl der richtigen Brückenliganden entscheidend. Das sind z. B. 4,4'-Bipyridin [46, 47], 1,2-Di(4-pyridyl)ethan (bpa) [48, 49], 4,4'-Di-1,2,4-triazol [7, 50, 51], Derivate des Triazoles [52] und Di(tetrazol-1-yl)alkane. [53, 54] *Real et al.* ist es gelungen mit $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Brückenliganden dreidimensionale Netzwerke aufzubauen, deren Spincrossover-Eigenschaften durch Druck variiert werden können. [55, 56]

1.3 Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Ligandsystems

Bei den hier verwendeten Liganden handelt es sich um einen offenkettigen Grundkörper der dem Zentralmetall eine $\text{N}_2/\text{O}_2^{2-}$ Koordinationsumgebung bietet. [57–59] Diese Liganden sind den Salen- und Salophenliganden sehr ähnlich. In Abb. 1.6 ist die generelle Struktur der vierzähligen Liganden zu sehen. Der große Vorteil dieses Ligandsystems liegt in seiner breiten Variabilität durch die unterschiedlichen Substituenten R^1 und R^2 . Diese können die in Abb. 1.6 gezeigten Variationen annehmen. Durch die Modifikation der äquatorialen Substituenten R^1 , R^2 und der axialen Liganden L_{ax} (siehe Tabelle 1.1) wird die Ligandenfeldaufspaltung und somit auch die Eigenschaften des Zentralatoms beeinflusst [60, 61].

Auf Grund dieser Variabilität der Liganden können auch die magnetischen Eigenschaften von Komplexen mit diesem Ligandsystem beeinflusst werden. Das konnte im Arbeitskreis von Prof. Jäger an dem offenkettigen einkernigen Ligandsystem gezeigt werden. [60, 61] Hier ist es gelungen Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen herzustellen,

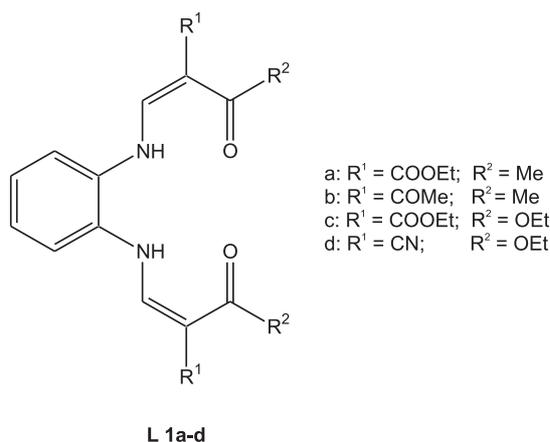


Abbildung 1.6: Struktur der vierzähligen Liganden L 1a-d

Tabelle 1.1: Eingesetzte axiale Liganden.

Abkürzung	axialer Ligand
Py	Pyridin
CnPy	4-Cyanopyridin
Im	Imidazol
MeIm	Methylimidazol
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
MeOH	Methanol
PhPy	4-Phenylpyridin
BiPy	4,4'-Bipyridin
bpa	1,2-Bis(4-pyridyl)-ethan
bpe	<i>trans</i> -1,2-Bis(4-pyridyl)-ethylen

deren Spinübergangseigenschaften, wie z. B. die Übergangstemperatur, durch die Variationsmöglichkeiten am Liganden zu beeinflussen. Eine Erweiterung dieses Systems stellen auch die in Abb. 1.7 gezeigten Liganden L 2a-d und L 3a-d dar. Sie zeichnen sich durch kovalent verbundene vierzählige Liganden aus. Das hat den Vorteil, dass die eingebauten Metallzentren auch in Lösung durch den Liganden komplexiert und verbrückt sind. Dadurch können die Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren in Lösung und im Festkörper untersucht werden. Die Reste R¹ und R² entsprechen denen in Abb. 1.6 gezeigten.

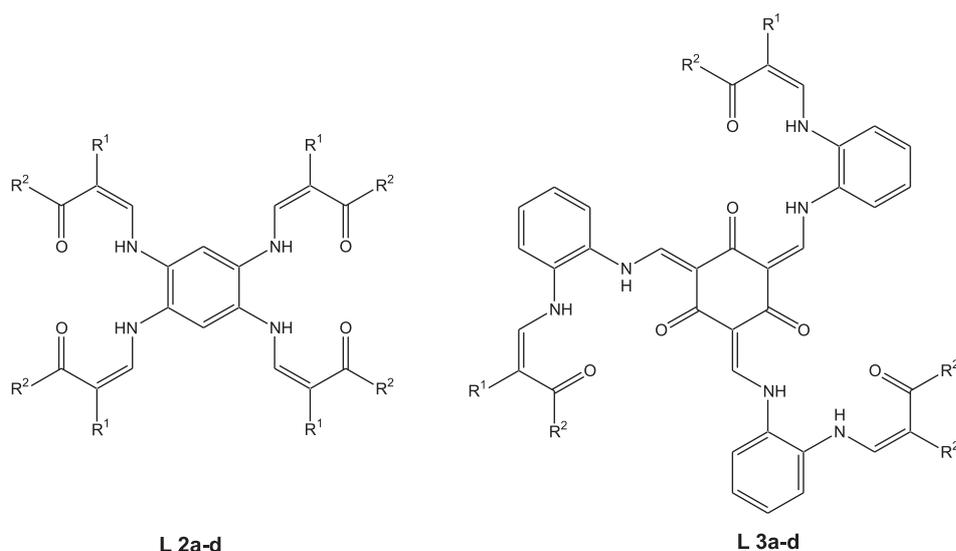


Abbildung 1.7: Struktur der acht- und zwölzfährigen Liganden (R^1 und R^2 siehe Abb. 1.6).

1.4 Methoden zur Untersuchung magnetischer Eigenschaften

In dieser Arbeit wurden die Spincrossover-Eigenschaften der Komplexe mittels magnetischen Messungen am SQUID-Magnetometer, *Mössbauer*-Spektroskopie und photomagnetically durch UV-VIS und SQUID-Magnetmessungen untersucht.

1.4.1 SQUID-Magnetometer

SQUID bedeutet *Superconducting QUantum Interference Device*, also Supraleitende Quanteninterferenzeinheit. [62] SQUID's ermöglichen es, sehr kleine Magnetfeldänderungen zu messen. Sie sind die empfindlichsten Detektoren für magnetische Flüsse. Die erreichbare Empfindlichkeit bei der Bestimmung von Flussdichten liegt bei 10^{-14} T. Die Funktionsweise des SQUID's beruht auf dem *Josephson*-Effekt und dem Effekt der Flussquantisierung in supraleitenden Ringen. *Josephson* betrachtete zwei Supraleiter, die durch eine dünne Isolierschicht getrennt waren und stellte fest, dass die *Cooper*-Paare durch diese Schicht, wenn sie ausreichend dünn ist, tunneln können. Die beiden Supraleiter sind somit schwach gekoppelt. *Cooper*-Paare entstehen in Supraleitern aus zwei mit entgegengesetztem Spin und Impuls koppelnden Elektronen. Durch einen supraleitenden Ring kann nur ein Fluss, der einem ganzzahligen Vielfachen des elementaren Flussquantums (2.7×10^{-15} Vs) entspricht, fließen. Bei einer Änderung des äußeren ma-

netischen Feldes wird in dem Ring ein elektrischer Kreisstrom induziert, der gerade groß genug ist, um den magnetischen Fluss im Ring um das nächste Vielfache des Flussquants zu erhöhen oder zu erniedrigen. [62] Diese magnetfeldabhängige Änderung des Stromes lässt sich in einem supraleitenden Ring schwer messen. Hier kommt nun der *Josephson*-Effekt ins Spiel. Bei einem SQUID ist der supraleitende Ring durch zwei *Josephson*-Kontakte in zwei Teile getrennt. Diese werden kontaktiert und ein Gleichstrom, der größer als der kritische Strom der *Josephson*-Kontakte ist, durch das SQUID geleitet. Dadurch fällt eine messbare Spannung an. Diese ist von den Kompensationsströmen, die im Ring fließen, um die Flussquantisierung aufrecht zu erhalten, und vom außen angelegten Gleichstrom abhängig. Ändert sich das äußere Magnetfeld, ändert sich auch der Strom im Ring und man kann die auftretende Spannungsänderung am SQUID messen. Mit Hilfe des SQUID-Magnetometers können temperaturabhängige Messungen der Suszeptibilität χ bzw. des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} erfolgen und dadurch Aussagen über Spinwechselwirkungen zwischen benachbarten Elektronenspins und über den Spinzustand von Substanzen getroffen werden. Durch die spin-only-Formel kann μ_{eff} für unterschiedliche Spinzustände berechnet werden.

$$\mu_S = g\mu_B\sqrt{S(S+1)}; g = 2.0023 \quad (1.2)$$

μ_b = Bohrsche Magnetonen, g = g -Wert, S = Gesamtspin

1.4.2 Der *Mössbauer*-Effekt

Der *Mössbauer*-Effekt wurde 1958 von dem Doktoranden *R. L. Mössbauer*, welcher drei Jahre später dafür den Nobelpreis erhielt, entdeckt.

Wie überall in der Physik gelten auch bei der Emission und Absorption von Photonen (γ -Photonen) durch Atomkerne der Energie- und der Impulserhaltungssatz. Auf Grund des Impulserhaltungssatzes erhält ein angeregter Kern, der ein Quant emittiert, einen Rückstoß. Wegen des Energieerhaltungssatzes ist die Energie des Quants E_γ um die Rückstossenergie E_R :

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (1.3)$$

erniedrigt, wobei

$$E_R = \frac{p^2}{2M} = \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \quad (1.4)$$

ist. M ist die Masse des Kerns, $E_0 = \hbar\omega_0$ ist die Energie des Übergangs und $p = \hbar k$ der Impuls des emittierten Quants. [63] Ein Quant, welches von einem Kern absorbiert werden soll, muss eine um E_R höhere Energie besitzen als der Übergang. Daraus kann man schlussfolgern, dass ein emittiertes Quant vom gleichen Übergang nicht wieder absorbiert werden kann, da die Energie von $2E_R$ fehlt. Bei Kernübergängen ist die Linienbreite der Emissions- und Absorptionslinien oft sehr klein, so dass es zu keiner Resonanzabsorption kommen kann. Diese Überlegungen gelten für freie, zum Zeitpunkt der Absorption bzw. Emission ruhende Kerne. Diese führen aber auf Grund ihrer thermischen Energie eine Eigenbewegung aus, wodurch es zu einer gaussförmigen Dopplerverbreiterung der Linien kommt. Nur wenn diese so groß ist, dass sich Emissions- und Absorptionslinie überlappen, kann es zu einer Resonanzabsorption kommen.

Befindet sich der Kern jedoch in einem Festkörper, ist ein rückstoßfreies Emittieren und Absorbieren möglich, da der Rückstoßimpuls dann auf den gesamten Festkörper übertragen wird, der im Vergleich zum einzelnen Kern eine unendliche Masse besitzt. Dies funktioniert auch sehr gut in gefrorenen Lösungen, da hier der einzelne Kern eine unendlich kleine Masse in Bezug auf die gesamte Probe hat.

Bei der *Mössbauer*-Spektroskopie treten die folgenden Hyperfeinwechselwirkungen auf:

- die elektrische Monopolwechselwirkung, die zur Isomerieverschiebung führt,
- die elektrische Quadrupolwechselwirkung, die zur Quadrupolaufspaltung führt und
- die magnetische Dipolwechselwirkung, die zur magnetischen Hyperfeinaufspaltung führt.

Mit Hilfe der *Mössbauer*-Spektroskopie kann man Aussagen über den Oxidationszustand, die Molekülsymmetrie, die Platzsymmetrie, die Koordination, den Spinzustand und innere Magnetfelder einer Substanz treffen. In Abb. 1.8 sind die Isomerieverschiebungen für verschiedene Oxidations- und Spinzustände des ^{57}Fe dargestellt.

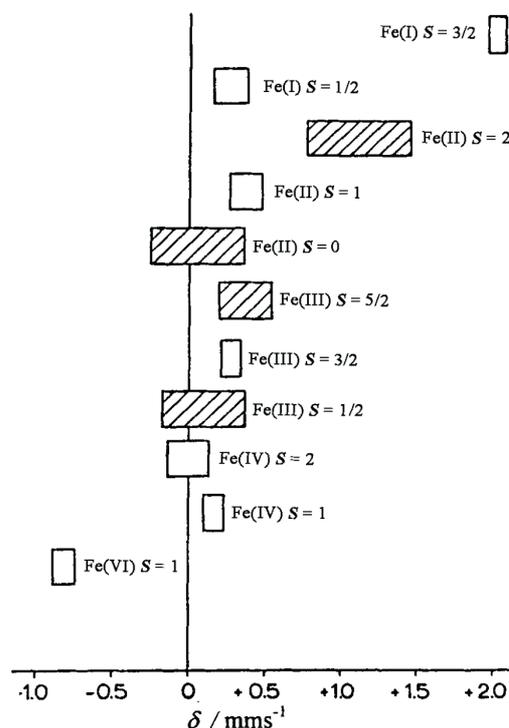


Abbildung 1.8: Typische Isomerieverschiebung (δ) für verschiedene Oxidations- und Spinzustände (S) des ^{57}Fe in Mössbauer-Spektren. [64, 65]

1.4.3 LIESST- und umgekehrter LIESST-Effekt

LIESST bedeutet *Light Induced Excited Spin State Trapping* [66]. Es handelt sich bei diesem Effekt um einen lichtinduzierten Spinübergang. Die Voraussetzung für den LIESST- und den umgekehrten LIESST-Effekt sind zwei Minima in der Potentialenergiekurve. [67–69] Dies ist bei Spincrossover-Verbindungen gegeben, wobei das Minimum des *low-spin*-Zustandes etwas niedriger liegt als das des *high-spin*-Zustandes. Decurtis et al. entdeckten 1984 diesen Effekt erstmals an $[\text{Fe}(\text{ptz})_6](\text{BF}_4)_2$. [70] Der Komplex ist im *HS*-Zustand farblos und im *LS*-Zustand dunkelrot. Die beobachteten Banden im Einkristall-Absorptionsspektrum bei 820 nm und 514,5 nm können den $^5T_2 \rightarrow ^5E$ und $^1A_1 \rightarrow ^1T_1$ Übergängen im Tanabe-Sugano-Diagramm zugeordnet werden. Durch Einstrahlen von Licht mit einer Wellenlänge von 514,5 nm, unterhalb von 50 K wird das System vom 1A_1 -Zustand in den 1T_1 -Zustand angeregt. Von dort relaxiert es über *Intersystemcrossing* in den Triplett-Zustand 3T_1 und dann, ebenfalls über *Intersystemcrossing*, weiter in den Quintett-Zustand 5T_2 . Wie in Abb. 1.9 gezeigt, relaxiert ein Teil vom Triplett-Zustand zurück in den Singulett-Zustand. Dieser Teil wird aber sofort wieder angeregt, so dass

innerhalb kurzer Zeit eine praktisch quantitative Ausbeute an Molekülen im *HS*-Zustand erhalten wird. [71] Unterhalb von 50 K ist dieser metastabile *HS*-Zustand von nahezu

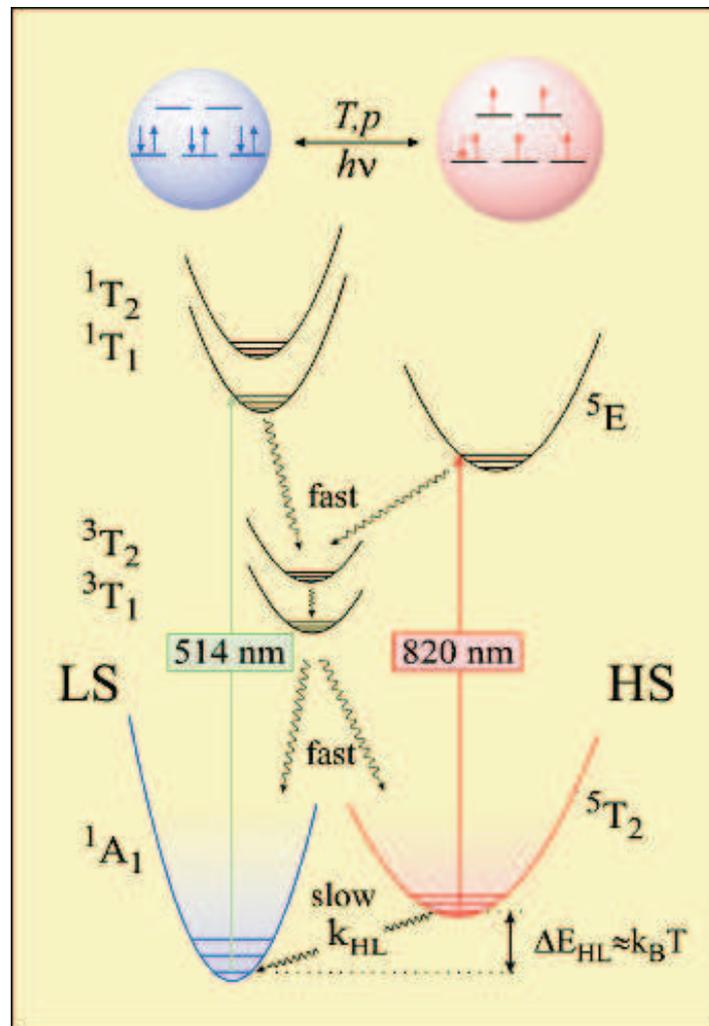


Abbildung 1.9: Übergänge beim LIESST-Effekt. [9, 10]

unbegrenzter Lebensdauer.

Wird der Komplex im *HS*-Zustand mit Licht einer Wellenlänge von 820 nm bestrahlt, erhält man nach kurzer Zeit durch den umgekehrten LIESST-Effekt den *LS*-Zustand, jedoch ohne quantitative Ausbeute.

1.5 Zielstellung

Auf Grund des derzeitigen großen Interesses an neuen molekularen Schaltern und immer kleineren Speichermedien mit höheren Speicherdichten, ist es Ziel dieser Arbeit neue Materialien mit magnetischen Eigenschaften zu synthetisieren und zu charakterisieren. Hierbei soll eines der faszinierendsten Beispiele für molekulare Bistabilität, der Spincrossover, ausgenutzt werden [9, 10]. *Jäger et al.* [72] haben ein Ligandsystem vorgestellt, das genau die richtigen Eigenschaften mitbringt um Spinübergangskomplexe zu bilden. Diese einkernigen sogenannten Jäger-Komplexe sollen im Zuge dieser Arbeit zu mehrkernigen Systemen mit spannenden Materialeigenschaften ausgebaut werden. Dies soll zum Einen durch die Entwicklung neuer Ligandsysteme, die mehrere Metallzentren miteinander verbinden und zum Anderen durch die Verknüpfung der daraus resultierenden Komplexe zu eindimensionalen Ketten und leiterähnlichen Strukturen erreicht werden.

2 Ergebnisse

2.1 Einkernige Komplexverbindungen

2.1.1 Die vierzähligen Liganden L 1 a-d

Die Synthese der vierzähligen Liganden erfolgt nach einer von *Jäger et al.* ausgearbeiteten Vorschrift, die wie in Abb. 2.1 dargestellt, in zwei voneinander unabhängigen Schritten stattfindet. Der erste Schritt ist die Synthese der Ethoxymethylen-Derivate (Komponente **a-d** nach *L. Claisen*). [73]

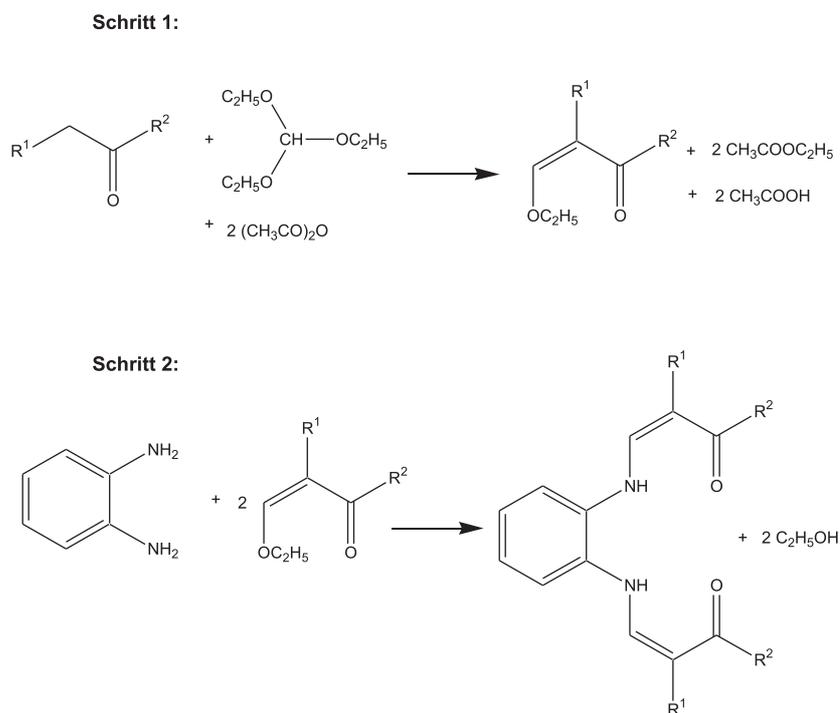


Abbildung 2.1: Syntheseweg für die Darstellung der vierzähligen Liganden.

Im zweiten Schritt erfolgt die Kondensation des entsprechenden Ethoxymethylen-

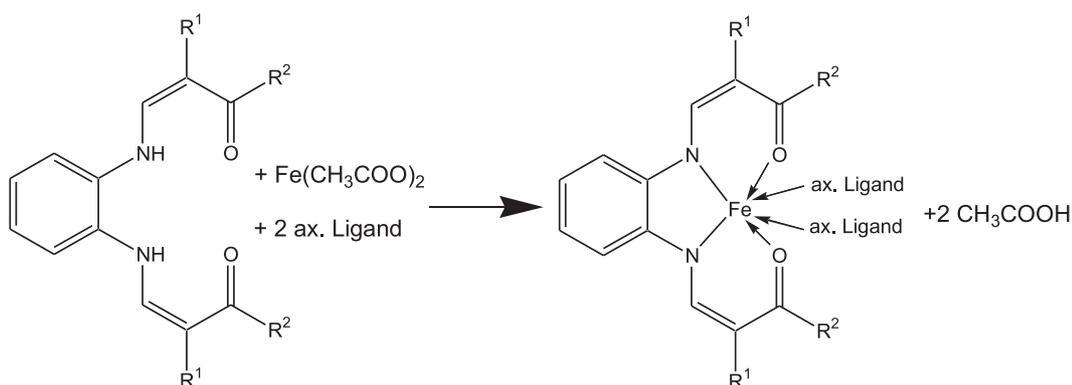
Tabelle 2.1: Überblick über schon bekannte einkernige Eisen(II)-Komplexe und deren magnetische Eigenschaften [60, 61]

	Fe1a	Fe1b	Fe1c	Fe1d
Im	h.s. \leftrightarrow l.s. Hysterese $T_{1/2\downarrow}$ 230 K $T_{1/2\uparrow}$ 310 K	-	-	-
4-CNPy	h.s. \leftrightarrow l.s. $T_{1/21}$ 275 K $T_{1/22}$ 115 K stufenweise	h.s. \leftrightarrow l.s. $T_{1/2}$ 335 K graduell	h.s.	-
Py	h.s. \leftrightarrow l.s. $T_{1/2}$ 200 K graduell	h.s. \leftrightarrow l.s. $T_{1/2}$ 190 K abrupt	h.s.	h.s.
DMAP	h.s.	h.s. \leftrightarrow l.s. $T_{1/2}$ 175 K Hysterese	h.s.	h.s.

Derivates mit *o*-Phenylendiamin. [74–76]

2.1.2 Einkernige Eisen(II)-Komplexe

Die Komplexe werden stets nach der in Abb. 2.2 dargestellten Reaktion hergestellt.

**Abbildung 2.2:** Syntheseweg der einkernigen Komplexe.

Von den einkernigen Eisen(II)-Komplexen sind die in Tabelle 2.1 aufgeführten Komplexe schon bekannt. Die in Tabelle 2.1 gezeigten magnetischen Eigenschaften der Komplexe sind allesamt mit Hilfe des SQUID-Magnetometers bestimmt worden. Einige dieser

Verbindungen wurden zusätzlich mit *Mössbauer* Spektroskopie und auf photomagnetische Effekte durch UV-VIS und SQUID-Magnetmessungen untersucht.

Der Komplex $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Cyanopyridin zeigt laut Tabelle 2.1 einen zweistufigen Spincrossover, mit kritischen Temperaturen von $T_{1/21} = 275 \text{ K}$ und $T_{1/22\uparrow} = 115 \text{ K}$, $T_{1/22\downarrow} = 110 \text{ K}$. Die zweite Stufe zeigt eine 5 K breite Hysterese. Der zweistufige Spinübergang konnte mittels *Mössbauer*-Spektroskopie bestätigt werden (siehe Abb. 2.3). Die Spinübergangstemperaturen stimmen mit denen durch das SQUID-Magnetometer ermittelten überein. Bei 80 K ist die eine für ein Eisen(II)-low-spin-Zentralatom typische Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.13 \text{ mms}^{-1}$ und die Isomeriewerschiebung von $\delta = 0.35 \text{ mms}^{-1}$ zu sehen. Bei 270 K liegen immernoch high-spin- und low-spin-Moleküle nebeneinander vor. Für den Eisen(II)-high-spin-Zustand beträgt $\Delta E_Q = 2.06 \text{ mms}^{-1}$ und $\delta = 0.78 \text{ mms}^{-1}$, was den erwarteten Werten entspricht.

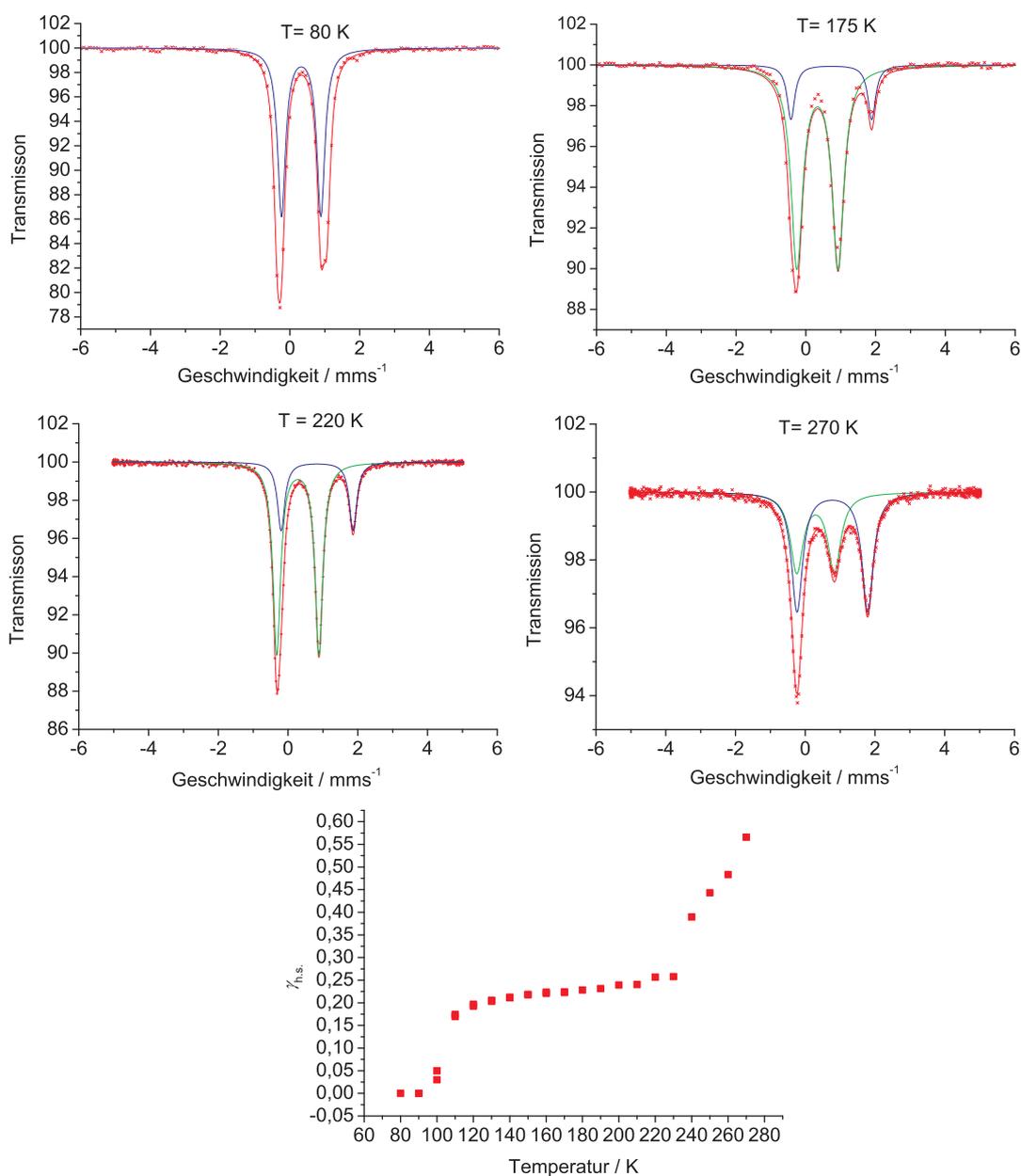


Abbildung 2.3: Mössbauerspektren von FeIa x 2 4-Cyanopyridin bei 80 K, 175 K, 220 K und 270 K. Aufgetragen ist die Transmission gegen die Geschwindigkeit. Die roten Graphen zeigen das gesamte Spektrum, die violetten den durch den low-spin-Zustand hervorgerufenen Anteil und die grünen Graphen den durch den high-spin-Zustand hervorgerufenen Anteil des Spektrums. Ausserdem ist noch der prozentuale high-spin-Anteil $\gamma_{h.s.}$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Es hat sich herausgestellt, dass sich die einkernigen Komplexe für photomagnetische Untersuchungen nicht besonders gut eignen. Dies liegt daran, dass diese meist schwarz sind und so das eingestrahelte Licht absorbieren, wodurch die Reflektivität nahe Null

liegt. Im Falle des Komplexes $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Cyanopyridin ist es gelungen UV-VIS-Spektren aufzunehmen. Diese wurden von 295–5 K und von 5–295 K gemessen. Das in Abb. 2.4 gezeigte Reflektivitätsspektrum bestätigt den zweistufigen Spincrossover, wobei hier die zweite kritische Temperatur $T_{1/2\downarrow}$ ca. 10 K niedriger liegt als mit den anderen Messmethoden beobachtet wurde. Bei einer Temperatur von 40 K ist ein weiterer Übergang zu sehen, der auf einen photomagnetischen Effekt hinweist. Dieser wird im SQUID unter Einstrahlung von Laserlicht untersucht. Bei Anregung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 647.1\text{--}676.4$ nm können 4 % der Moleküle in den high-spin-Zustand überführt werden, bei $\lambda = 752.5\text{--}799.3$ nm 6 %. T_{LIESST} beträgt 40 K.

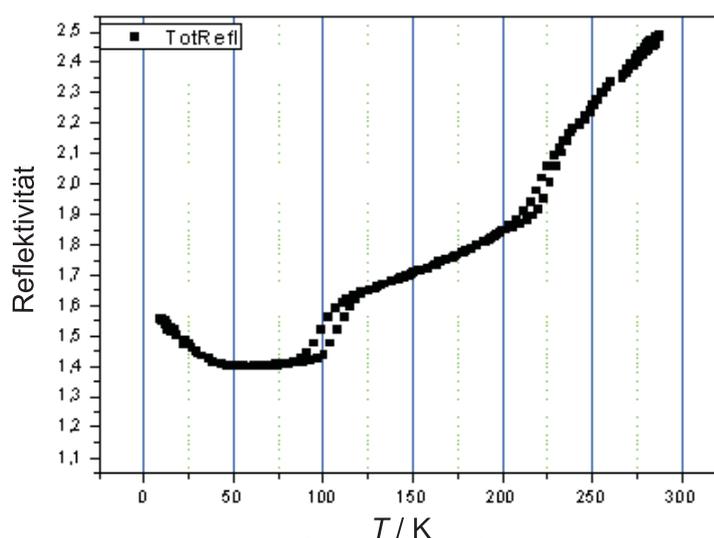


Abbildung 2.4: Reflektivitätsmessung von $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Cyanopyridin. Aufgetragen ist die totale Reflektivität gegen die Temperatur T .

Der Komplex $\text{Fe1b} \times 2$ 4-DMAP, der einen Spinübergang mit einer 9 K breiten Hysterese bei einer kritischen Temperatur von $T_{1/2\downarrow} = 174$ K und $T_{1/2\uparrow} = 183$ K zeigt (siehe Tabelle 2.1), kann auch UV-VIS-Spektroskopisch untersucht werden (siehe Abb. 2.5). Sie zeigt bei 170 K eine Änderung, welche eine Bestätigung für den thermischen Spinübergang ist. Eine zweite Modifikation tritt bei ca. 50 K auf, welche ein Hinweis darauf ist, dass hier ein lichtinduziertes SCO-Phänomen vorliegt. Aus diesem Grund wird die Verbindung erneut einer SQUID-Messung unterzogen, bei der sie mit Laserlicht unterschiedlicher Wellenlängen bestrahlt wird.

Abb. 2.6 bestätigt die schon bekannte SQUID-Messung und zeigt auch die thermisch

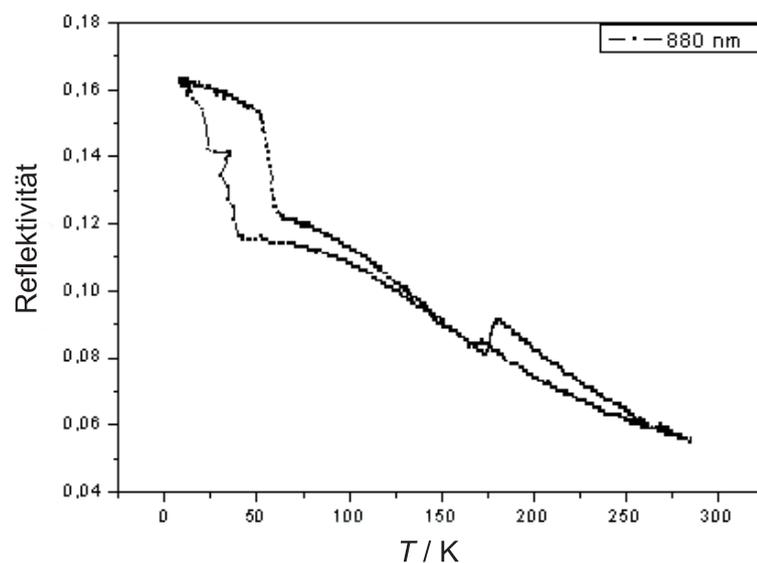


Abbildung 2.5: Reflektivitätsmessung von Fe1b×2 4-Dimethylaminopyridin. Aufgetragen ist die Reflektivität gegen die Temperatur T bei 880 nm.

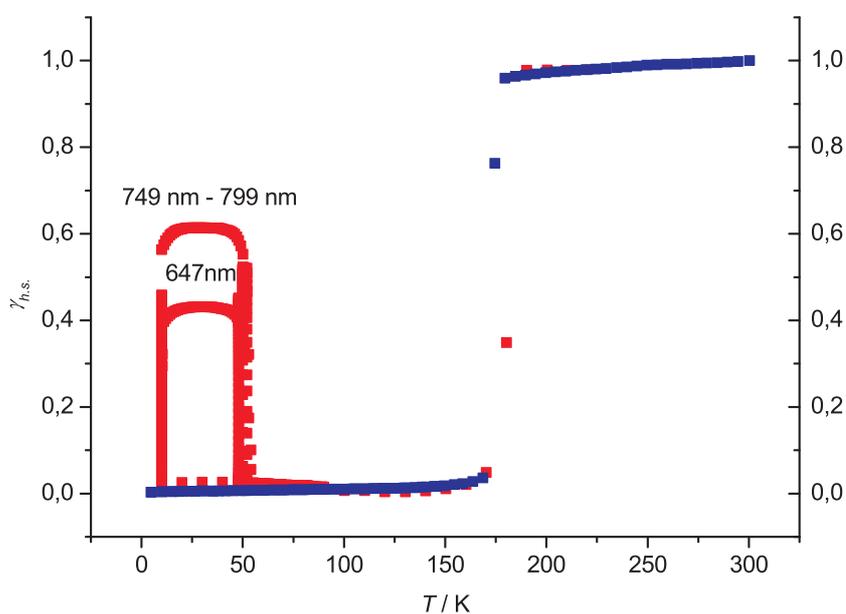


Abbildung 2.6: SQUID-Magnetmessung von Fe1b×2 4-Dimethylaminopyridin unter Anregung mit Laserlicht. Aufgetragen ist der prozentuale high-spin-Anteil $\gamma_{h.s.}$ gegen die Temperatur T .

angeregte Hysterese bei 175 K. Zusätzlich zeigt sie eine Erhöhung der Suszeptibilität von

10–50 K, die auf einen LIESST-Effekt zurückzuführen ist. Dieser ist bei einer Wellenlänge von $\lambda = 752.5\text{--}799.3\text{ nm}$ am stärksten ausgeprägt. Hier können 60 % der Moleküle wieder in den high-spin-Zustand geschaltet werden. Wird mit einer Wellenlängen $\lambda = 674\text{ nm}$ eingestrahlt, gelingt dies mit maximal 40 %. T_{LIESST} , also die Temperatur bis zu der der LIESST-Effekt beobachtet werden kann, beträgt 53 Kelvin. Bei $\lambda = 532\text{ nm}$ und 830 nm kann keine Anregung beobachtet werden.

Der Komplex wird auch mit *Mössbauer*-Spektroskopie untersucht, wobei ebenfalls, wie in Abb. 2.7 zu sehen, die thermische Spinübergangstemperatur von 175 K bestätigt werden kann. Bei 80 K ist die typische Quadrupolaufspaltung für ein Eisen(II)-low-spin-Zentralatom von $\Delta E_Q = 1.20\text{ mms}^{-1}$ und die Isomerieverschiebung von $\delta = 0.47\text{ mms}^{-1}$ zu sehen. Für den Eisen(II)-high-spin-Zustand bei 200 K beträgt $\Delta E_Q = 2.24\text{ mms}^{-1}$ und $\delta = 0.99\text{ mms}^{-1}$.

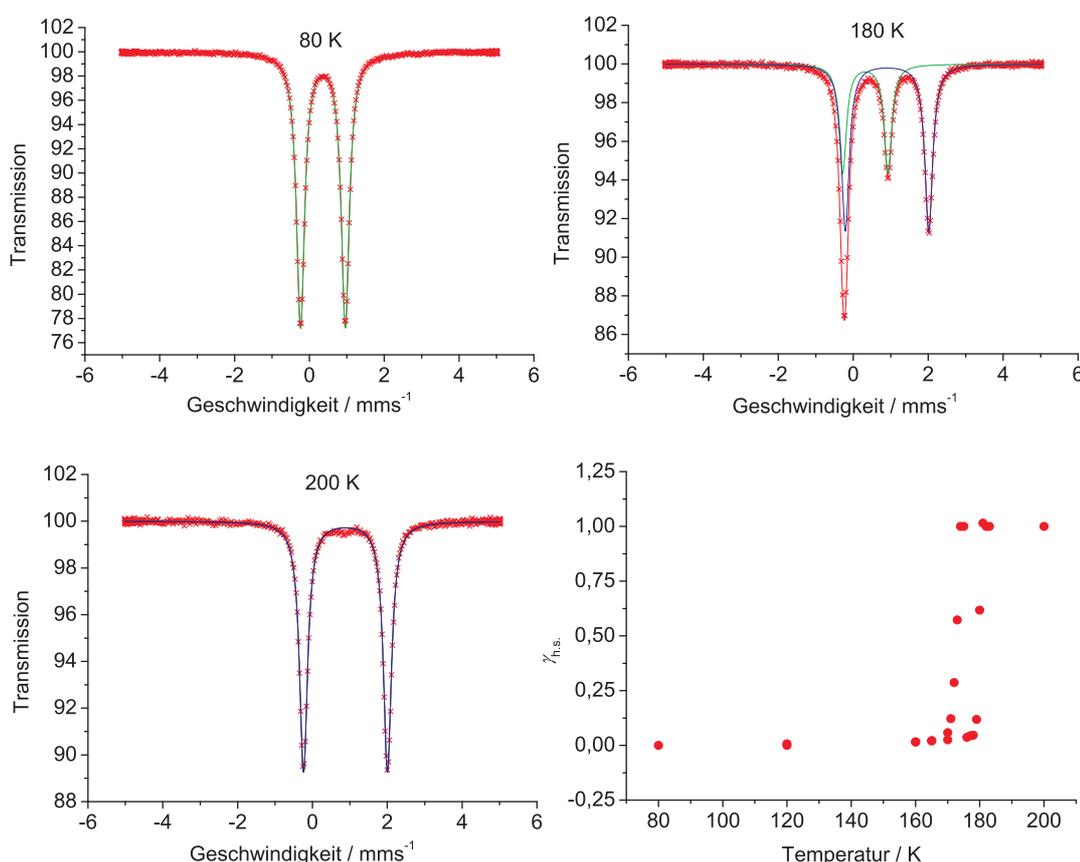


Abbildung 2.7: Mössbauermessung von $\text{Fe1b} \times 2$ 4-Dimethylaminopyridin bei 80 K, 180 K und 200 K. Aufgetragen ist die Transmission gegen die Geschwindigkeit. Die roten Graphen zeigen das gesamte Spektrum, die violetten den durch den low-spin-Zustand hervorgerufenen Anteil und die grünen Graphen den durch den high-spin-Zustand hervorgerufenen Anteil des Spektrums. Ausserdem ist noch der prozentuale high-spin-Anteil $\gamma_{\text{h.s.}}$ in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

2.1.2.1 Der einkernige Komplex Fe1a×2 2-Methylimidazol

Der Komplex Fe1a×2 2-Methylimidazol wird mit einem 25-fachen Überschuss an 2-Methylimidazol in Methanol hergestellt. Mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie kann das Produkt als der gewünschte Komplex identifiziert werden. Der Komplex fällt aus der Mutterlösung in Form von Kristallen aus, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können (siehe Abb. 2.8).

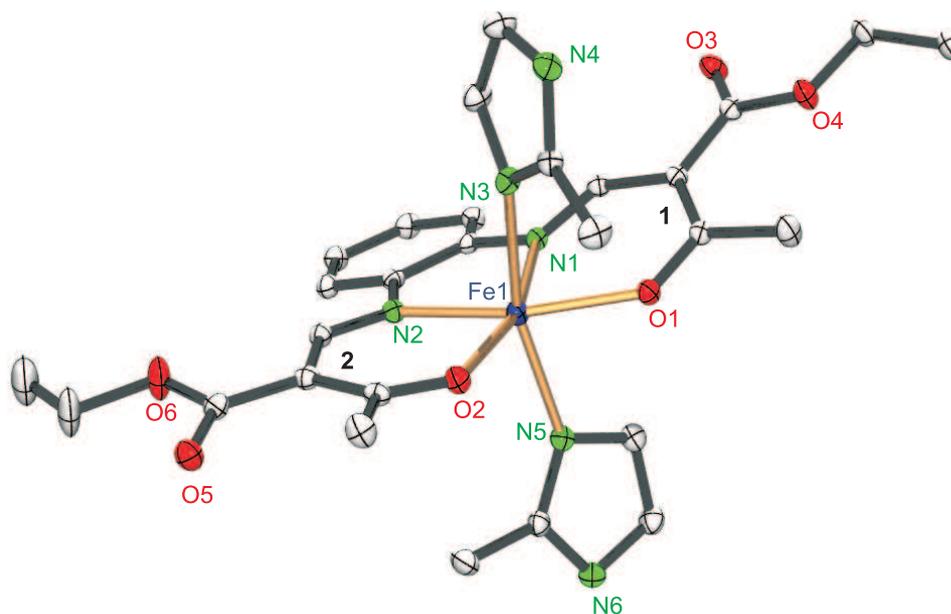


Abbildung 2.8: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes Fe1a×2 2-Methylimidazol. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25%. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Fe1-O1 2.0581(16), Fe1-O2 2.0402(16), Fe1-N1_{äq} 2.1124(18), Fe1-N2_{äq} 2.1135(19), Fe1-N3_{ax} 2.2350(20), Fe1-N5_{ax} 2.2391(20); O1-Fe1-O2 113.99(6), N1-Fe1-N2 78.41(7), N5-Fe1-N3 164.93(7). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Fe1a×2 2-Methylimidazol kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zentralatom Fe²⁺ befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei das Eisen(II)-Zentrum 0.0382(9) Å aus der nahezu planaren N₂/O₂-Koordinationssebene des äquatorialen Liganden herausragt. Dieser nimmt eine leicht sattelförmige Konformation ein, wobei die Chelatsechsringe gleichgerichtet, aber unterschiedlich stark gegenüber der N₂/O₂-Ebene abgewinkelt sind (Ring **1**: 19.87(9)°; Ring **2**: 7.83(12)°). Der Phenylring ist um 12.74(11)°, mit einer Orientierung entgegengesetzt der Chelatsechsringe, gegenüber der N₂/O₂-Ebene abgeknickt. Eines der koordinierten 2-Methylimidazolmoleküle zeigt

mit der Methylgruppe in Richtung der offenen Seite des äquatorialen Liganden. Die 2-Methylimidazolmoleküle sind um $85.95(7)^\circ$ zueinander verdreht. Die Protonen der nicht koordinierenden Stickstoffatome N4 und N6 bilden mit den Sauerstoffatomen O3 und O5 der Estergruppen Wasserstoffbrückenbindungen aus (Wasserstoffbrückenbindungen N4-H \cdots O3: N4-H 0.88(3) Å, H \cdots O3 2.01(3) Å, N4 \cdots O3 2.878(3), N4-H \cdots O3 169(3) $^\circ$; N6-H \cdots O5: N6-H 0.87(3) Å, H \cdots O5 2.03(3) Å, N6 \cdots O5 2.876(3), N6-H \cdots O5 166(3) $^\circ$). Der O1-Fe1-O2-Winkel entspricht mit einer Größe von $113.99(6)^\circ$ dem erwarteten Wert für einen Eisen(II)-high-spin-Komplex.

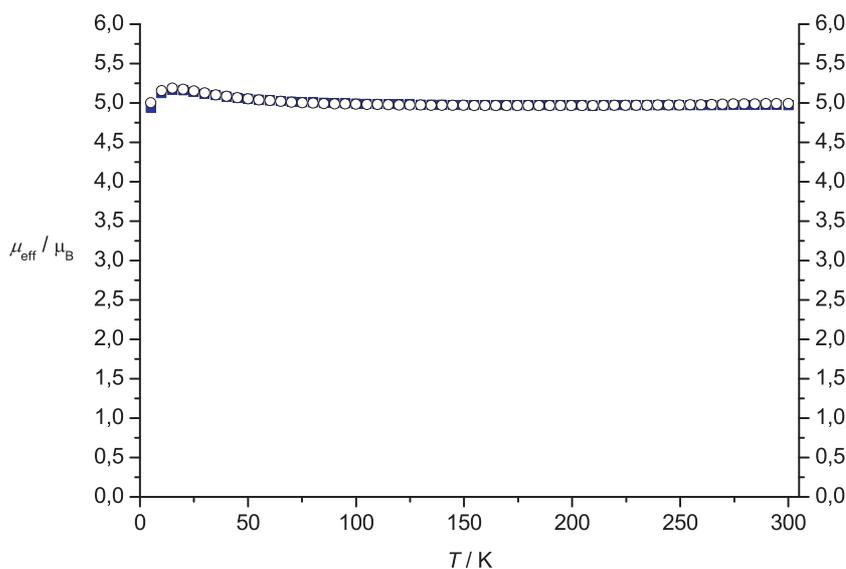


Abbildung 2.9: SQUID-Magnetmessung von Fe1a \times 2 2-Methylimidazol. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T . Gemessen bei 2000 G (\circ) und 5000 G (\blacksquare)

Dies entspricht auch der mittels eines SQUID-Magnetometers aufgenommenen Magnetmessung (siehe Abb. 2.9). Diese wurde bei einem Feld von $H = 2000$ G und über einen Temperaturbereich von $T = 295 - 5$ K und von $T = 5 - 295$ K gemessen. Das Produkt liegt im gesamten Temperaturbereich in einem high-spin-Zustand vor. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} liegt im Bereich von $5.4 - 4.9 \mu_{\text{B}}$, was nach der spin-only-Formel einem Fe(II)-high-spin Zentralatom entspricht. Das Abfallen des effektiven magnetischen Moments bei $T = 10$ K ist vermutlich nicht auf antiferromagnetische Wechselwirkungen, sondern auf die Nullfeldaufspaltung zurückzuführen.

Bei der Synthese des hier beschriebenen Produkts, wird dieses mit Methanol gewaschen. Aus dieser methanolischen Waschlösung können, die in Abbildung 2.10 gezeigten Kristalle des Komplexes Fe1a \times 1 2-Methylimidazol erhalten werden.

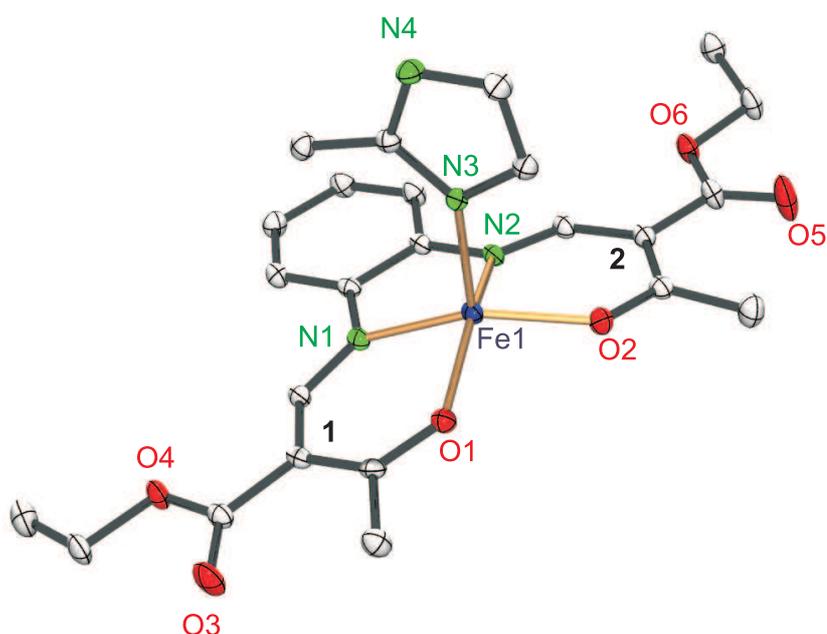


Abbildung 2.10: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe1a} \times 1$ 2-Methylimidazol. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Fe1-O1 1.995(2), Fe1-O2 1.997(2), $\text{Fe1-N1}_{\text{äq}}$ 2.069(3), $\text{Fe1-N2}_{\text{äq}}$ 2.064(2), $\text{Fe1-N3}_{\text{ax}}$ 2.103(3); O1-Fe1-O2 96.64(9), N1-Fe1-N2 79.67(7). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$\text{Fe1a} \times 1$ 2-Methylimidazol kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Eisen(II)-Zentralatom ist hier pentakoordiniert und befindet sich $0.4413(12)$ \AA über der N_2/O_2 -Ebene. Es handelt sich um eine annähernd quadratisch planare Koordinationsgeometrie. Die Bindungslängen zwischen dem Eisenatom und den äquatorialen Stickstoff- und Sauerstoffatomen befinden sich zwischen den beobachteten Werten für Eisen(II)-low-spin-Komplexe und Eisen(II)-high-spin-Komplexe. Auch der O1-Fe1-O2 -Winkel liegt mit $96.64(9)^\circ$ zwischen den typischen Werten für sechsfach koordinierte Eisen(II)-low-,spin-Zentralatome (ca. 90°) und Eisen(II)-high-spin-Zentralatome (ca. 110°). Der Fe-N-Abstand zum axial gebundenem 2-Methylimidazolmolekül ist um ca. 0.15 \AA kürzer als bei dem oktaedrisch koordinierten $\text{Fe1a} \times 2$ 2-Methylimidazol. Diese Tatsache lässt darauf schließen, dass das Eisenatom auf Grund des fehlenden, zweiten 2-Methylimidazolmoleküls, von dem einzigen gebundenen aus der planaren N_2/O_2 -KoordinationsEbene herausgezogen wird. Der äquatoriale Ligand nimmt auch hier wieder eine sattelförmige Konformation ein. Die Chelatsechsringe knicken gleichgerichtet um **1** = $8.28(10)^\circ$ und **2** = $6.89(9)^\circ$ ab. Der Phenylring neigt sich nur leicht um $2.15(12)^\circ$ entgegengesetzt den Chelatsechsringen. Die Methylgruppe des

Tabelle 2.2: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Komplexes Fe1a×2 4-Phenylpyridin bei 130 K und 300 K

Bindungslängen in [Å] Winkel in [°]	Fe1a×2 4-Phenylpyridin	
Temperatur	130 K	300 K
Metallzentrum	Fe1	Fe1
Fe1-O1	1.966(3)	2.009(2)
Fe1-O2	1.958(3)	2.0000(19)
Fe1-N1 _{äq}	1.918(4)	2.078(2)
Fe1-N2 _{äq}	1.919(4)	2.081(2)
Fe1-N3 _{ax}	2.009(4)	2.229(2)
Fe1-N4 _{ax}	1.991(4)	2.289(3)
∠ O-Fe-O	89.33(6)	107.25(8)
∠ N _{äq} -Fe-N _{äq}	86.20(7)	80.18(9)
∠ N _{ax} -Fe-N _{ax}	174.80(7)	174.47(9)
↑ Fe-N ₂ /O ₂ -Ebene	0.0250(5)	0.0150(11)

2-Methylimidazolmoleküls weist in Richtung des Phenylringes. Das Wasserstoffatom des unkoordinierten Stickstoffatoms bildet mit O1 der N₂/O₂-KoordinationsEbene eine Wasserstoffbrückenbindung aus (N4-H···O1: N4-H 0.891(4) Å, H···O1 2.063(3) Å, N4···O1 2.935(4), N4-H···O 165.92(3)°).

2.1.2.2 Der einkernige Komplex Fe1a×2 4-Phenylpyridin

Fe1a×2 4-PhPy wird in Methanol mit einem 15-fachen Überschuss an 4-Phenylpyridin hergestellt. Das entstandene kristalline Produkt wird abfiltriert und mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und SQUID-Magnetmessung charakterisiert. Die gewonnenen Kristalle eignen sich zur Röntgenstrukturanalyse (siehe Abb. 2.11). Die wichtigsten Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Fe1a×2 4-Phenylpyridin kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zentralatom Fe²⁺ befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei das Eisen(II)-Zentrum 0.0150(11) Å aus der planaren N₂/O₂-KoordinationsEbene des äquatorialen Liganden herausragt. Diese ist nahezu planar, nur der Chelatsechsring **1** ist um 5.23(13)° gegenüber der KoordinationsEbene abgeknickt. Die KoordinationsEbene ist auch nach dem Spinübergang noch nahezu planar. Die 4-Phenylpyridinmoleküle sind um einen Winkel von 61.54(9)° zueinander verdreht. Der O1-Fe1-O2-Winkel hat bei 300 K mit

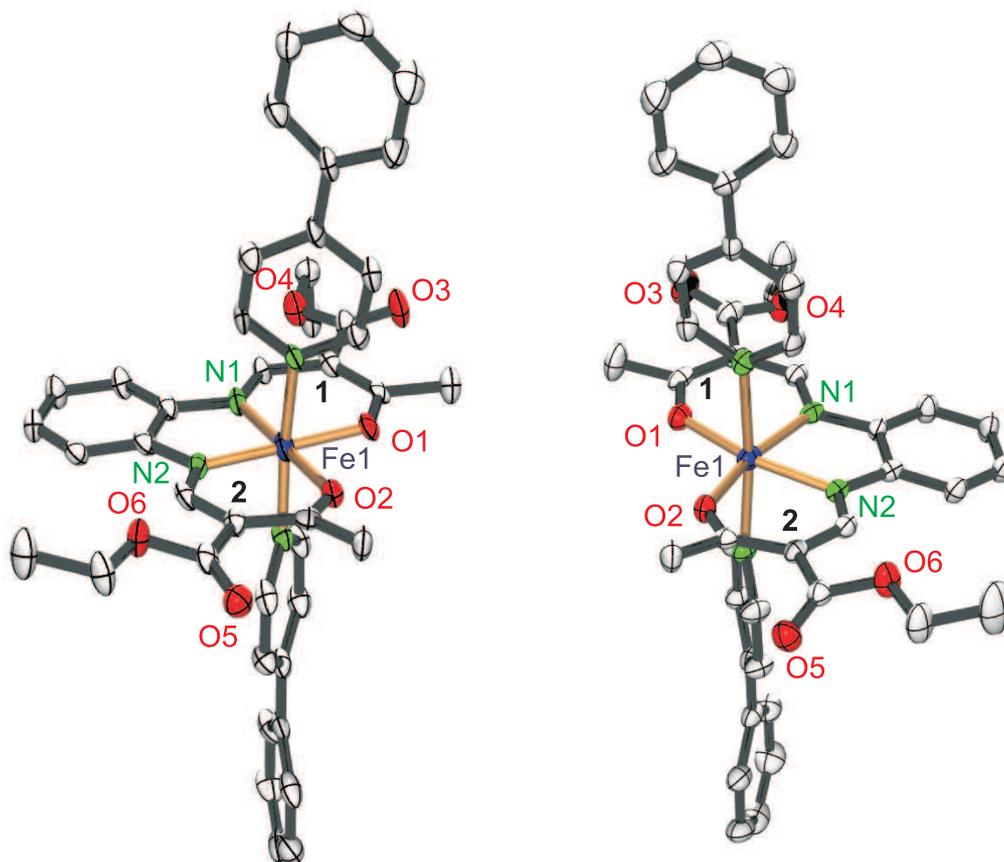


Abbildung 2.11: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Phenylpyridin, gemessen bei 130 K (links, low-spin-Zustand) und 300 K (rechts, high-spin-Zustand). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$107.25(8)^\circ$ einen typischen Wert für einen Eisen(II)-high-spin-Komplex. Bei 130 K beträgt er $89.33(6)^\circ$. Die Winkeländerung ist in Abb. 2.11 gut zu erkennen. Dies spricht für einen Spincrossover, welcher auch in der am SQUID-Magnetometer durchgeführten Magnetmessung zu sehen ist (siehe Abb. 2.12). Auch die Fe-N-Abstände zeigen die typische Abnahme der Bindungslängen um ca. 10 % beim Übergang vom high-spin-Zustand in den low-spin-Zustand. Die SQUID-Magnetmessung wurde über einen Temperaturbereich von $T = 295 - 5$ K gemessen. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} liegt bei Raumtemperatur bei $5.0 \mu_{\text{B}}$, was nach der spin-only-Formel einem Fe(II)-high-spin Zentralatom entspricht. Bei einer kritischen Temperatur von $T_{1/2} = 234$ K fällt es abrupt auf $0.5 \mu_{\text{B}}$, was auf einen fast vollständigen Spincrossover in den Eisen(II)-low-spin-Zustand zurückzuführen ist. Es ist eine sehr schmale Hysterese zu beobachten. Die Spinüber-

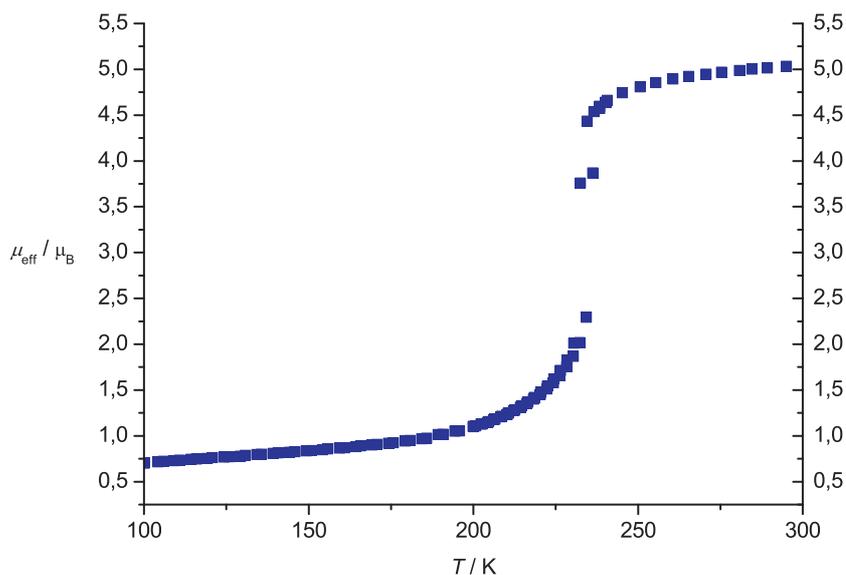


Abbildung 2.12: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T .

gangskurve wird nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell nach *Schlichter* und *Drickamer* [77] simuliert um den Kooperativitätsfaktor C zu bestimmen. In Abb. 2.13 ist der high-spin-Anteil in Abhängigkeit der Temperatur und der gefittete Graph zu sehen. ΔH beträgt 26.5 kJmol^{-1} , $\Gamma = 4000 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\delta S = 130 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

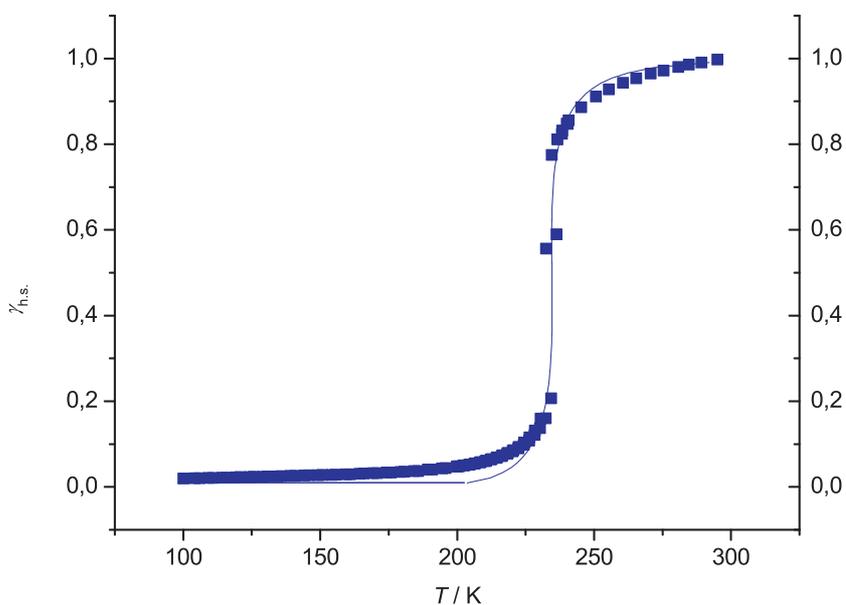


Abbildung 2.13: Prozentualer high-spin-Anteil $\gamma_{\text{h.s.}}$ in Abhängigkeit der Temperatur von $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Phenylpyridin. Die durchgezogene Linie ist berechnet nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell, mit denen im Text angegebenen Parametern.

Der Kooperativitätsfaktor C bestimmt nach *Purcell* [78] beträgt 1.03 (siehe Gleichung 5.18, Abschnitt 5.8).

Auch von diesem Komplex gelingt es UV-Vis-Spektren aufzunehmen. In Abb. 2.14 ist

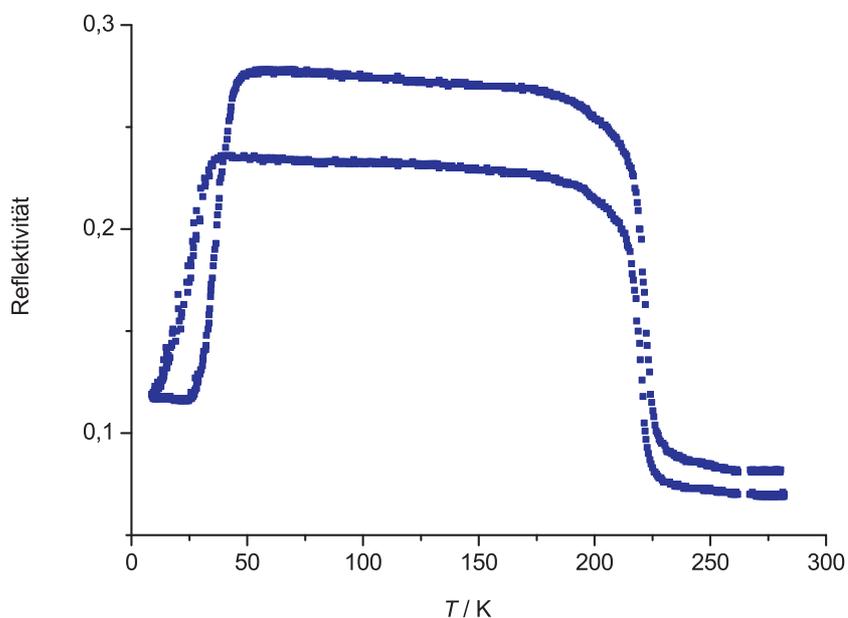


Abbildung 2.14: Reflektivitätsmessung von $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist die totale Reflektivität gegen die Temperatur T bei 880 nm.

der thermische Spinübergang bei 230 K und ausserdem eine Änderung der Reflektivität bei 50 K zu sehen. Das deutet auf einen photomagnetischen Effekt hin. Die in Abb. 2.15 gezeigte SQUID-Messung bestätigt diese Vermutung. Es können ca. 30 % der Moleküle durch Bestrahlung mit einem Laser der Wellenlänge von $\lambda = 647.1\text{--}676.4$ nm in den high-spin-Zustand angeregt werden. T_{LIESST} beträgt 42 K.

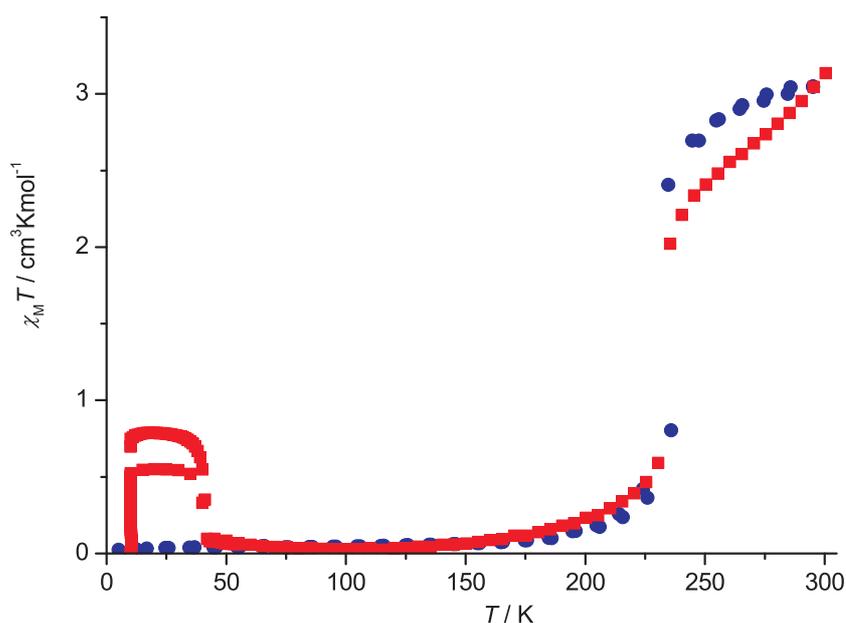


Abbildung 2.15: SQUID-Magnetmessung von Fe1a×2 4-Phenylpyridin unter Bestrahlung mit Laserlicht. Aufgetragen ist die molare Suszeptibilität $\chi_m T$ gegen die Temperatur T (roter Graph – unter Bestrahlung von Laserlicht, blauer Graph – ohne Bestrahlung von Laserlicht).

2.1.2.3 Der einkernige Komplex Fe1b×3 1-Methylimidazol

Fe1b×3 1-Methylimidazol wird in 1-Methylimidazol hergestellt. Das entstandene Pulver wird abfiltriert und mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie und SQUID-Magnetmessung charakterisiert. Durch die Massenspektrometrie und die Elementaranalyse erkennt man, dass sich ein zusätzliches 1-Methylimidazolmolekül im Produkt befindet. Der Komplex fällt in Form von Kristallen die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können aus der Mutterlösung aus (siehe Abb. 2.16).

Der Komplex Fe1b×3 1-Methylimidazol kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. In Tab. 2.3 sind die wichtigsten Bindungslängen und Winkel bei 125 K und 295 K aufgelistet. Das Fe(II)-Zentralatom befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei das Eisen(II)-Zentrum, bei 125 K, $0.0156(10) \text{ \AA}$ aus der planaren N_2/O_2 -Koordinations Ebene des äquatorialen Liganden herausragt. Dieser nimmt eine leicht sattelförmige Konformation ein, wobei die beiden Chelatsechsringe **1** und **2** gleichgerichtet gegenüber der planaren Koordinations Ebene (Ring **1**: $6.67(31)^\circ$; Ring **2**: $2.65(31)^\circ$) abgelenkt sind. Der Phenylring ist um $7.65(25)^\circ$, bezogen auf diese Ebene, mit der gleichen Orientierung der Chelatringe abgewinkelt. Die Orientierung des Phenylringes ist bei 295 K annähernd gleich. Die Chelatsechsringe zeigen jedoch eine deutlich andere

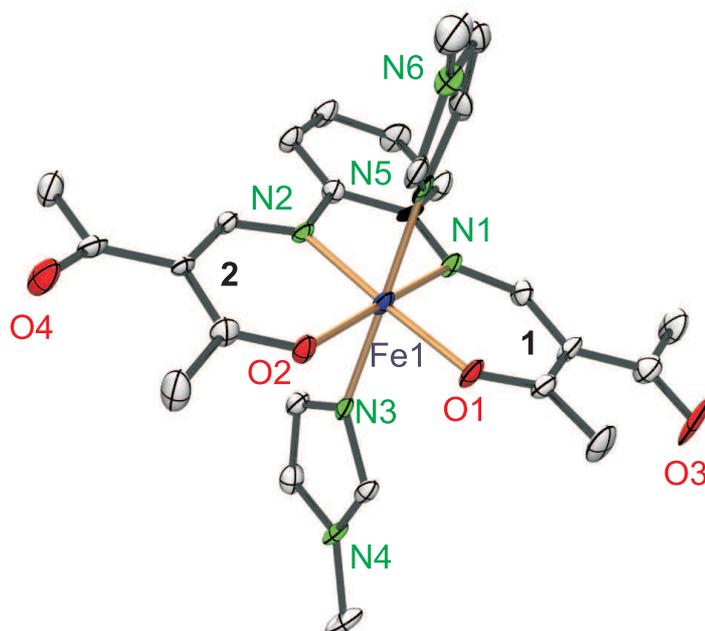


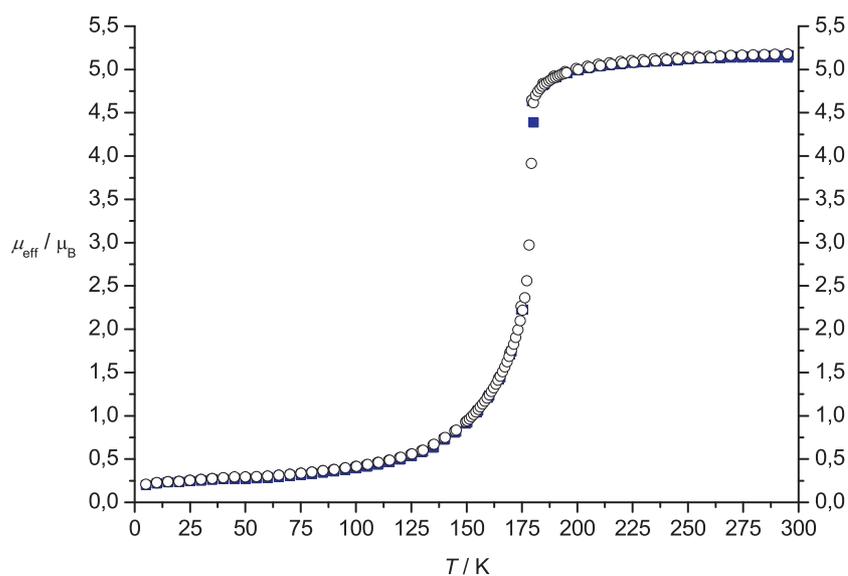
Abbildung 2.16: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe1b} \times 3$ 1-Methylimidazol. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Wasserstoffatome und das zusätzliche 1-Methylimidazolmolekül in der Elementarzelle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Abwinkelung gegenüber der N_2/O_2 -Ebene (Ring **1**: $5.11(39)^\circ$; Ring **2**: $11.66(35)^\circ$). Die beiden 1-Methylimidazoliliganden sind um $55.08(14)^\circ$ zueinander verdreht. Anhand des O1-Fe1-O2 Winkels, der bei 125 K $87.43(14)^\circ$ und bei 295 K $107.41(16)^\circ$ beträgt, ist zu erkennen, dass hier ein Spincrossover stattfindet. Das bestätigt auch die in Abb. 2.17 gezeigte Magnetmessung.

Die magnetischen Eigenschaften der Verbindung wurden bei Feldern von $H = 2000$ G und $H = 5000$ G gemessen. Ein effektives magnetisches Moment von $5.15 \mu_{\text{B}}$ bei 295 K spricht dafür, dass 100% der Verbindung im high-spin-Zustand vorliegen. Bei einer Temperatur unterhalb 100 K beträgt $\mu_{\text{eff}} 0.25 \mu_{\text{B}}$. Der abrupte und vollständige Spinübergang tritt bei einer kritischen Temperatur von $T_{1/2} = 159$ K auf. Die experimentellen Daten werden nach dem *Non-Regular-Solution-Modell* nach *Schlichter* und *Drickamer* [77] angepasst um den Kooperativitätsfaktor C zu bestimmen (siehe Abb. 2.18). Die Parameter betragen: $\Delta H = 20.5 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Gamma = 2300 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\delta S = 129 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Der Kooperativitätsfaktor beträgt 0.87 was dafür spricht, dass keine kooperativen Effekte vorliegen.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Komplexes Fe1b×3 1-Methylimidazol bei 125 K und 295 K

Bindungslängen in [Å] Winkel in [°]	Fe1b×3 1-Methylimidazol	
	125 K	295 K
Temperatur		
Fe1-O1	1.847(3)	1.997(4)
Fe1-O2	1.997(3)	2.005(4)
Fe1-N1 _{äq}	1.930(4)	2.071(4)
Fe1-N2 _{äq}	1.796(3)	2.080(5)
Fe1-N3 _{ax}	2.183(4)	2.275(5)
Fe1-N5 _{ax}	2.192(4)	2.236(6)
∠ O-Fe-O	87.43(14)	107.41(16)
∠ N _{äq} -Fe-N _{äq}	84.83(17)	80.26(18)
∠ N _{ax} -Fe-N _{ax}	179.26(15)	179.7(2)
↑ Fe-N ₂ /O ₂ -Ebene	0.0156(2)	0.0411(2)

**Abbildung 2.17:** SQUID-Magnetmessung von Fe1b×3 1-Methylimidazol. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T . Gemessen bei 2000 G (○) und 5000 G (■)

Wird der gleiche Ansatz in Dimethylformamid (DMF) durchgeführt, entsteht Fe1b×2 1-Methylimidazol×DMF. Aus der Mutterlösung kristallisiert Fe1b×2 1-Methylimidazol×DMF aus (siehe Abb. 2.19). Die Lösung der Kristallstruktur gelingt in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementar-

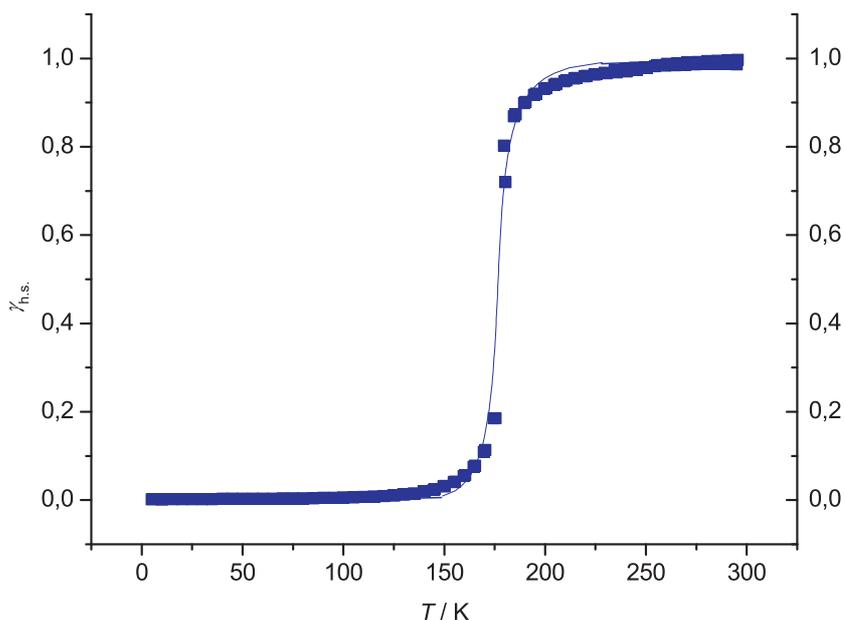


Abbildung 2.18: Prozentualer high-spin-Anteil $\gamma_{\text{h.s.}}$ in Abhängigkeit der Temperatur von Fe1a \times 3 1-Methylimidazol. Die durchgezogene Linie ist berechnet nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell, mit denen im Text angegebenen Parametern.

zelle. Auch hier ist eine leicht sattelförmige Konformation zu erkennen. Im Gegensatz zu Fe1b \times 3 1-Methylimidazol zeigt Fe1b \times 2 1-Methylimidazol \times DMF einen zweistufigen unvollständigen Spincrossover (siehe Abb. 2.20). Die kritischen Temperaturen liegen bei $T_{1/21} = 180$ K und $T_{1/22} = 80$ K. Zwischen 180 K und 80 K liegt ca. die Hälfte der Moleküle im HS-Zustand vor. Unterhalb 80 K liegen noch ein Viertel der Moleküle im HS-Zustand vor.

Wird die gleiche Synthese in Methanol durchgeführt, entsteht der pentakoordinierte Komplex Fe1b \times 1 1-Methylimidazol. Auch dieser kann röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (siehe Abb. 2.21). Fe1b \times 1 1-Methylimidazol kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Zelle. Das Zentralatom wird auf Grund der Pentakoordination $0.3290(7)$ Å aus der N_2/O_2 -Ebene herausgezogen. Der Komplex besitzt eine sattelförmige Konformation. Ein Spinübergang ist hier nicht zu beobachten, da die Voraussetzung dafür, ein oktaedrisch koordiniertes Eisen-Zentrum, fehlt.

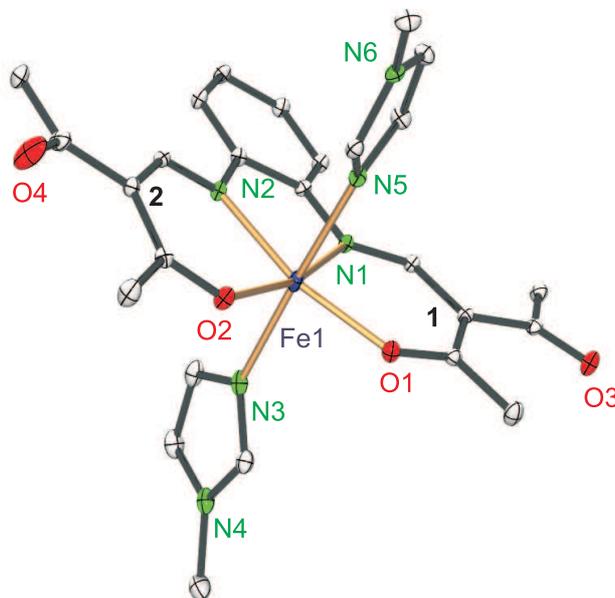


Abbildung 2.19: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe1b} \times 2$ 1-Methylimidazol \times DMF. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Fe1-O1 2.0342(15), Fe1-O2 2.0079(15), Fe1-N1_{äq} 2.0890(16), Fe1-N2_{äq} 2.1080(17), Fe1-N3_{ax} 2.2590(19), Fe1-N5_{ax} 2.3022(18); O1-Fe1-O2 107.59(6), N1-Fe1-N2 79.87(6), N5-Fe1-N3 177.30(7). Wasserstoffatome und das zusätzlich auskristallisierte DMF Molekül werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

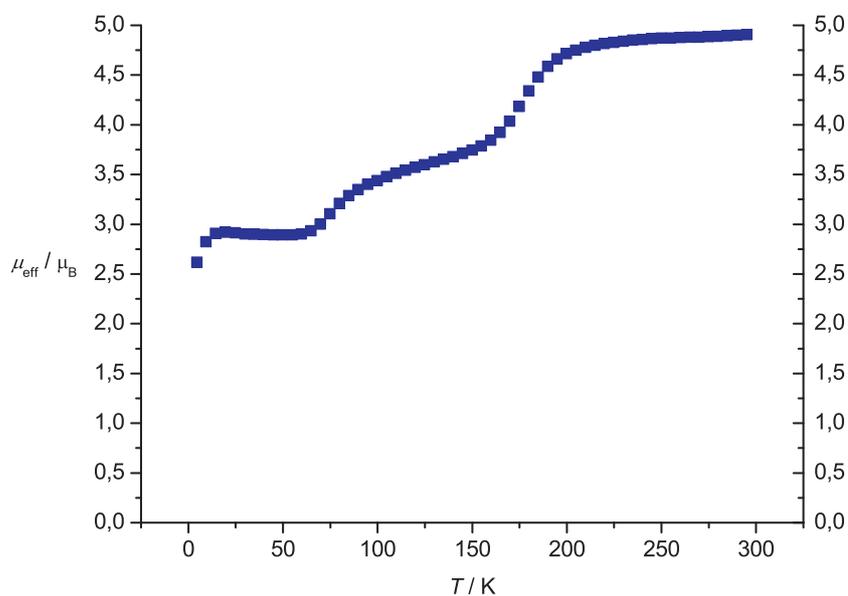


Abbildung 2.20: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1b} \times 2$ 1-Methylimidazol \times DMF. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T .

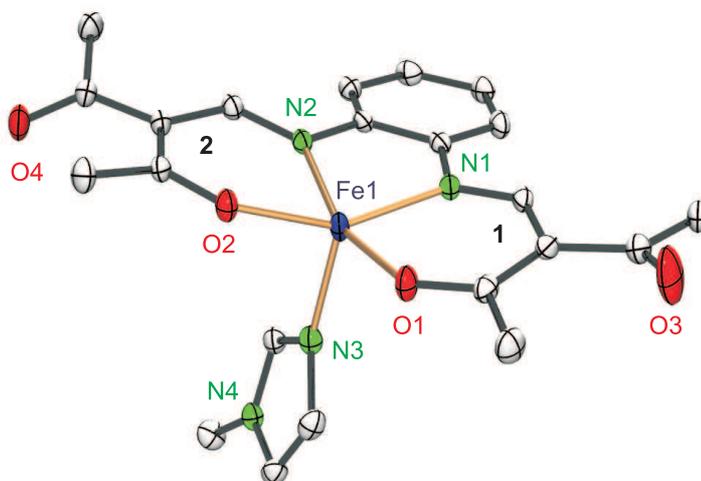


Abbildung 2.21: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes Fe1b×1 1-Methylimidazol. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 25 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Fe1-O1 1.9817(13), Fe1-O2 2.0096(13), Fe1-N1_{äq} 2.0712(15), Fe1-N2_{äq} 2.0762(16), Fe1-N3_{ax} 2.0971(18); O1-Fe1-O2 103.81(5), N1-Fe1-N2 79.22(6). Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.1.2.4 Der einkernige Komplex Fe1b×3 4-Phenylpyridin

Fe1b×3 4-Phenylpyridin wird in Methanol mit einem fünfzehnfachen Überschuss von 4-Phenylpyridin hergestellt. Durch Elementaranalyse und Massenspektroskopie wird das Produkt als der Komplex Fe1b×3 4-Phenylpyridin identifiziert. In der Reaktionslösung fallen sofort nach Beendigung der Reaktionszeit röntgenstrukturanalytisch verwertbare Kristalle aus (siehe Abb. 2.22).

Fe1b×3 4-Phenylpyridin kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zentralatom Fe²⁺ befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei sich das Eisen(II)-Zentrum direkt in der N₂/O₂-Koordinations Ebene des äquatorialen Liganden befindet, welcher nahezu planar ist. Die beiden axial koordinierten 4-Phenylpyridinmoleküle sind um 81.23(10)° zueinander verdreht. Der O1-Fe1-O2-Winkel hat mit 92.14(11)° einen Wert, der typisch für einen Eisen(II)-low-spin-Komplex ist. Auch in der Magnetmessung sieht man, dass der Komplex bei 250 K im Bereich des Spincrossover ist und so der Kristall noch im low-spin-Zustand vorliegt (siehe Abb. 2.23).

Die Magnetmessung zeigt, dass der Komplex von 0 K bis 200 K im low-spin-Zustand vorliegt. Dann steigt das magnetische Moment μ_{eff} von 0.5 μ_{B} auf 4.3 μ_{B} bei 350 K an. Die kritische Temperatur T_{1/2} beträgt 282 K. Der Spincrossover ist bis zum Erreichen von

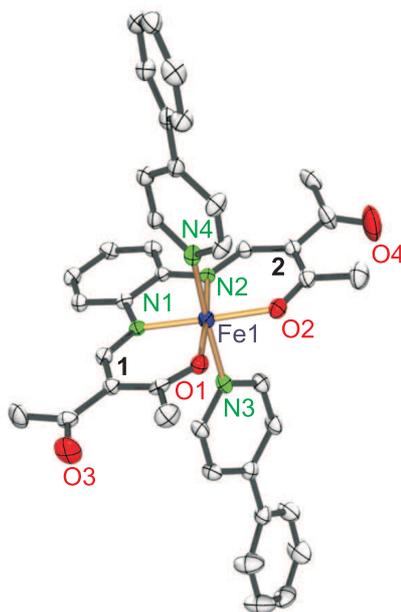


Abbildung 2.22: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes Fe1b \times 3 4-Phenylpyridin. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Fe1-O1 1.950(3), Fe1-O2 1.946(3), Fe1-N1_{äq} 1.918(3), Fe1-N2_{äq} 1.925(3), Fe1-N3_{ax} 2.034(4), Fe1-N4_{ax} 2.038(4); O1-Fe1-O2 92.14(11), N1-Fe1-N2 84.53(13), N3-Fe1-N4 174.82(13). Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

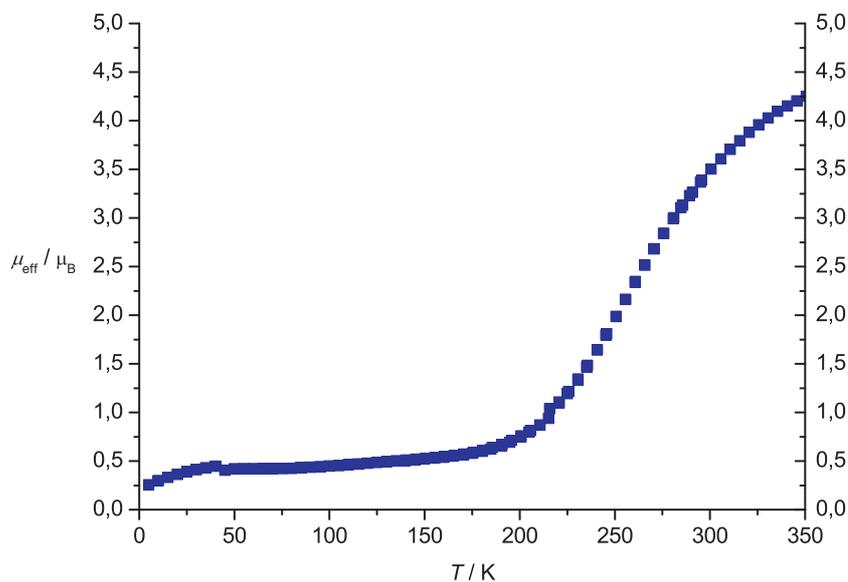


Abbildung 2.23: SQUID-Magnetmessung von Fe1b \times 3 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T .

350 K noch nicht vollständig vollzogen. Die experimentellen Daten werden nach dem *Non-Regular-Solution-Modell* nach *Schlichter* und *Drickamer* [77] angepasst um den Kooperativitätsfaktor C zu bestimmen. Die thermodynamischen Parameter betragen: $\Delta H = 17.5 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Gamma = 1500 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\delta S = 62 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Der Kooperativitätsfaktor beträgt 0.32, es liegt also keine Kooperativität vor. In der Reflektivitätsmessung der Verbindung sieht man nur den thermischen Spinübergang und keinen weiteren lichtinduzierten.

2.2 Zweikernige Komplexverbindungen

2.2.1 Die achtzähligen Liganden L 2 a-d

Die achtzähligen Liganden können über eine *p*-Phenylenbrücke zwei Metallzentren miteinander verknüpfen. Die Zentralatome werden hier in vierzähligen $\text{N}_2/\text{O}_2^{2-}$ -Koordinationsphären koordiniert. Die generelle Struktur der achtzähligen Liganden ist in Abb. 2.24 zu sehen. Durch die in Abb. 1.6 gezeigten Variationen für R^1 und R^2

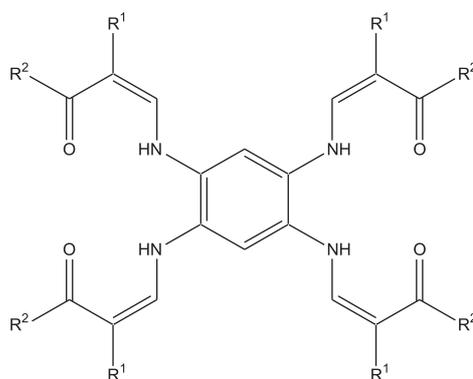


Abbildung 2.24: Struktur des achtzähligen Liganden.

und die in Tabelle 1.1 gezeigten axialen Liganden, ist eine hohe Variabilität der Ligandeneigenschaften, auf Grund unterschiedlicher Ligandenfeldstärken, gegeben.

Die Synthese der Liganden erfolgt, wie in Abb. 2.25 dargestellt, in zwei voneinander unabhängigen Schritten. Der erste Schritt ist die Synthese der Ethoxymethylen-Derivate (Komponente a-d nach L. Claisen). [73] Im zweiten Schritt erfolgt die Kondensation des entsprechenden Ethoxymethylen-Derivates mit 1,2,4,5-Tetraaminobenzol. Hier muss ein stöchiometrisches Verhältnis von 1 (1,2,4,5-Tetraaminobenzol) : 10 (Ethoxymethylen-Derivat) eingehalten werden. Die Synthese erfolgt unter inerten Bedingungen, da 1,2,4,5-

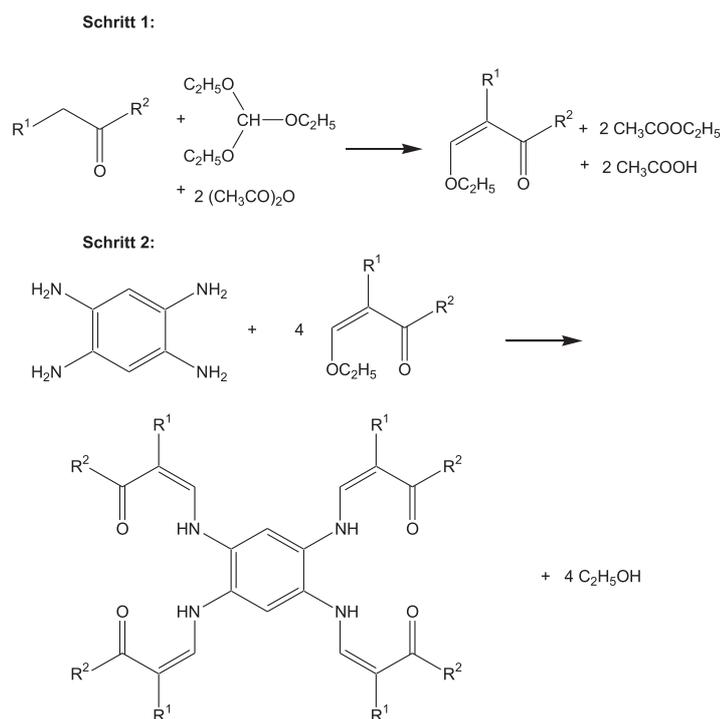


Abbildung 2.25: Syntheseweg für die Darstellung der achtzähligen Liganden. [60, 79]

Tetraaminobenzol luftempfindlich ist. In der literaturbekannten Synthese des Liganden wird das Tetraamin in einem zusätzlichen Syntheseschritt, nach *Vogel* und *Marvel*, hergestellt. [80] Hierfür wird 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-Tetrahydrochlorid in sauerstofffreiem Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt. Die siedende Lösung wird in eine eisgekühlte fünfzehnprozentige Natriumhydroxidlösung eingetragen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Das freigesetzte Amin muss unter Schutzgas aufbewahrt werden. Nun kann das Tetraamin mit dem Ethoxymethylen-Derivat zu dem gewünschten Liganden umgesetzt werden. [60] Im Laufe dieser Arbeit wurden die letzten beiden Syntheseschritte so zu einem zusammengefasst, dass das Tetraamin insitu hergestellt und umgesetzt wird. [81–84] Dazu wird 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid in sauerstofffreiem Wasser suspendiert. Zu dieser Mischung wird langsam das Ethoxymethylen-Derivat in absolutem Methanol gelöst zugegeben. Nach einer halben Stunde Rühren wird langsam Natriummethylat in sauerstofffreiem Wasser gelöst zugetropft. Als Katalysator wird eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure zugegeben und die Reaktionsmischung für mehrere Stunden zum Sieden erhitzt. Das Produkt ist nicht mehr luftempfindlich, so dass die Aufarbeitung an Luft erfolgen kann.

2.2.2 Zweikernige Eisen(II)-Komplexe

Die Komplexe werden immer nach der in Abb. 2.26 dargestellten Reaktion hergestellt.

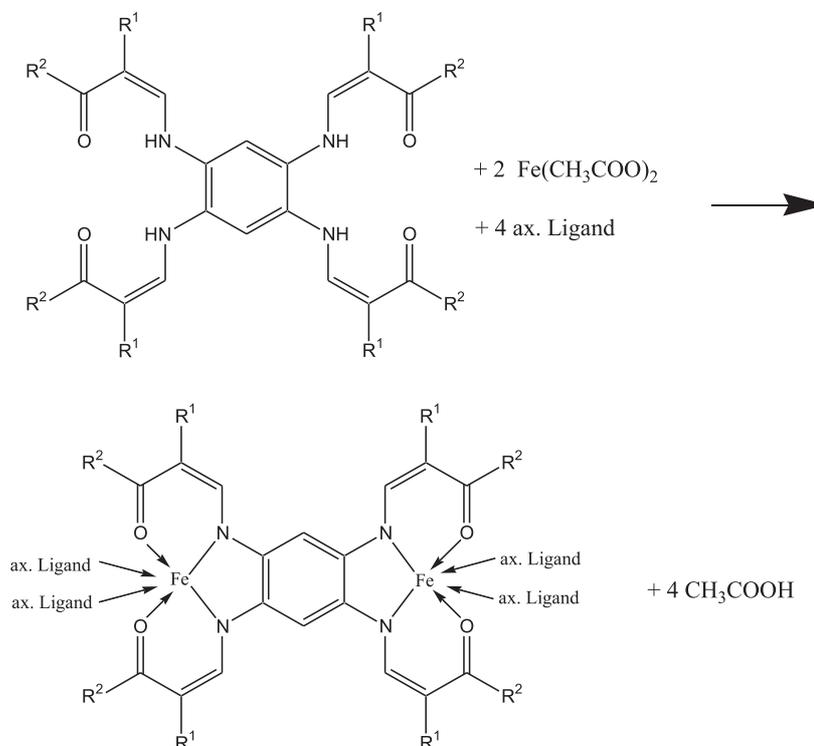


Abbildung 2.26: Syntheseweg der zweikernigen Komplexe.

2.2.2.1 Der zweikernige Komplex Fe₂2a×4 Pyridin

Fe₂2a×4 Pyridin wird in Pyridin hergestellt. Das entstandene Produkt wird durch Elementaranalyse und Massenspektroskopie charakterisiert. Nach zwei Wochen fielen aus der Mutterlösung schwarze Kristalle aus, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden (siehe Abb. 2.27). Es stellt sich heraus, dass sich vier zusätzliche Pyridinmoleküle im Kristall befinden, also der Komplex Fe₂2a×8 Pyridin auskristallisiert ist.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Fe(II)-Zentralatome befinden sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Die Eisen(II)-Zentren ragen 0.0117(8) Å aus der planaren N₂/O₂-Koordinationssebene des äquatorialen Liganden. Dieser nimmt eine leicht sattelförmige Konformation ein, wobei die beiden Chelatsechsringe **1** und **2** gleich orientiert gegenüber der planaren Koordinationssebene abgeknickt sind (Ring **1**:

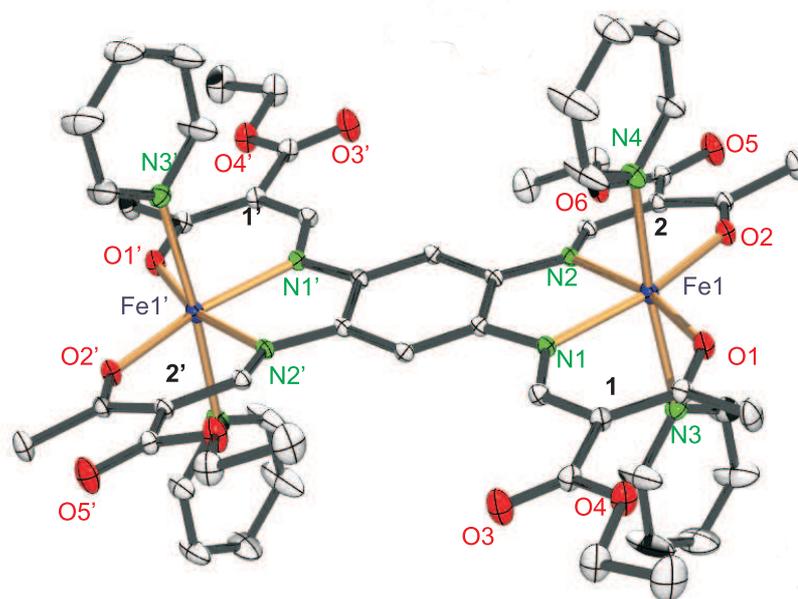


Abbildung 2.27: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}_2\text{a} \times 8$ Pyridin. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Fe1-O1 2.0144(15), Fe1-O2 2.0130(17), Fe1-N1_{äq} 2.0939(18), Fe1-N2_{äq} 2.0975(17), Fe1-N3_{ax} 2.307(2), Fe1-N4_{ax} 2.264(2); O1-Fe1-O2 110.22(6), N1-Fe1-N2 79.15(6), N3-Fe1-N4 174.43(7). Symmetrieschlüssel: $'-x+1, -y+1, -z+2$. Wasserstoffatome und zusätzliche Pyridinmoleküle wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

1.23(7) $^\circ$; Ring **2**: 11.66(9) $^\circ$). Gegenüber dieser ist der Phenylring um 3.22(2) $^\circ$ abgewinkelt. Da ein Inversionszentrum genau in der Mitte des Phenylringes liegt, ergibt sich für diesen Winkel, bezogen auf die Koordinationsebene des Fe1', genau der gleiche Wert, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Sodass sich in dem zweikernigen Komplex eine leichte Stufe bildet. Die Pyridinliganden stehen coplanar zueinander. Der O1-Fe1-O2-Winkel hat mit 110.22(6) $^\circ$ einen Wert, der typisch für einen Eisen(II)-high-spin-Komplex ist [9, 10], was auch die Suszeptibilitätsmessung bestätigt (siehe Abb. 2.28).

In der Magnetmessung ist ein zweistufiger, nicht vollständiger Spin crossover vom high-spin-Zustand in den low-spin-Zustand zu sehen. Die Übergänge finden bei 260 K und 90 K statt. Nach der ersten Stufe befinden sich noch ca. 85 % der Moleküle im high-spin-Zustand, nach der zweiten ca. 65 %. Bei der ^1H -NMR-Magnetmessung dieser Verbindung zeigt sich auch ein Spinübergang bei 260 K. Dieser findet hier jedoch deutlich schneller statt und weist bei 200 K nur noch ein magnetisches Moment von 3.50 μ_{B} auf. [85] Das legt die Vermutung nahe, dass der Spinübergang in Lösung bei tieferen Temperaturen vollständig stattfindet. Das kann jedoch nicht bewiesen werden, da

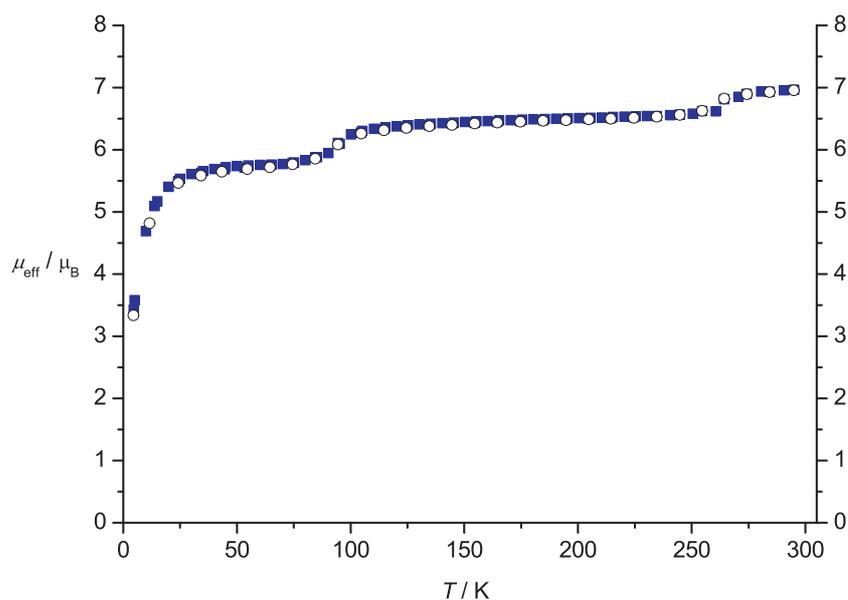


Abbildung 2.28: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a} \times 8$ Pyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T . Gemessen bei 2000 G (\circ) und 5000 G (\blacksquare).

unterhalb 200 K das Lösemittel gefriert.

2.2.2.2 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 6$ 4-CN-Pyridin

$\text{Fe}_22\text{a} \times 4$ 4-CN-Pyridin wird in Methanol mit einem sechzigfachen Überschuss von 4-Cyanopyridin versucht herzustellen. Mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie wird das Produkt als der Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 2$ 4-CN-Pyridin $\times 2$ MeOH identifiziert. Dieser wird in Toluol nochmals mit einem achtzigfachen Überschuss an 4-Cyanopyridin umgesetzt. Mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie wird das entstandene Produkt als der Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 6$ 4-CN-Pyridin identifiziert. Es befinden sich also zwei 4-Cyanopyridinmoleküle mehr als erwartet in der Verbindung. Es können keine Kristalle von dieser Substanz erhalten werden. Der Komplex wird mit dem SQUID-Magnetometer auf seine magnetischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 2.29 zeigt, dass bei 350 K das effektive magnetische Moment $6.5 \mu_{\text{B}}$ beträgt, was dafür spricht, dass bei hohen Temperaturen fast alle Moleküle im high-spin-Zustand vorliegen. Der gradueller Spinübergang hat eine kritische Temperatur von $T_{1/2} = 270$ K. Bei 50 K liegen nahezu alle Moleküle im low-spin-Zustand vorliegen.

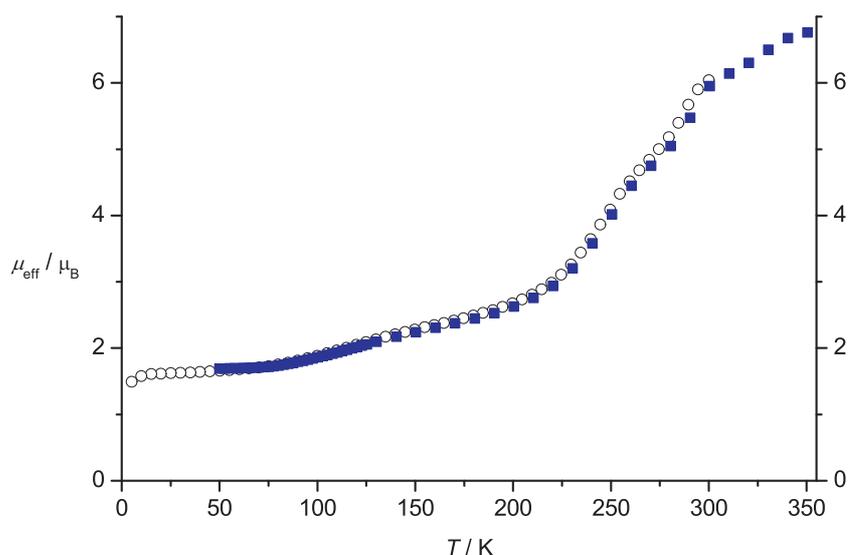


Abbildung 2.29: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a} \times 6$ 4-CN-Pyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T . Gemessen bei 2000 G (○) und 5000 G (■).

2.2.2.3 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 8$ 1-Methylimidazol

In Methanol wird L2a mit einem vierzigfachen Überschuss von 1-Methylimidazol umgesetzt, um $\text{Fe}_22\text{a} \times 4$ 1-Methylimidazol herzustellen. Das entstandene Produkt wird durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert. Nach zwei Wochen kristallisiert der Komplex aus der Mutterlösung in schwarzen Kristallen, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können (siehe Abb. 2.37). Es stellt sich heraus, dass sich vier zusätzliche 1-Methylimidazolmoleküle im Kristall befinden.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Fe(II)-Zentralatome sitzen in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Sie ragen $0.0125(12)$ Å aus der planaren N_2/O_2 -Koordinations Ebene des äquatorialen Liganden hervor. Dieser nimmt eine leicht sesselförmige Konformation ein, wobei die beiden Chelatsechsringe **1** und **2** entgegengesetzt orientiert gegenüber der planaren Koordinationsebene abgeknickt sind (Ring **1**: $19.24(12)^\circ$; Ring **2**: $9.82(13)^\circ$). Gegenüber dieser ist der Phenylring um $9.82(3)^\circ$ abgewinkelt. Da ein Inversionszentrum genau in der Mitte des Phenylringes vorliegt, ergibt sich für diesen Winkel, bezogen auf die Koordinationsebene des $\text{Fe}1'$, genau der gleiche Wert, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen, so dass sich in dem zweikernigen Komplex eine leichte Stufe bildet. Die 1-Methylimidazol-Liganden stehen parallel zueinander. Der O-Fe-O-Winkel, von $111.10(9)^\circ$, deutet auf einen Fe(II)-high-spin-Komplex hin. Auch die

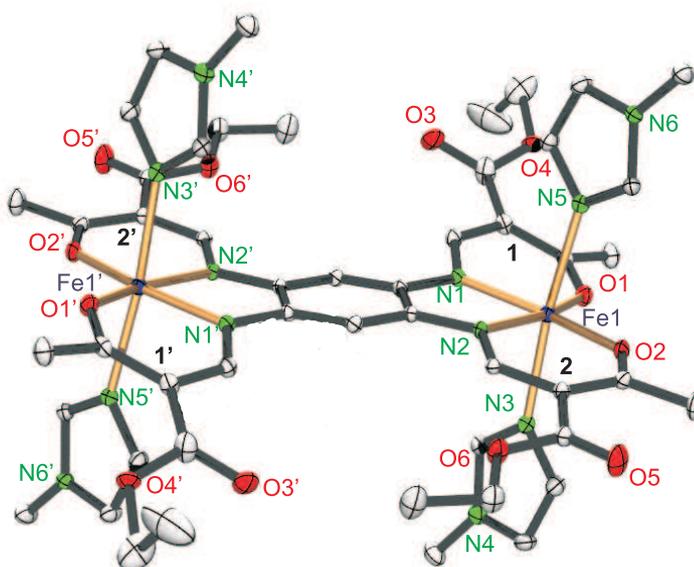


Abbildung 2.30: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}_22a \times 8$ 1-Methylimidazol. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Fe1-O1 2.051(2), Fe1-O2 2.026(2), Fe1-N1_{äq} 2.097(3), Fe1-N2_{äq} 2.113(3), Fe1-N3_{ax} 2.216(3), Fe1-N5_{ax} 2.249(3); O1-Fe1-O2 111.10(9), N1-Fe1-N2 79.14(10), N3-Fe1-N5 174.03(10). Symmetrieschlüssel: $'-x+1, -y, -z+1$. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Suszeptibilitätsmessung zeigt über den gesamten Temperaturbereich einen Fe(II)-high-spin-Komplex.

2.2.2.4 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22a \times 6$ 4-Phenylpyridin

In Methanol wird Ligand L2a mit einem dreißigfachen Überschuss von 4-Phenylpyridin umgesetzt, um den Komplex $\text{Fe}_22a \times 4$ 4-Phenylpyridin herzustellen. Elementaranalyse und Massenspektrum des Produkts zeigen, dass zwei zusätzliche 4-Phenylpyridinmoleküle mit ausgefallen sind. Es ist also $\text{Fe}_22a \times 6$ 4-Phenylpyridin entstanden. Der Komplex wird mit SQUID- und Mössbauermessungen untersucht.

Abbildung 2.31 zeigt einen allmählichen, vollständigen Spinübergang vom high-spin- zum low-spin-Zustand mit einer kritischen Temperatur von $T_{1/2} = 204$ K. Die experimentellen Daten werden nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell nach *Schlichter* und *Drickamer* [77] angepasst um den Kooperativitätsfaktor C zu bestimmen (siehe Abb. 2.32). Die thermodynamischen Parameter betragen: $\Delta H = 14.5 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Gamma = 1400 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\delta S = 71 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Der Kooperativitätsfaktor C beträgt 0.41. Es

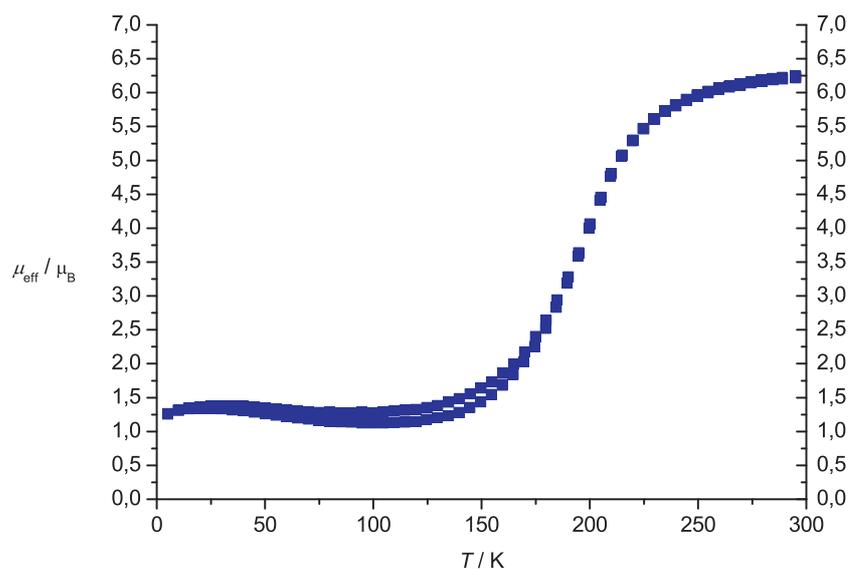


Abbildung 2.31: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a} \times 6$ 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T .

leigen also keine Kooperativen Effekte vor.

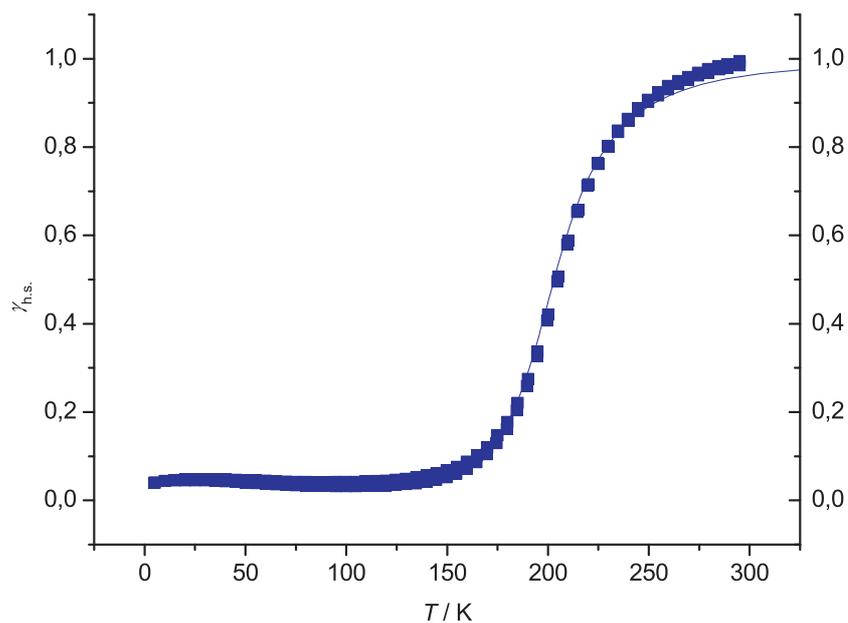


Abbildung 2.32: Prozentualer high-spin-Anteil $\gamma_{\text{h.s.}}$ in Abhängigkeit der Temperatur von $\text{Fe}_22\text{a} \times 6$ 4-Phenylpyridin. Die durchgezogene Linie ist berechnet nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell, mit denen im Text angegebenen Parametern.

Das ist der einzige vollständige Übergang der bei den zweikernigen Eisen-(II)-Komplexen, in dieser Arbeit, beobachtet wird. Das bestätigen auch die Mössbauermessungen (siehe Abb. 2.33).

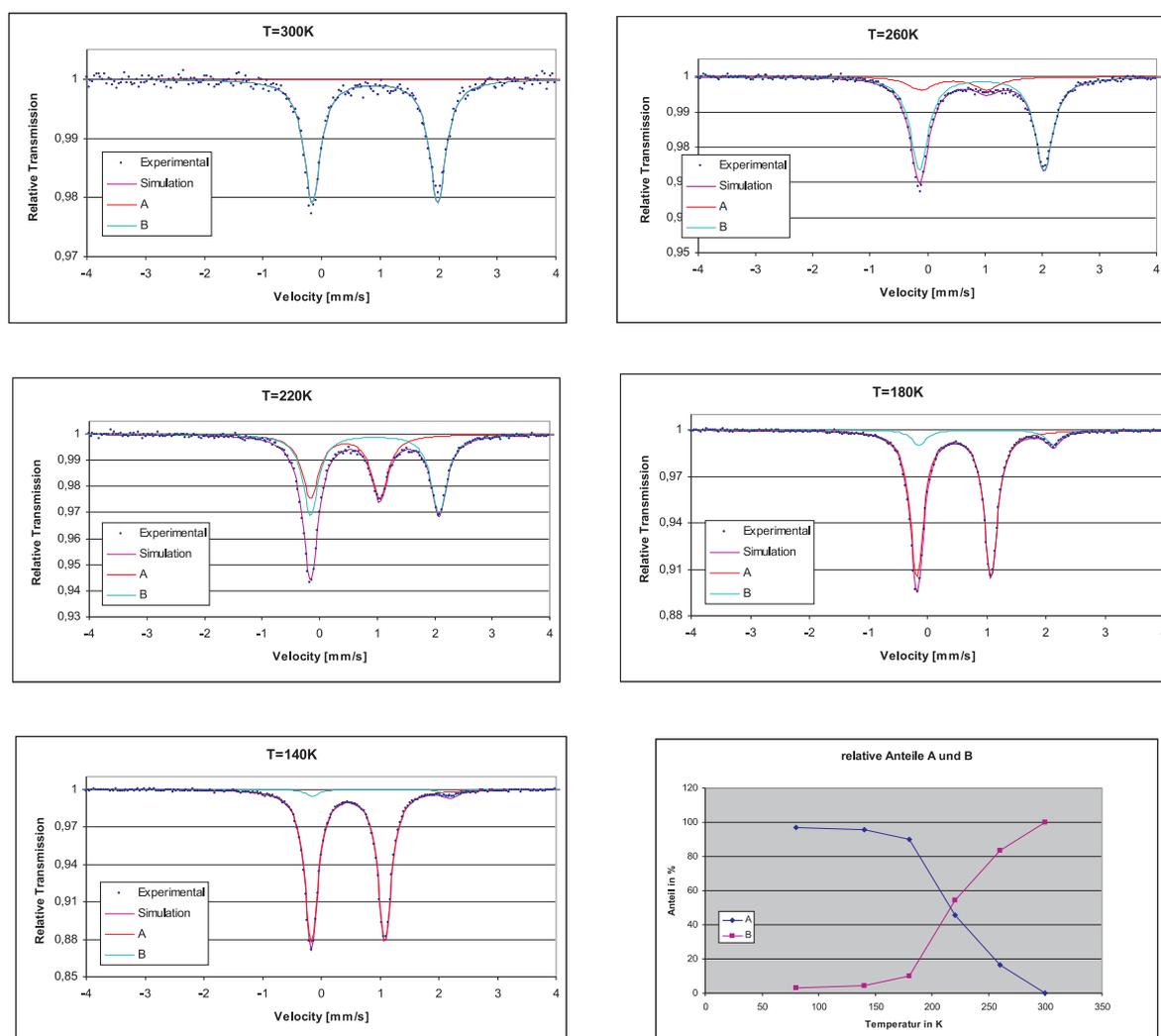


Abbildung 2.33: Mössbauermessungen von $\text{Fe}_2\text{2a} \times 6$ 4-Phenylpyridin bei 300 K, 260 K, 220 K, 180 K und 140 K. Aufgetragen ist die relative Transmission gegen die Geschwindigkeit. Der rosa Graph zeigt die Simulation des gesamten Spektrums. Komponente A (blau) ist der low-spin-Zustand und Komponente B (rot) der high-spin-Zustand. Ausserdem ist der prozentuale Anteil der Spinzustände in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt (l.s. = blau; h.s. = rosa).

Komponente A kann durch seine Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 1.25 \text{ mm s}^{-1}$ und eine Isomerieverschiebung von $\delta = 0.47 \text{ mm s}^{-1}$ eindeutig dem low-spin-Zustand eines Eisen(II)-Atoms zugeordnet werden und Komponente B zeigt mit $\Delta E_Q = 2.47 \text{ mm s}^{-1}$ und der Isomerieverschiebung von $\delta = 0.99 \text{ mm s}^{-1}$ die typischen Werte für einen Eisen(II)-high-spin-Zustand. Auch hier kann die Spincrossover-Temperatur $T_{1/2}$ mit 204 K bestimmt werden.

Der Komplex wird darüber hinaus mittels Reflektivitätsmessungen untersucht (siehe Abb. 2.34). Auch hier ist der thermische Spinübergang zwischen 250 und 150 K zu

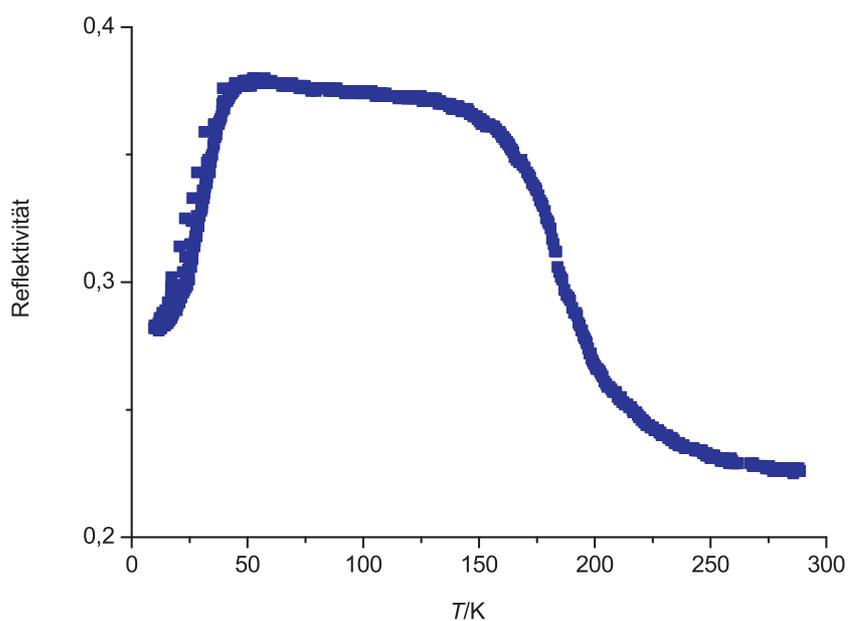


Abbildung 2.34: Reflektivitätsmessung von $\text{Fe}_22\text{a} \times 6$ 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist die totale Reflektivität gegen die Temperatur T .

sehen. Bei 40 K ist eine weitere Veränderung zu sehen, die auf einen lichtinduzierten Spinübergang hinweist.

2.2.2.5 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ Pyridin [86]

Der Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ Pyridin wird in Pyridin hergestellt. Mit Hilfe der Elementaranalyse zeigt sich, dass nicht nur die vier axial an die Eisenatome gebundenen Pyridinmoleküle, sondern noch ein zusätzliches Lösemittelmolekül in der Verbindung vorhanden ist. Aus der Mutterlösung, die im Tiefkühlschrank bei -20°C gelagert wird, fallen nach vier Wochen Kristalle aus, die röntgenstrukturanalytisch untersucht werden können. In diesen befinden sich sieben Pyridinmoleküle zusätzlich pro Molekül, welche in Abbildung 2.35 aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt sind.

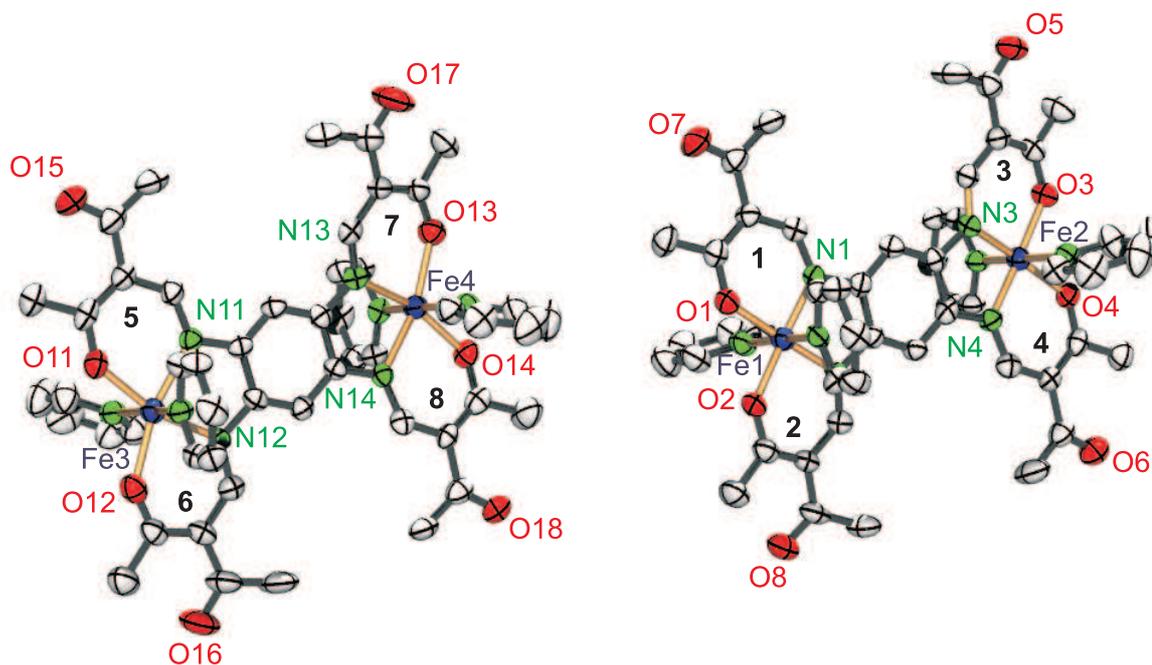


Abbildung 2.35: Ortep-Darstellung des zweikernigen Komplexes $\text{Fe}_2\text{b} \times 11$ Pyridin, gemessen bei 125 K. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ziffern 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 bezeichnen die verschiedenen Chelatsechsringe. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$\text{Fe}_2\text{b} \times 11$ Pyridin kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Elementarzelle, mit zwei Formeleinheiten in der asymmetrischen Einheit. Die Fe(II)-Zentralatome befinden sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie. Diese treten zwischen 0.0049 \AA und 0.0383 \AA aus der planaren N_2/O_2 -KoordinationsEbene des axialen Liganden heraus. Dieser nimmt in jedem Fall eine sattelförmige Konformation ein, da die Chelatsechsringe jeweils gleich orientiert, bezogen auf die Koordinationsebene, abgewinkelt sind (Fe1: **1** $6.53(9)^\circ$, **2** $11.12(13)^\circ$; Fe2: **3** $9.16(13)^\circ$, **4** $6.66(8)^\circ$; Fe3: **5** $4.58(11)^\circ$, **6** $5.50(10)^\circ$; Fe4: **7** $15.80(8)^\circ$, **8** $12.14(6)^\circ$). Die Ebenen der axialen Pyridinliganden sind an jedem Eisenzentrum unterschiedlich zueinander verdreht (Fe1: $85.38(18)^\circ$; Fe2: $82.50(17)^\circ$; Fe3: $58.61(16)^\circ$; Fe4: $79.63(17)^\circ$).

Anhand der typischen Bindungslängen und Winkel (siehe Tab. 2.4) erkennt man, dass sich die Eisen(II)-Atome in der einen Hälfte der Moleküle beide im high-spin-Zustand ($\angle \text{O-Fe-O} = 110.8^\circ$; 112.2°) und in der anderen Hälfte beide im low-spin-Zustand ($\angle \text{O-Fe-O} = 89.8^\circ$; 90.2°) befinden. Das ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass hier bei der Hälfte der Moleküle ein Spinübergang vom high-spin-Zustand in den low-spin-Zustand

Tabelle 2.4: Ausgewählte Bindungslängen und Winkel des Komplexes Fe₂2b×11 Pyridin bei 125 K

Bindungslängen in [Å] Winkel in [°]	Fe ₂ 2b×11 Pyridin			
Temperatur Metallzentrum	125 K			
	Fe1	Fe2	Fe3	Fe4
O	1.938(3)	1.949(3)	2.012(3)	2.034(3)
O	1.934(3)	1.948(3)	2.0369(3)	2.020(4)
N _{äq}	1.901(3)	1.896(3)	2.102(4)	2.102(3)
N _{äq}	1.899(3)	1.894(4)	2.087(4)	2.095(3)
N _{ax}	2.014(4)	2.007(4)	2.229(4)	2.286(4)
N _{ax}	1.996(4)	2.004(4)	2.282(4)	2.211(4)
∠ O-Fe-O	89.81(12)	90.17(12)	110.73(13)	112.2(2)
∠ N _{äq} -Fe-N _{äq}	84.79(14)	85.16(15)	79.19(13)	78.54(13)
∠ N _{ax} -Fe-N _{ax}	173.83(15)	174.39(7)	170.50(14)	169.92(7)
↑ Fe-N ₂ /O ₂ -Ebene	0.0122(17)	0.0093(17)	0.0049(17)	0.0383(17)

vorliegt. Untersucht man die Verbindung bei 200 K röntgenstrukturanalytisch, befinden sich nur zwei Formeleinheiten in der Zelle. Sie kristallisiert wieder in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Anhand der Bindungslängen und Winkel ist ersichtlich, dass sich die Moleküle im high-spin-Zustand befinden. Die Abwinkelungen der gleichorientierten Chelatsechsringe ist an beiden Eisen(II)-Zentren gleich (**1** 9.72(6)°, **2** 7.08(8)°). In Abb. 2.36 ist die Magnetmessung des Pulvers dargestellt. Aus ihr ist ersichtlich, dass die Anzahl der Lösemittelmoleküle in dieser Substanz entscheidende Auswirkungen auf die magnetischen Eigenschaften hat.

Der blaue Graph zeigt die magnetischen Eigenschaften von Fe₂2b×4 Pyridin. Bei Raumtemperatur hat die Substanz ein effektives magnetisches Moment von $7 \mu_B$, was dafür spricht, dass hier alle Moleküle im high-spin-Zustand vorliegen. Bei einer kritischen Temperatur von $T_{1/2} = 140$ K vollzieht sich ein teilweiser Spincrossover mit einer leichten Hysterese. Das effektive magnetische Moment liegt danach bei $5.7 \mu_B$, was zeigt, dass jetzt 67% der Moleküle im high-spin-Zustand vorliegen. Der rote Graph zeigt die Magnetmessung von Fe₂2b×5 Pyridin. Dieser zeigt ein konstantes magnetisches Moment von $5.5 \mu_B$, was typisch ist für ein $S_1 = 0, S_2 = 2$ System.

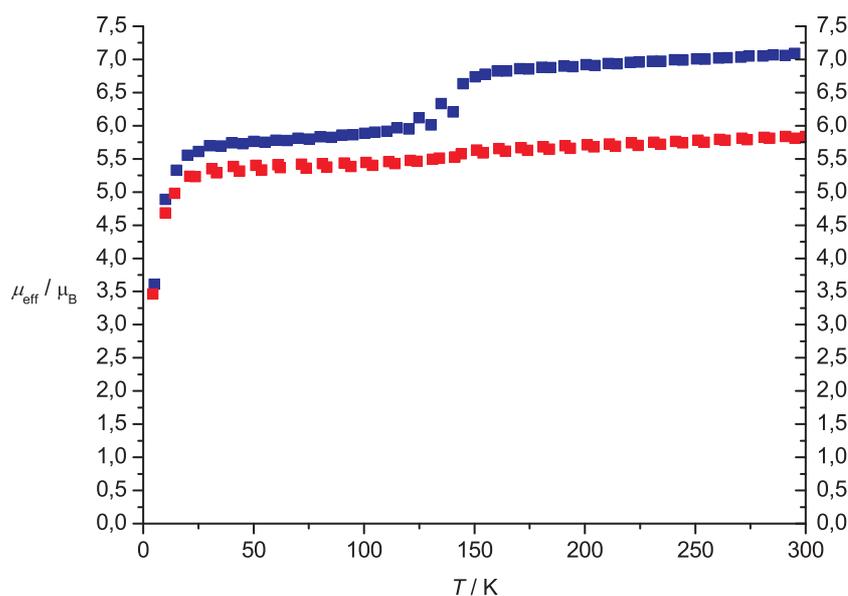


Abbildung 2.36: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ Pyridin (blau) und $\text{Fe}_22\text{b} \times 5$ Pyridin (rot). Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 2000 G und 5000 G.

2.2.2.6 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol

$\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol wird in 1-Methylimidazol hergestellt. Mittels Massenspektrometrie und Elementaranalyse gelingt es das Produkt als den gewünschten Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol zu identifizieren. Aus der Mutterlösung fallen nach einer Woche lagern im Tiefkühlschrank bei -20°C röntgenstrukturanalytisch verwertbare Kristalle aus. Die Kristalle können bei Raumtemperatur und bei 100 K vermessen werden, wobei die Qualität der Tieftemperaturmessung schlecht ist, was auf den stattfindenden Spincrossover zurückzuführen ist.

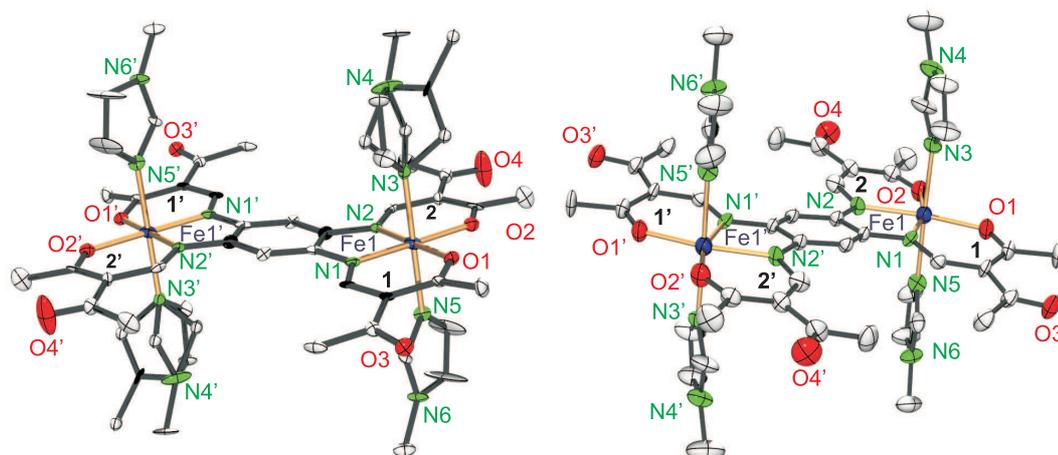


Abbildung 2.37: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}_2\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol. Links ist die Messung bei 100 K (low-spin-Zustand) abgebildet und rechts die Messung bei 300 K (high-spin-Zustand). Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Ziffern 1 und 2 bezeichnen die Chelatsechsringe 1 und 2. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°) der Raumtemperaturmessung: Fe1-O1 2.026(4), Fe1-O2 2.025(4), Fe1-N1_{äq} 2.101(4), Fe1-N2_{äq} 2.088(5), Fe1-N3_{ax} 2.190(6), Fe1-N5_{ax} 2.220(6); O1-Fe1-O2 110.42(18), N1-Fe1-N2 80.00(19), N3-Fe1-N5 177.4(2). Bei 100 K beträgt der O1-Fe1-O2-Winkel 89.3(2) Å. Die Bindungslängen und Winkel am Fe1' entsprechen genau denen am Fe1. Symmetrieschlüssel: $'-x + 1, -y, -z + 1$. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Es werden daher nur die Strukturdaten der Raumtemperaturmessung diskutiert. Gezeigt werden in Abb. 2.37 jedoch beide Messungen, da das wichtigste Indiz des Spin-crossovers, die Änderung des O-Fe-O-Winkels, sehr gut zu beobachten ist. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Fe(II)-Zentralatome sitzen in der planaren N_2/O_2 -Koordinations Ebene des äquatorialen Liganden. Dieser nimmt eine leicht sesselförmige Konformation ein, wobei die beiden Chelatsechsringe 1 und 2 entgegengesetzt orientiert gegenüber der planaren Koordinations Ebene abgeknickt sind (Ring 1: $8.4(3)^\circ$; Ring 2: $8.6(3)^\circ$). Gegenüber dieser ist der Phenylring um $5.3(2)^\circ$ abgewinkelt. Da das Inversionszentrum genau in der Mitte des Phenylringes vorliegt, ergibt sich für diesen Winkel, bezogen auf die Koordinations Ebene des Fe1', genau der gleiche Wert, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Dadurch bildet sich in dem zweikernigen Komplex eine leichte Stufe. Die 1-Methylimidazolmoleküle stehen parallel zueinander. Der O-Fe-O-Winkel, mit einer Größe von $110.42(18)^\circ$ bei Raumtemperatur, deutet auf einen Fe(II)-high-spin-Komplex hin. Bei 100 K beträgt dieser Winkel $89.3(2)^\circ$. Auch die Fe-N-Bindungslängen zeigen die typische Verkürzung um ca. 10%. Das sind eindeutige Beweise für einen temperatur-

abhängigen Spincrossover. Diesen bestätigt auch die SQUID-Magnetmessung.

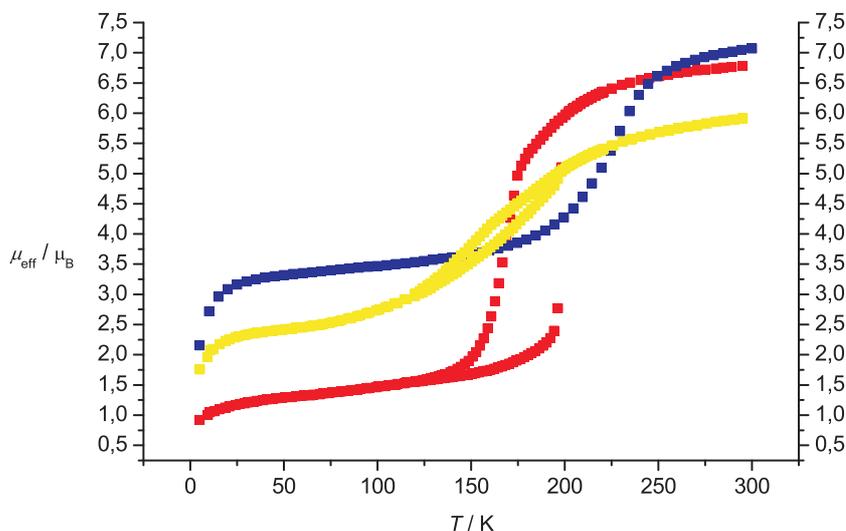


Abbildung 2.38: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T (roter Graph – Kristalle, blauer Graph – Pulver, gelber Graph – zerriebene Kristalle).

Anhand Abb. 2.38 erkennt man einen nahezu, vollständigen high- spin \Leftrightarrow low-spin Übergang der Kristalle mit einer 26 K breiten Hysterese (roter Graph). $T_{1/2\downarrow}$ beträgt 170 K und $T_{1/2\uparrow}$ 196 K. Die experimentellen Daten werden nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell nach *Schlichter* und *Drickamer* [77] angepasst um den Kooperativitätsfaktor C zu bestimmen. Die thermodynamischen Parameter betragen: $\Delta H = 10 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Gamma = 4500 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\delta S = 76 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Der Kooperativitätsfaktor C beträgt 2.05. Werden die Kristalle zerrieben, verschwindet die Hysterese fast vollständig (gelber Graph). Das erhaltene pulverförmige Produkt zeigt einen unvollständigen Spinübergang. Er findet bei einer kritischen Temperatur von $T_{1/2} = 230 \text{ K}$ statt. Der high-spin-Anteil beträgt nach dem Spincrossover noch 25%. Dieses Verhalten ist auf Packungseffekte im Kristall zurückzuführen, durch die liegen die magnetischen Domänen fest sortiert nebeneinander vor und es kann eine Hysterese entstehen. Beim Mörsern der Kristalle wird diese Ordnung zerstört und die Hysterese verschwindet somit fast vollständig. In der amorphen Substanz ist diese von vornherein nicht zu beobachten. Das Reflektivitätsspektrum bestätigt den thermischen Spinübergang zwischen Raumtemperatur und 150 K und zeigt außerdem eine zweite Veränderung bei 70 K, die auf einen photomagnetischen Effekt hinweist (siehe Abb. 2.39).

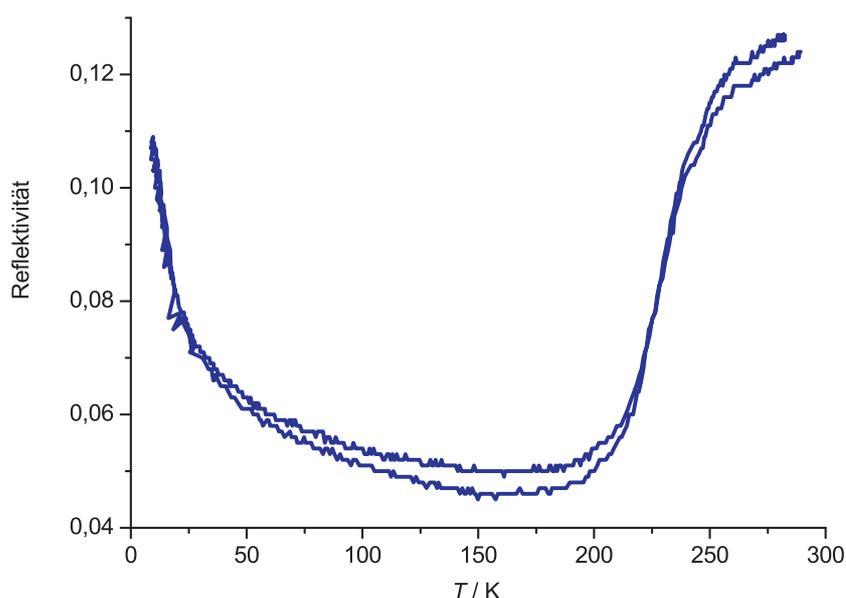


Abbildung 2.39: Reflektivitätsmessung von $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ 1-Methylimidazol. Aufgetragen ist die Reflektivität gegen die Temperatur T bei 650 nm. Gemessen von 295–5 K und von 5–295 K.

2.2.2.7 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ 4-DMAP

In Methanol wird Ligand L2b mit einem fünfundzwanzigfachen Überschuss an 4-Dimethylaminopyridin umgesetzt um $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ 4-DMAP herzustellen. Durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie wird das Produkt als der Komplex $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ 4-DMAP $\times 2$ MeOH identifiziert. Es liegen also noch zwei zusätzliche Methanolmoleküle vor. Von der Substanz können keine Kristalle erhalten werden. Sie wird mit dem SQUID-Magnetometer auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht (siehe Abb. 2.40)

Das magnetische Moment des Komplexes liegt bei Raumtemperatur bei ca. $7 \mu_{\text{B}}$, was nach der *spin-only*-Formel für eine Verbindung mit zwei Eisen(II)-high-spin-Zentren spricht ($S_1 = 2$ und $S_2 = 2$). Es fällt ab einer Temperatur von 275 K allmählich bis zu einem Plateau bei ca. 100 K mit einem magnetischen Moment von $4.5 \mu_{\text{B}}$ ab. Die kritische Temperatur $T_{1/2}$ beträgt 150 K. Es liegt ein unvollständiger Spin crossover vor. Bei 100 K liegen noch ca. 40 % der Moleküle im high-spin-Zustand vor. Der Spinübergang ist auch im Reflektivitätsspektrum zu erkennen, in welchem außerdem noch eine Veränderung bei 50 K zu sehen ist. Was für einen photomagnetischen Effekt spricht.

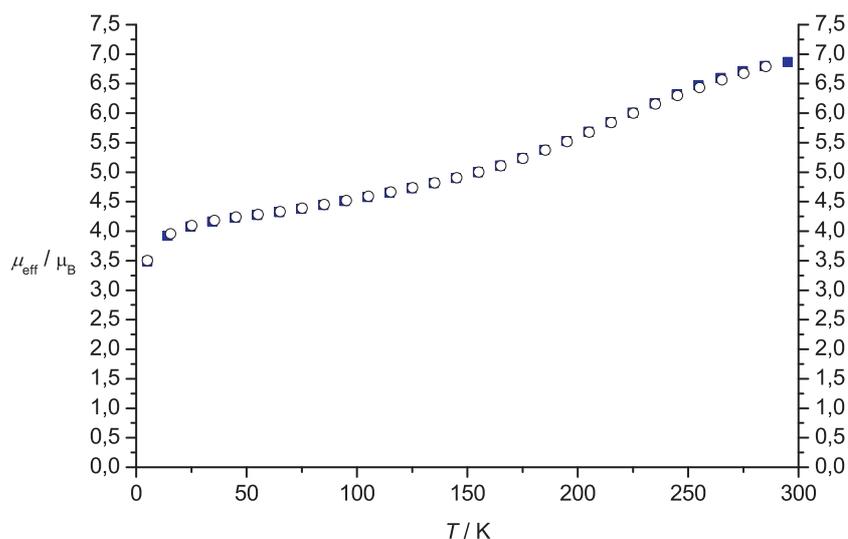


Abbildung 2.40: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_2\text{b} \times 4$ 4-Dimethylaminopyridin $\times 2$ MeOH. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 2000 G (\circ) und 5000 G (\blacksquare).

2.2.2.8 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_2\text{b} \times 5$ 4-Phenylpyridin

Ligand L2b wird in Methanol, mit einem dreißigfachen Überschuss von 4-Phenylpyridin umgesetzt, um $\text{Fe}_2\text{b} \times 4$ 4-Phenylpyridin herzustellen. Die Elementaranalyse ergibt, dass in dem Produkt ein zusätzliches 4-Phenylpyridinmolekül enthalten ist. Von dem Komplex können keine Kristalle erhalten werden. Es wird eine Suszeptibilitätsmessung mit dem SQUID-Magnetometer durchgeführt (siehe Abb. 2.41).

$\text{Fe}_2\text{b} \times 5$ 4-Phenylpyridin zeigt einen graduellen, unvollständigen high-spin \Leftrightarrow low-spin Übergang, bei dem ca. 75% der Moleküle in den low-spin-Zustand übergehen. Die kritische Temperatur $T_{1/2}$ liegt bei 138 K. Die experimentellen Daten werden nach dem *Non-Regular-Solution-Modell* nach *Schlichter* und *Drickamer* [77] angepasst um den Kooperativitätsfaktor C zu bestimmen (siehe Abb. 2.42). Die thermodynamischen Parameter betragen: $\Delta H = 7 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Gamma = 100 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\delta S = 51 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Der Kooperativitätsfaktor C beträgt 0.05. Die in Abb. 2.43 gezeigte Reflektivitätsmessung von diesem Komplex bestätigt den thermischen Spinübergang und lässt auf ein lichtinduziertes Spincrossoverphänomen bei ca. 50 K schließen.

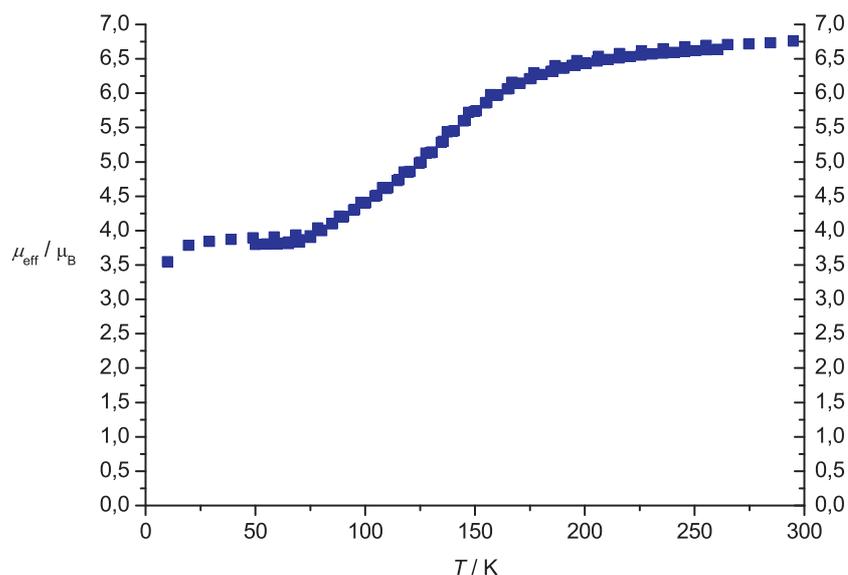


Abbildung 2.41: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{b} \times 5$ 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G.

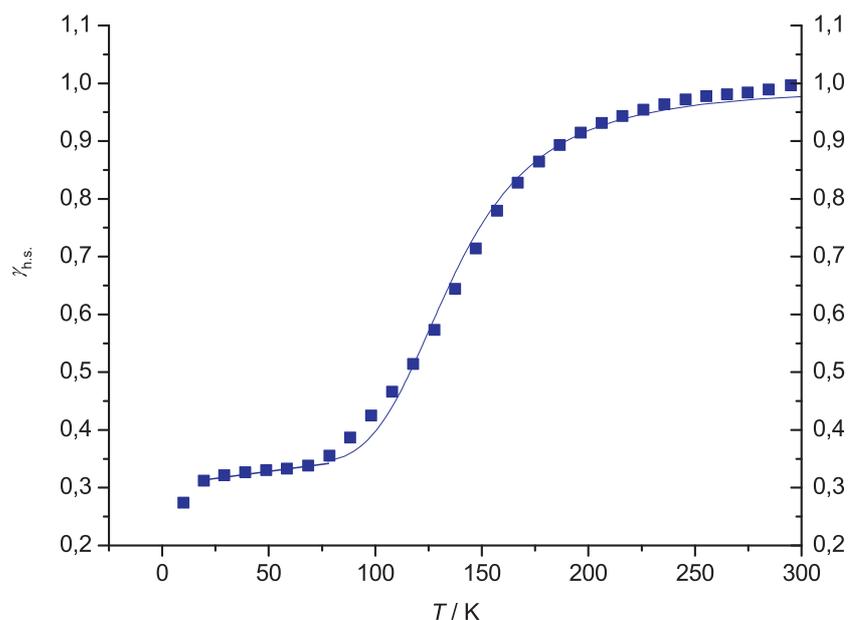


Abbildung 2.42: Prozentualer high-spin-Anteil $\gamma_{\text{h.s.}}$ in Abhängigkeit der Temperatur von $\text{Fe}_22\text{b} \times 5$ 4-Phenylpyridin. Die durchgezogene Linie ist berechnet nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell, mit denen im Text angegebenen Parametern.

2.2.2.9 Der zweikernige Komplex $\text{Fe}_22\text{c} \times 4$ 4-Phenylpyridin

Der Komplex $\text{Fe}_22\text{c} \times 4$ 4-Phenylpyridin wird in Methanol mit einem dreißigfachen Überschuss an 4-Phenylpyridin hergestellt. Mit Hilfe der Elementaranalyse und der Massenspektrometrie wird er eindeutig als die gewünschte Verbindung identifiziert. Es gelingt

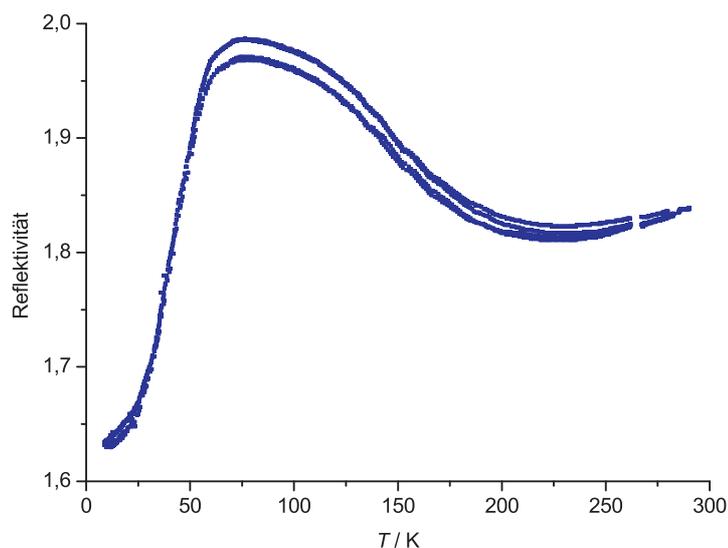


Abbildung 2.43: Reflektivitätsmessung von $\text{Fe}_2\text{2b} \times 5$ 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist die Reflektivität gegen die Temperatur T bei 880 nm.

nicht, Kristalle zu züchten. Die magnetischen Eigenschaften des Komplexes werden mittels SQUID-Magnetometer untersucht (siehe Abb. 2.44).

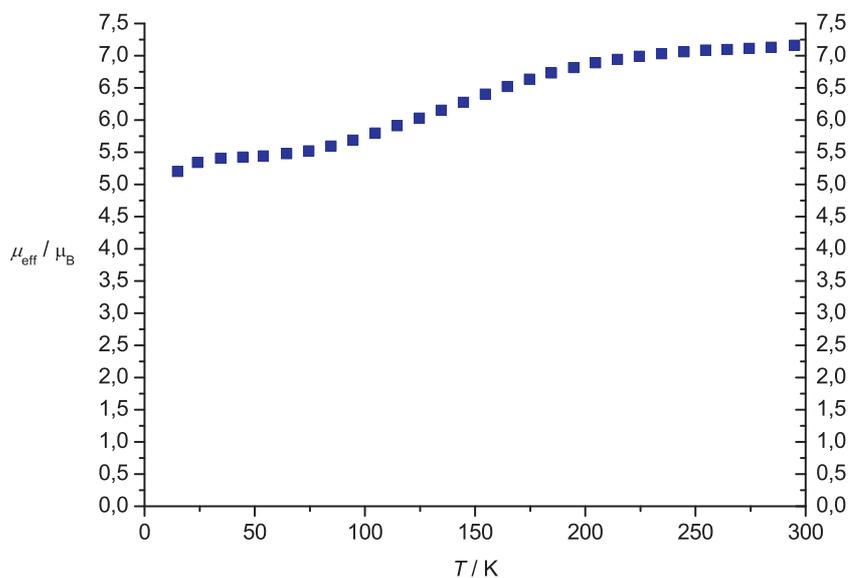


Abbildung 2.44: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_2\text{2c} \times 4$ 4-Phenylpyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 100 G.

Die Substanz zeigt bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von $7.15 \mu_{\text{B}}$, was etwas höher ist als der theoretische Wert von $6.92 \mu_{\text{B}}$ für zwei $S=2$ Zentren. Ab ca. 200 K sinkt das magnetische Moment langsam ab, bis es bei 75 K konstant bei $5.5 \mu_{\text{B}}$ bleibt. $T_{1/2}$ beträgt 135 K. Unterhalb 75 K beträgt der high-spin-Anteil noch 55%. Der

thermische Spincrossover ist auch in der Reflektivitätsmessung zu sehen. Diese zeigt noch eine zweite Veränderung bei 50 K, welche auf einen lichtinduzierten Spincrossover hinweist.

2.2.2.10 Der Zweikernige Komplex $\text{Fe}_2\text{2d} \times 4$ Pyridin [86]

$\text{Fe}_2\text{2d} \times 4$ Pyridin wird in Pyridin hergetellt. Elementaranalyse und Massenspektrometrie zeigen, dass die gewünschte Verbindung entstanden ist. In Abbildung 2.45 ist die mit dem SQUID-Magnetometer aufgenommene Suszeptibilitätsmessung gezeigt.

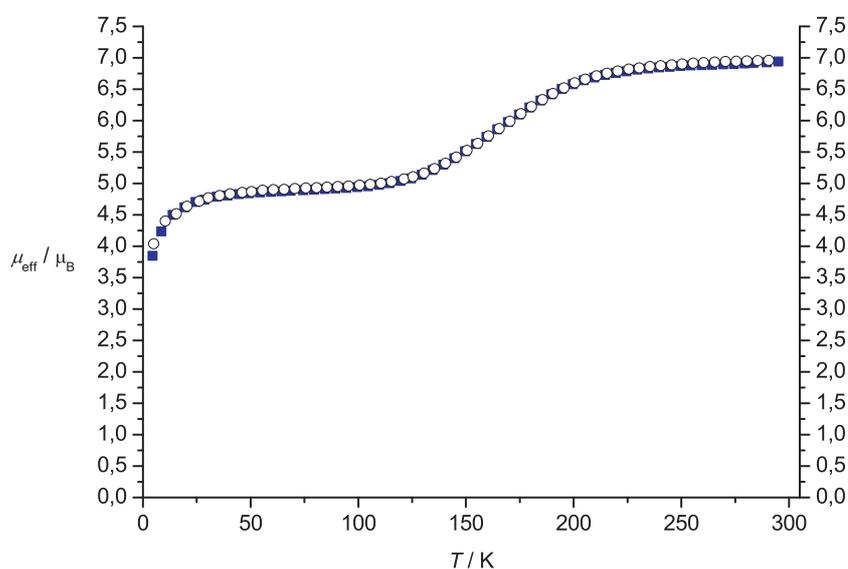


Abbildung 2.45: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_2\text{2d} \times 4$ Pyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 2000 G (\circ) und 5000 G (\blacksquare).

Bei $\text{Fe}_2\text{2d} \times 4$ Pyridin nimmt das magnetische Moment von 225 K bis 100 K, wo es auf einem zweiten Plateau bei $4,9 \mu_{\text{B}}$ verbleibt, langsam ab. Das spricht dafür, dass hier wieder ein Spinübergang von einem $S_1 = 2$ und $S_2 = 2$ System in ein $S_1 = 0$ und $S_2 = 2$ System vorliegt. Die Übergangstemperatur $T_{1/2}$ beträgt 175 K. Der Kooperativitätsfaktor beträgt 0,38.

Im Laufe dieser Arbeit werden weiterhin die Eisen(II)-Komplexe des Liganden 2a mit den axialen Liganden 3,5-Lutidin, 4-Dimethylaminopyridin und Methanol, des Liganden 2b mit den axialen Liganden 3,5-Lutidin, Methanol und 4-Cyanopyridin, des Liganden 2c mit den axialen Liganden 3,5-Lutidin, 4-Dimethylaminopyridin, Pyridin und Methanol und des Liganden 2d mit den axialen Liganden 3,5-Lutidin, 4-Dimethylaminopyridin, 4-Phenylpyridin und 4-Cyanopyridin hergestellt. Sie zeigen alle keine Spincrossover-

Phänomene. Eine tabellarische Übersicht über alle hergestellten, zweikernige Eisen(II)-Komplexe und ihre Eigenschaften befindet sich in Absatz 3.3.

2.3 Dreikernige Komplexverbindungen

2.3.1 Der zwölzfähige Ligand **L 3 c**

2.3.1.1 Die Ligandvorstufe **L 1 'c**

Die Synthese des Liganden **L 1 'c** erfolgt analog zu der in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Synthese der Liganden **L 1 a-d**. Der einzige Unterschied besteht darin, dass hier ein stöchiometrisches Verhältnis von 1.1 : 1 (*o*-Phenylendiamin : Ethoxymethylen-Derivat) und nicht von 1 : 2, wie in 2.1.1 beschrieben, einzuhalten ist. [74, 87]

Das Ziel, aus 1,3,5-Triacetylphloroglucin [88, 89] und Ligand **L 1 'c** einen zwölzfähigen Liganden der in Abb. 2.46 gezeigten Form herzustellen, kann jedoch trotz vielfältiger Variation dieser Kondensationsreaktion nicht erreicht werden. Es werden hier Reaktionszeit, Lösemittel und pH-Wert der Reaktionslösung mehrfach verändert. Auch unterschiedliche Säuren werden als Katalysator zugegeben. Ebenso der Einsatz von Acetylchlorid [90] oder Methyllithium bringt nicht den gewünschten Erfolg, ein dreifach acetyliertes Phloroglucin zu erhalten. Es wird stets nur ein einfach acetyliertes Phloroglucin erhalten. Auf Grund dessen wird dieser Weg zur Synthese eines zwölzfähigen Liganden verworfen und anstatt 1,3,5-Triacetylphloroglucin 1,3,5-Triformylphloroglucin als Grundkörper für den gewünschten Liganden verwendet.

2.3.1.2 Die Ligandvorstufe **1,3,5-Triformylphloroglucin**

Ein Baustein für den zwölzfähigen Liganden **L 3 c** ist der Aldehydgrundkörper 1,3,5-Triformylphloroglucin. Dieser wird im Sauren mittels der Duff-Reaktion, einer Formylierung von Aromaten mit Hexamethylentetraamin (HMTA), dargestellt. [91] So entsteht in einer einstufigen Synthese aus Hexamethylentetraamin und Phloroglucin in Trifluoressigsäure der Aromat 1,3,5-Triformylphloroglucin, mit drei Aldehyd- und drei Hydroxygruppen.

Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von *Lodeiro et al.* [83] Die Ausbeuten dieser Synthese liegen bei (13 - 21 %, Literatur: 14 %). Da im ¹H-NMR-Spektrum des

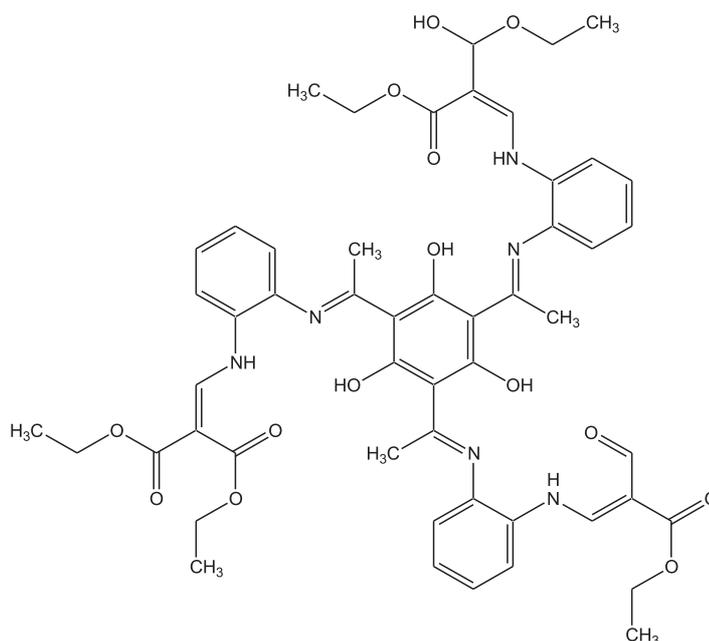


Abbildung 2.46: Ursprüngliche Form des Liganden L3c.

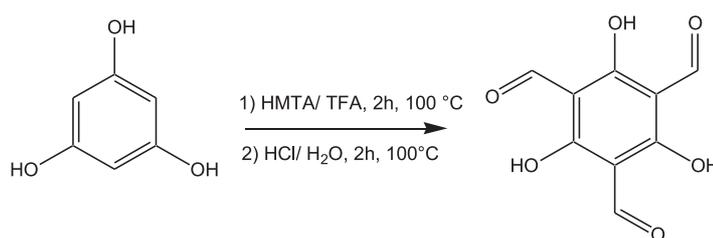


Abbildung 2.47: Synthese von 1,3,5-Triformylphloroglucin

1,3,5-Triformylphloroglucin außer den charakteristischen Peaks bei $\delta = 10.15$ und 14.11 ppm noch deutliche Verunreinigungen bei $\delta = 1.24$ und 1.72 ppm gefunden werden und auch in der Elementaranalyse deutliche Abweichungen zu beobachten sind, wird die Synthesevorschrift etwas variiert (siehe Absatz 5.4.2). Das auf diese Weise gewonnene leicht hellrote Produkt enthält nun im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur noch die erwarteten Peaks. Die Produktausbeuten blieben auch bei diesem veränderten Syntheseweg bei geringen 8–19 %. Der zweite Baustein für die Synthese des Liganden L3c ist der Liganden L1'c, der wie in Abschnitt 2.3.1.1 beschrieben hergestellt wird.

2.3.1.3 Synthese des Liganden L 3 c

Der Ligand **L 3 c** wird nach einer abgewandten Synthese von *Chong et al.* für Tris(*N*-salicylidenanilin)-Derivate hergestellt [92], wobei anstatt Ethanol als Lösemittel Methanol verwendet wird. [93] Außerdem wird die Reaktion erst bei Raumtemperatur über Nacht gerührt und dann für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. [94]

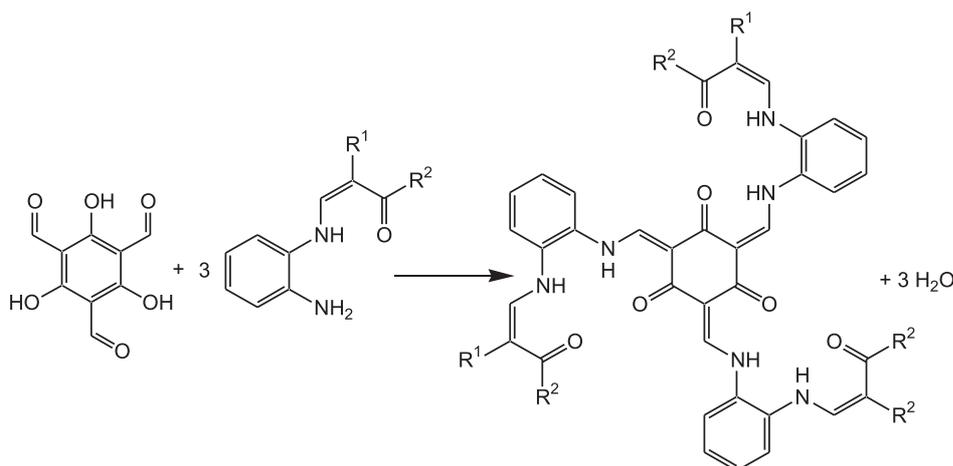


Abbildung 2.48: Synthese des zwölfzähligen Liganden.

Aus Methanol wird L3c mit einem sechsfachen Überschuss an L1'c, bezogen auf 1,3,5-Triformylphloroglucin, synthetisiert. Die Ausbeuten liegen dabei im Bereich von 50-60%. Bei der elementaranalytischen Untersuchung liegen die Werte der H- und N-Gehalte im Bereich der Messtoleranz. Die Kohlenstoffwerte zeigen jedoch stets Differenzen von 1.5–3%. Dieses Phänomen stellen auch schon *Chong et al.* bei der Synthese der ähnlichen Tris(*N*-salicylidenanilin)-Derivate fest [92] und führen sie, mit einem Verweis auf *Dai et al.* [95], auf die schlechten Verbrennungseigenschaften des Produktes zurück. Das Problem kann behoben werden, indem bei der elementaranalytischen Untersuchung die Produkte bei höheren Temperaturen verbrannt werden. Nun liegen auch die Kohlenstoffwerte innerhalb der Messtoleranz von weniger als 0.3 % (L3c; Berechnet: C: 61.81 %; H: 5.49 %; N: 8.48 %. Gefunden: C: 61.75 %; H: 5.66 %; N: 8.47 %).

Im Massenspektrum (FAB⁺) ist bei $m/z = 991.6$ der Molekülpeak (M) zu sehen. Bei $m/z = 946.6$ befindet sich das Signal für $[M-OCH_2CH_3]^+$. Analog dazu findet man den Peak für das Fragment $[OCH_2CH_3]^+$ bei $m/z = 45$. Da kein Peak bei $m/z = 730.5$, für die Umsetzung mit nur zwei Äquivalenten L1'c, zu sehen ist, kann eine nur zweifache Umsetzung des 1,3,5-Triformylphloroglucins ausgeschlossen werden.

Im IR-Spektrum finden sich Signale der C=O-Schwingung der Estergruppen bei

$\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu = 1688 \text{ cm}^{-1}$. Bei $\nu = 1649 \text{ cm}^{-1}$ liegt das Signal der Carbonylgruppe. Auf Grund der Ähnlichkeit vieler Schwingungen und der Unterschiedlichkeit ihrer Banden je nach Substitution, ist hier eine genaue Zuordnung nicht möglich und es lässt sich, mittels der IR-Spektroskopie, keine genaue Aussage über die vollständige Umsetzung des 1,3,5-Triformylphloroglucins mit L1'c treffen.

Das in CDCl_3 aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ Spektrum weist keine aromatischen Wasserstoffsignale des Liganden L1'c im Bereich von $\delta = 6.80\text{--}7.22 \text{ ppm}$, also vor dem CDCl_3 -Signal bei $\delta = 7.25 \text{ ppm}$, auf. Dies ist ein sicheres Zeichen dafür, dass sich im Produkt kein überschüssiges Edukt L1'c mehr befindet. Die charakteristischen aromatischen Wasserstoffsignale des Produktes finden sich bei $\delta = 7.32 \text{ ppm}$ und $\delta = 7.45 \text{ ppm}$. Die Signale bei $\delta = 8.36 \text{ ppm}$ und $\delta = 9.03 \text{ ppm}$ gehören zu den vinyllischen H-Atomen. Bei $\delta = 11.08 \text{ ppm}$ und zwischen $\delta = 13.48\text{--}14.23 \text{ ppm}$ finden sich die NH-Wasserstoffatome. Da es mehrere Stereoisomere des Komplexes gibt und sich somit die Signale dieser überlagern, erscheinen diese Signale als Multipletts (siehe Abb. 2.49).

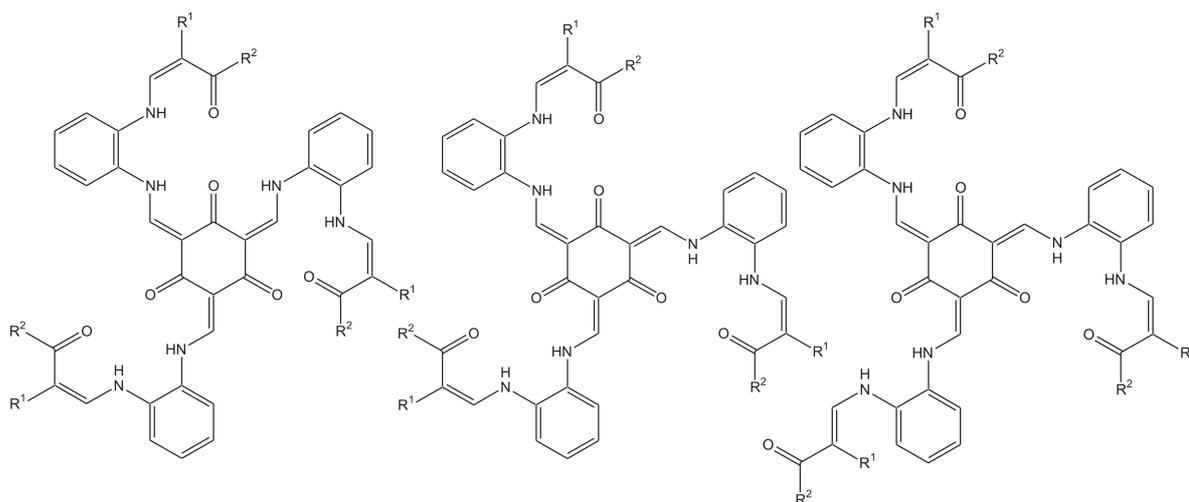


Abbildung 2.49: Drei mögliche Stereoisomere des Liganden L3c.

Eine freie OH- bzw. Aldehydgruppe würde ein Signal bei $\delta = 16.0 \text{ ppm}$ und ein Signal bei $\delta = 9.8 \text{ ppm}$ verursachen. Da dies nicht der Fall ist, kann von einer vollständigen Umsetzung des 1,3,5-Triformylphloroglucins ausgegangen werden. Um nun, wie in Abb. 2.50 dargestellt, noch die Frage, ob der Ligand in der Gesamt-Enol-Imin-Form oder in der Gesamt-Keto-Enamin-Form vorliegt, zu klären, werden $^{13}\text{C-NMR}$ - und $^1\text{H-}^1\text{H-COSY-NMR}$ -Spektren gemessen.

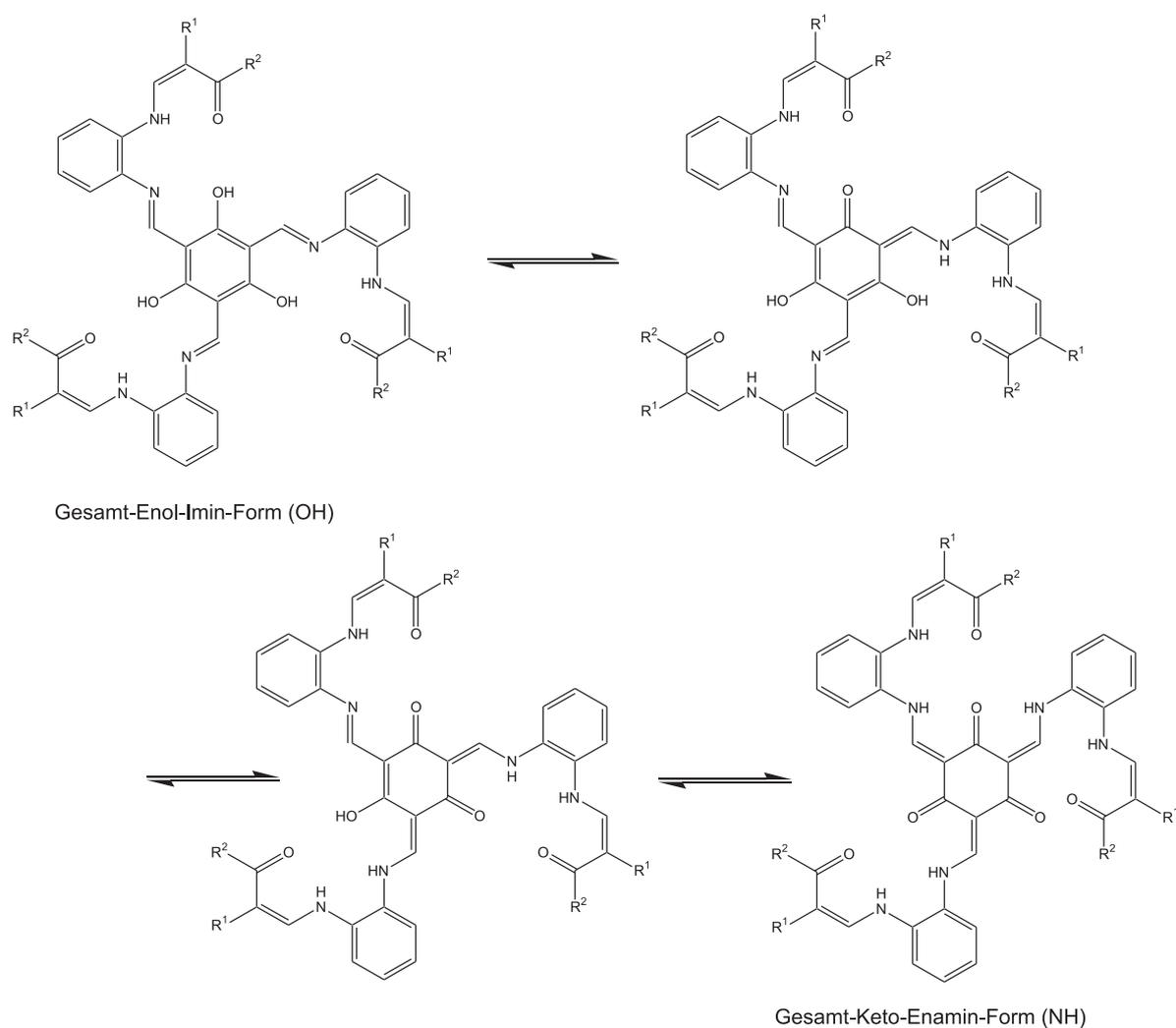


Abbildung 2.50: Tautomere des Liganden L3c.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann das charakteristische Signal für eine Ketogruppe bei $\delta = 184.3$ ppm und der für die neu gebildete C-N-Bindung bei $\delta = 168.2$ ppm gefunden werden. Würde die Gesamt-Enol-Imin-Form der Verbindung vorliegen, müsste ein Peak für die -C-OH Gruppe bei einer Verschiebung von $\delta = 161.4$ ppm zu sehen sein. Da dies nicht der Fall ist, kann man davon ausgehen, dass das Produkt in der Gesamt-Keto-Enamin-Form vorliegt. Auch kann mittels des ^{13}C -NMR-Spektrums gezeigt werden, dass das 1,3,5-Triformylphloroglucin dreifach mit dem Liganden L1'c umgesetzt ist. Wäre das nicht so, müssten bei $\delta \approx 161$ ppm die Signale der OH-Gruppe und bei $\delta \approx 196$ ppm die der Aldehydgruppe zu sehen sein, was nicht der Fall ist.

Aus dem ^1H - ^1H -COSY-Spektrum (siehe Abb. 2.51) geht hervor, dass die Wasserstoffatome der CH_3 -Gruppe bei $\delta = 1.31$ ppm mit den Wasserstoffatomen der CH_2 -Gruppe

bei $\delta = 4.18\text{--}4.37$ ppm koppeln ($J = 7.16$ Hz).

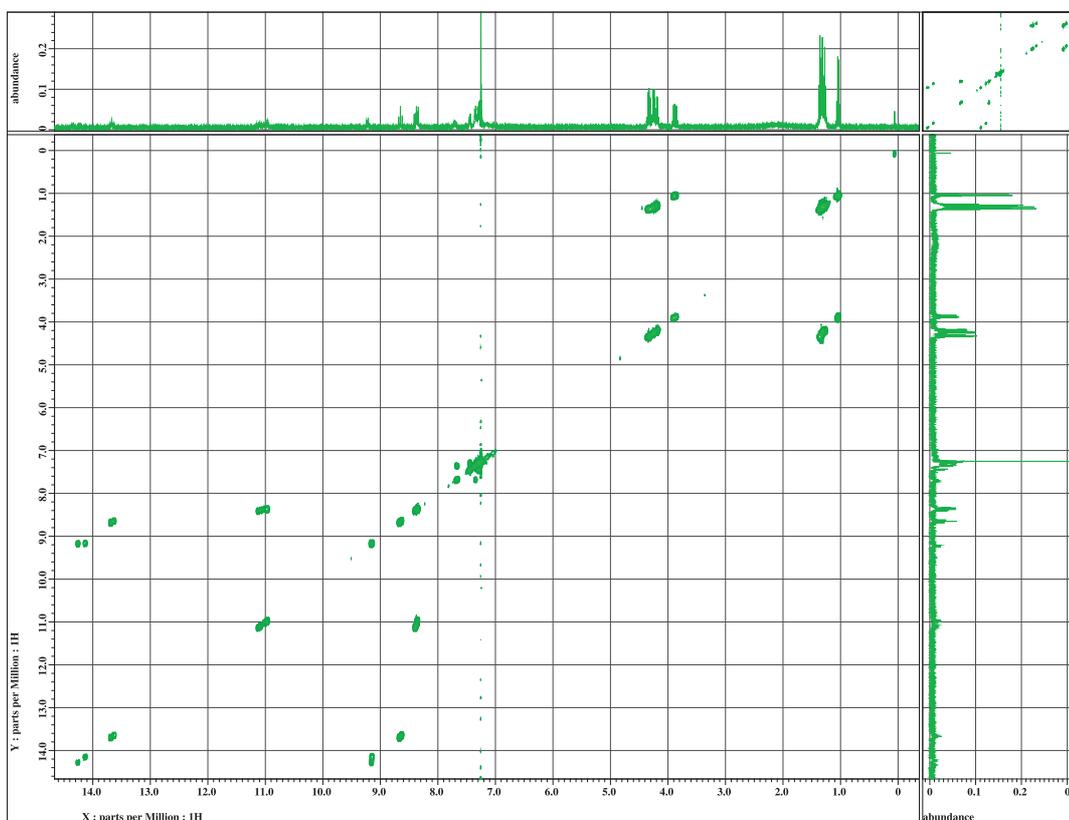


Abbildung 2.51: $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von L3c (in CDCl_3).

In der, im Bereich von 8–14.5 ppm, vergrößerten Abbildung des $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ -COSY-Spektrums (Abb. 2.52) sind die Kopplungen der Wasserstoffatome der NH-Gruppen mit denen der CH-Gruppen zu erkennen.

Die Multipletts der, durch die Reaktion des Aldehydrestes des 1,3,5-Triformylphloroglucins mit der NH_2 -Gruppe des Liganden **L 1'c**, neu gebildeten NH-Gruppe bei $\delta = 14.28$ ppm koppeln mit dem Duplett der vinyllischen Wasserstoffatome bei $\delta = 9.08$ ppm. Auch die Kopplung, der auf Grund der verschiedenen Stereoisomeren entstehenden Signale, zwischen dem Multiplett der NH-Gruppe bei $\delta = 13.48$ ppm und dem Multiplett von NCH bei $\delta = 8.64$ ppm ist zu erkennen. Die Kopplungskonstanten zwischen der NH- und der NCH-Gruppe stimmen mit $^3J = 12.51$ Hz überein und liegen im erwarteten Bereich für vicinale $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ -Kopplungen von $^3J = 0\text{--}20$ Hz. [96] Die Signale der vom Liganden **L 1'c** bereits bestehenden NH-Gruppe erscheinen bei $\delta = 11.08$ ppm als Multiplett und koppeln mit den vinyllischen Wasserstoffatomen bei $\delta = 8.36$ ppm. Die beiden zuletzt erwähnten Kopplungen weisen darauf hin, dass der Ligand L3c nicht in

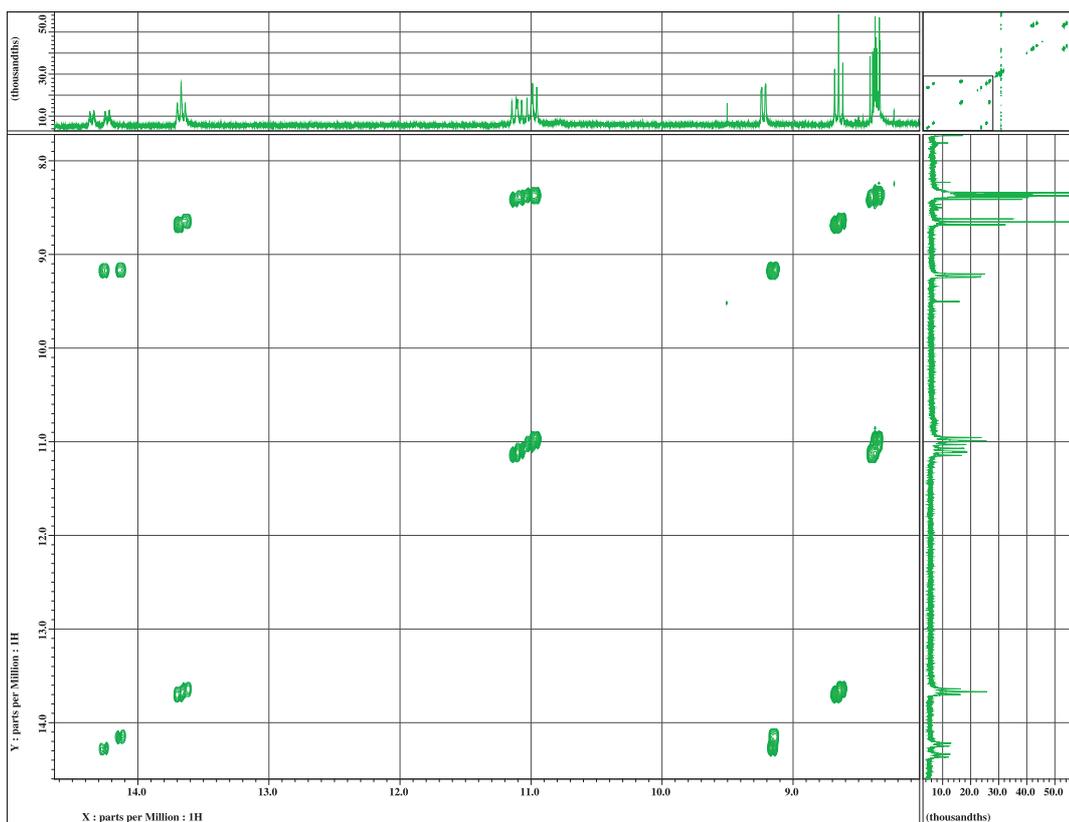


Abbildung 2.52: ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von L3c (in CDCl_3) im Bereich von 8.0–14.5 ppm

der Gesamt-Enol-Imin-Form vorliegt. Auf Grund der durchgeführten Analytik, wie ^1H -, ^{13}C -, und ^1H - ^1H -COSY-Spektroskopie kann, trotz mangelnder Röntgenstrukturanalyse, davon ausgegangen werden, dass der Komplex vollständig umgesetzt in der Gesamt-Keto-Enamin-Form vorliegt. Es ist im Laufe dieser Arbeit nicht gelungen die Liganden L3a, L3c und L3d sauber zu synthetisieren.

2.3.2 Dreikernige Eisen(II)-Komplexe

Alle Komplexe werden nach der in Abb. 2.53 dargestellten Reaktion hergestellt.

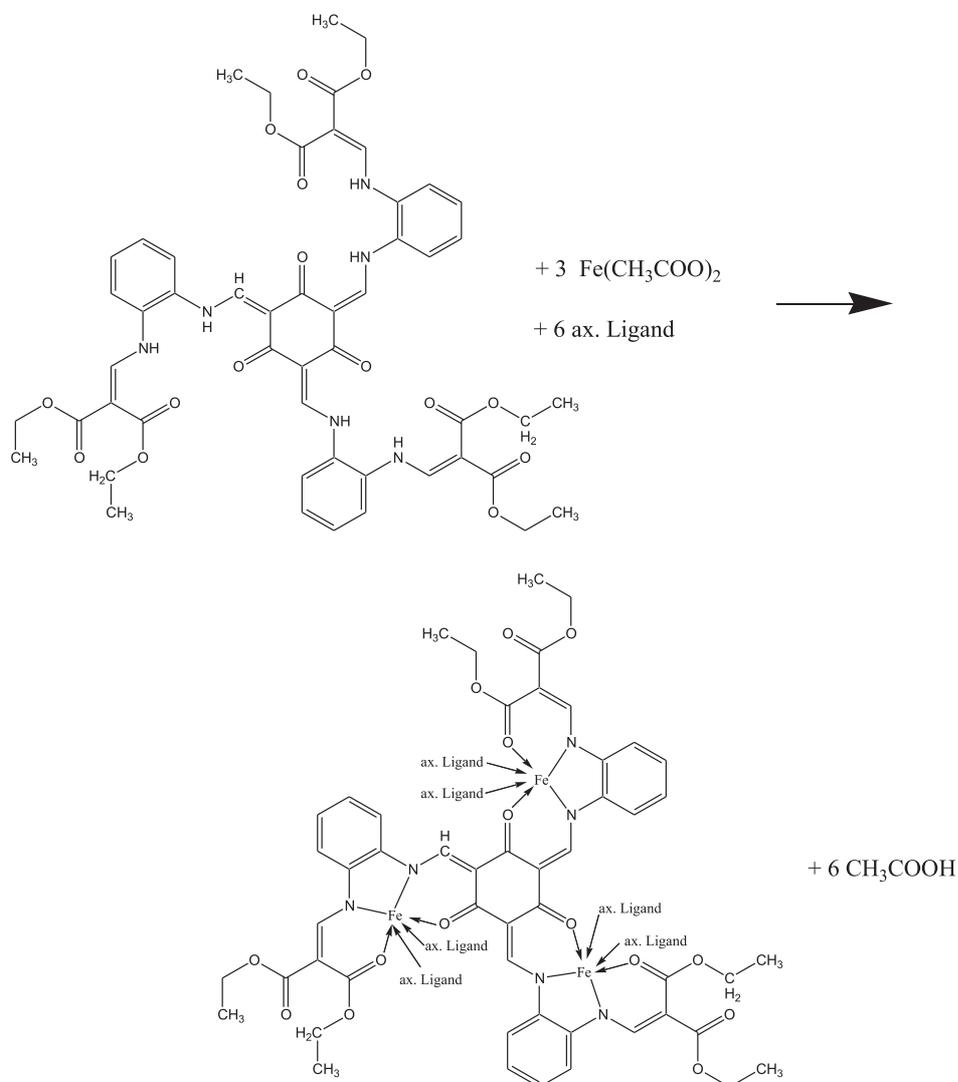


Abbildung 2.53: Reaktionsweg der dreikernigen Komplexe

2.3.2.1 Der dreikernige Komplex $\text{Fe}_3\text{3c}\times 6$ Pyridin

$\text{Fe}_3\text{3c}\times 6$ Pyridin wird in Pyridin hergestellt und mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert. Die Analytik bestätigt, dass der gewünschte Komplex entstanden ist. Seine magnetischen Eigenschaften wurden mit Hilfe des SQUID-Magnetometers untersucht (siehe Abb. 2.54).

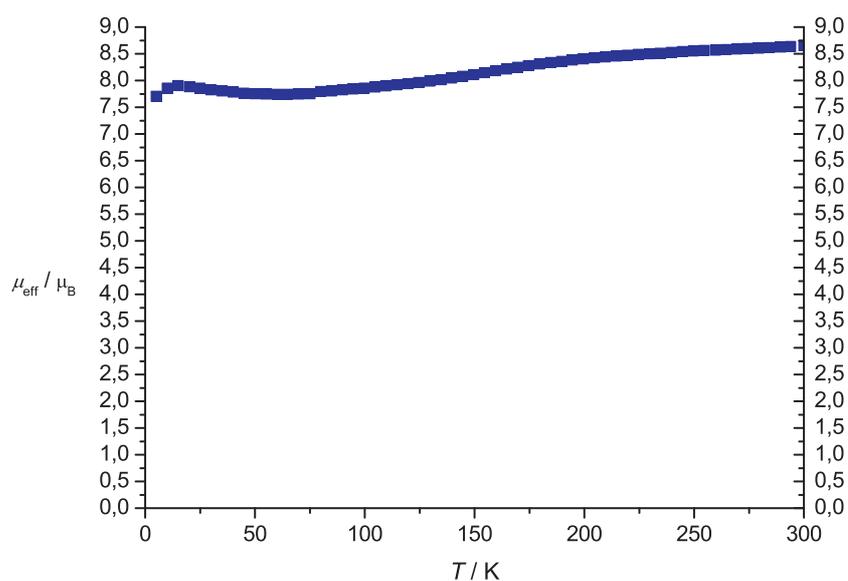


Abbildung 2.54: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_33\text{c} \times 6$ Pyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G.

Bei 300 K besitzt die Verbindung ein effektives magnetisches Moment von $8.7 \mu_{\text{B}}$. Der theoretische Wert, berechnet nach der *spin-only*-Formel, beträgt für drei Eisen(II)-high-spin-Zentren $8.50 \mu_{\text{B}}$. Es handelt sich hier also um einen high-spin-Komplex. Bei 10 K beträgt das magnetische Moment noch $8.0 \mu_{\text{B}}$. Das leichte Abfallen des magnetischen Moments könnte auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

2.3.2.2 Der dreikernige Komplex $\text{Fe}_33\text{c} \times 6$ 4-DMAP

$\text{Fe}_33\text{c} \times 6$ 4-DMAP wird in Methanol mit einem zwanzigfachen Überschuss von 4-Dimethylaminopyridin hergestellt. Mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie kann das Produkt eindeutig als der gewünschte Komplex identifiziert werden. Es wurde eine magnetische Suszeptibilitätsmessung mit dem SQUID-Magnetometer durchgeführt (siehe Abb. 2.55).

Hier liegt bei Raumtemperatur ein dreikerniger Komplex mit drei Eisen(II)-high-spin-Zentren vor. Das magnetische Moment sinkt bei Temperaturniedrigung langsam von $8.50 \mu_{\text{B}}$ auf $7.50 \mu_{\text{B}}$, was dafür spricht, dass ein geringer Teil der Verbindung in den low-spin-Zustand übergeht, oder der Komplex teilweise oxidiert ist. $T_{1/2}$ beträgt 155 K.

Das allmähliche Abfallen des effektiven magnetischen Momentes der beiden Komplexe könnte auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Die Kopplungskonstante J kann jedoch nicht bestimmt werden, da die Graphen nicht vernünftig

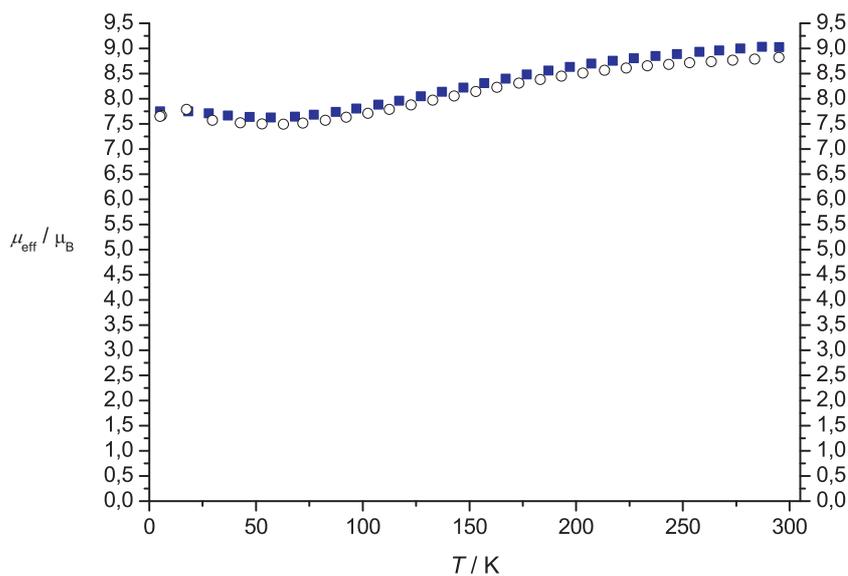


Abbildung 2.55: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_3\text{3c} \times 6$ 4-DMAP. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 2000 G (\circ) und 5000 G (\blacksquare).

gefittet werden können. Das ist ein Indiz dafür, dass es sich hier nicht um antiferromagnetische Wechselwirkungen handelt. Diesen Verdacht bestätigen auch die *Mössbauer*-Untersuchungen, da hier Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen gefunden werden, die weder einem Fe(II)-high-spin-Komplex noch einem Fe(II)-low-spin-Komplex zugeordnet werden können. Das legt die Vermutung nahe, dass die Komplexe hier teilweise in ihrer μ -oxo-Form vorliegen und so die eigenartigen Suszeptilitätsdaten zu Stande kommen.

2.4 Polymere Komplexverbindungen

2.4.1 Die Liganden

Die polymeren Komplexe beruhen ebenfalls auf den schon beschriebenen Liganden L1a–d (siehe Absatz 2.1.1) und L2a–d (siehe Absatz 2.2.1). Hier wurden lediglich andere, in Abb. 2.56 abgebildete, axiale Liganden verwendet, die die Fähigkeit besitzen, jeweils zwei Metallzentren zu koordinieren und so polymere Ketten ausbilden können.

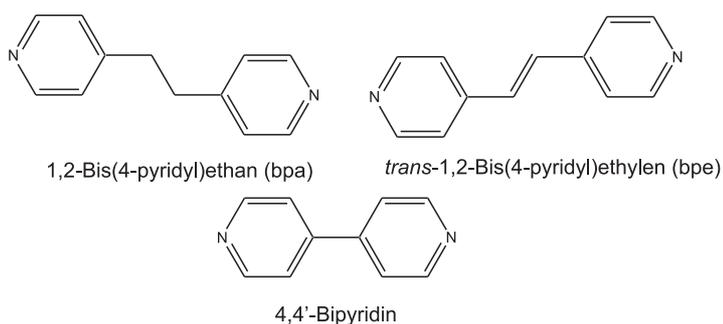


Abbildung 2.56: Axiale Liganden der Koordinationspolymere.

2.4.2 Polymere Eisen(II)-Komplexe

Die Komplexe werden allesamt nach der in Abb. 2.57 dargestellten Reaktion hergestellt.

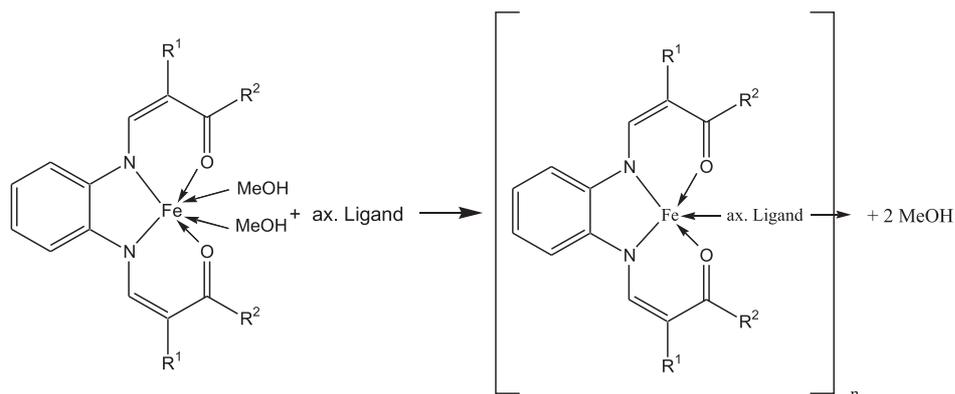


Abbildung 2.57: Syntheseweg der polymeren Komplexe.

2.4.2.1 Der polymere Komplex $\text{Fe1a} \times 4,4'$ -Bipyridin

$\text{Fe1a} \times 4,4'$ -Bipyridin wird in Methanol aus $\text{Fe1a} \times 2$ Methanol mit einem dreißigfachen Überschuss an $4,4'$ -Bipyridin hergestellt. Der Komplex kann durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert werden. Kristalle können nicht erhalten werden.

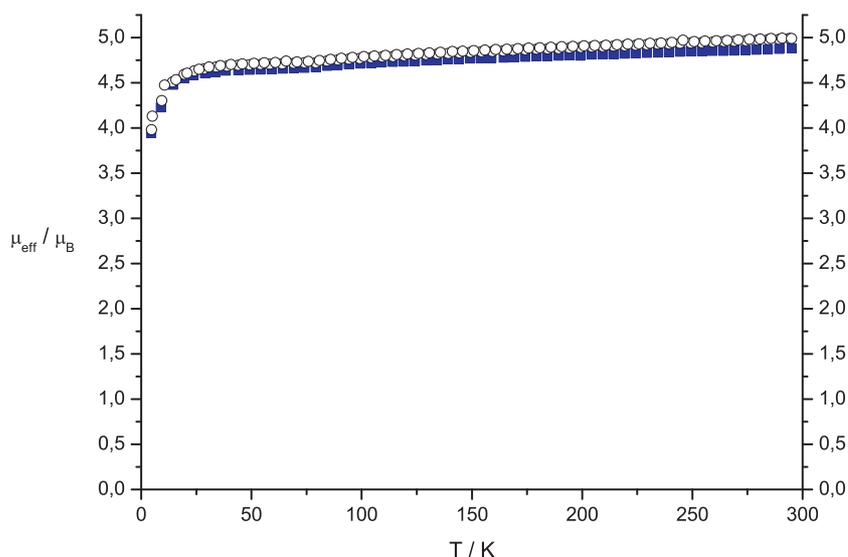


Abbildung 2.58: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1a} \times 4,4'$ -Bipyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G (○) und 500 G (■).

Abb. 2.58 zeigt, dass hier kein Spincrossover vorliegt. Der Komplex liegt über den gesamten Temperaturbereich im high-spin-Zustand vor.

2.4.2.2 Der polymere Komplex $\text{Fe1a} \times \text{bpa}$

Der Komplex $\text{Fe1a} \times \text{bpa}$ wird in Methanol aus $\text{Fe1a} \times 2$ Methanol mit einem zehnfachen Überschuss an 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan hergestellt. Mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie kann festgestellt werden, dass der gewünschte Komplex vorliegt. Mittels eines Kristallisationsansatzes im Zweikammerschlenkrohr können messbare Kristalle erhalten werden (siehe Abb. 2.59). Hier ist zu erkennen, dass pro Formeleinheit noch ein zusätzliches Methanolmolekül mit auskristallisiert.

$\text{Fe1a} \times \text{bpa}$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Zentralatom Fe^{2+} befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei es in der planaren N_2/O_2 -

Koordinations Ebene des äquatorialen Liganden liegt. Dieser nimmt eine leicht sesselförmige Konformation ein, wobei die beiden Chelatsechsringe **1** und **2** entgegengesetzt orientiert gegenüber der planaren Koordinations Ebene abgeknickt sind (Ring **1**: $6.58(14)^\circ$; Ring **2**: $3.19(14)^\circ$). Der Phenylring ist um $6.79(12)^\circ$, mit der gleichen Orientierung des Chelatsechsrings **1**, abgewinkelt. Die beiden Pyridinebenen des 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan sind um $61.94(7)^\circ$ zueinander verdreht. Innerhalb der Ketten betragen die Fe-Fe-Abstände 13.23 \AA , zwischen den Ketten betragen sie 8.91 \AA . Die Ketten sind zueinander um 180° verdreht und lagern sich mit den Phenylringen des äquatorialen Liganden übereinander. Der O1-Fe1-O2-Winkel hat mit $109.81(6)^\circ$ einen Wert, der für einen Eisen(II)-high-spin-Komplex spricht. Die Fe-N-Bindungslängen zeigen ebenfalls typische Werte für einen Fe(II)-high-spin-Komplex. Auch die Magnetmessung (siehe Abb. 2.60) bestätigt, dass der Komplex bei 295 K im high-spin-Zustand vorliegt.

Das effektive magnetische Moment nimmt allmählich ab, bis es bei 50 K einen Wert von $2.5 \mu_B$ erreicht und dort verbleibt. Es findet also ein unvollständiger Spincrossover statt. $T_{1/2}$ beträgt 190 K. In dem in Abb. 2.61 gezeigtem Reflektivitätsspektrum ist bei 50 K eine weitere Veränderung zu erkennen, die für einen lichtinduzierten Spinübergang spricht.

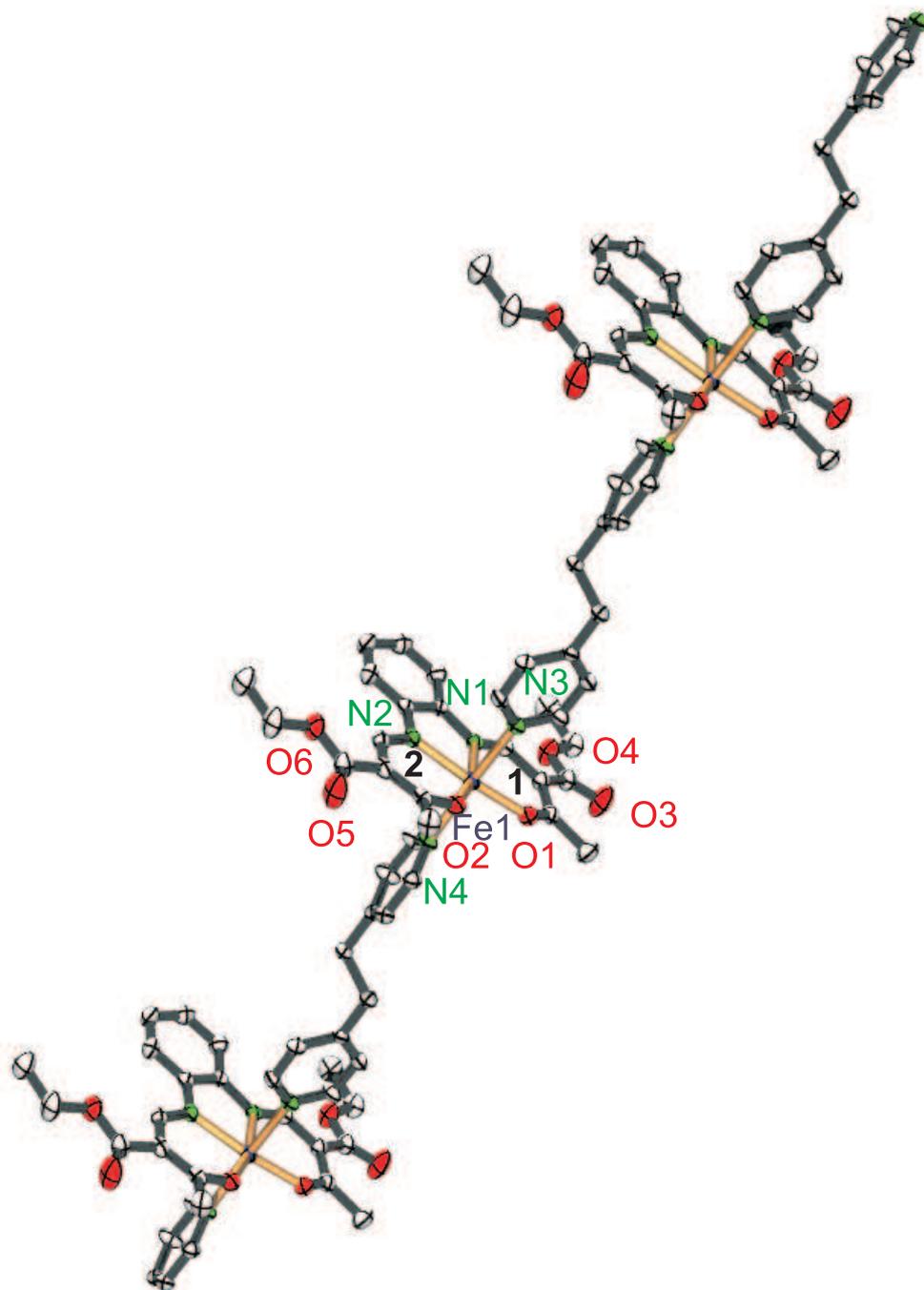


Abbildung 2.59: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe1a} \times \text{bpa}$. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Fe1-O1 2.0130(15), Fe1-O2 2.0268(14), $\text{Fe1-N1}_{\text{äq}}$ 2.1019(17), $\text{Fe1-N2}_{\text{äq}}$ 2.0915(17), $\text{Fe1-N3}_{\text{ax}}$ 2.2792(17), $\text{Fe1-N4}_{\text{ax}}$ 2.2559(17); O1-Fe1-O2 109.81(6), N1-Fe1-N2 79.22(7), N3-Fe1-N4 174.29(6). Wasserstoffatome und das im Kristall enthaltene Methanolköcköl werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

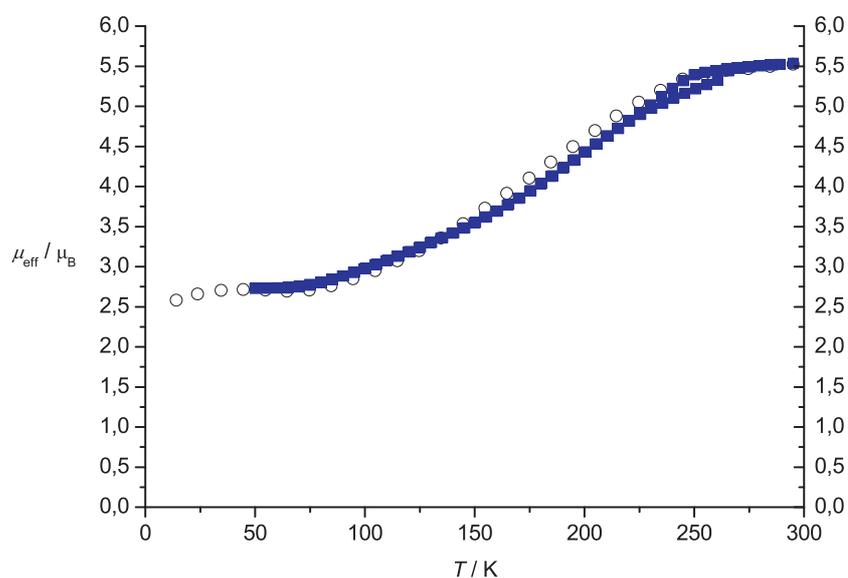


Abbildung 2.60: SQUID-Magnetmessung von Fe1a x bpa. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G (○) und 500 G (■).

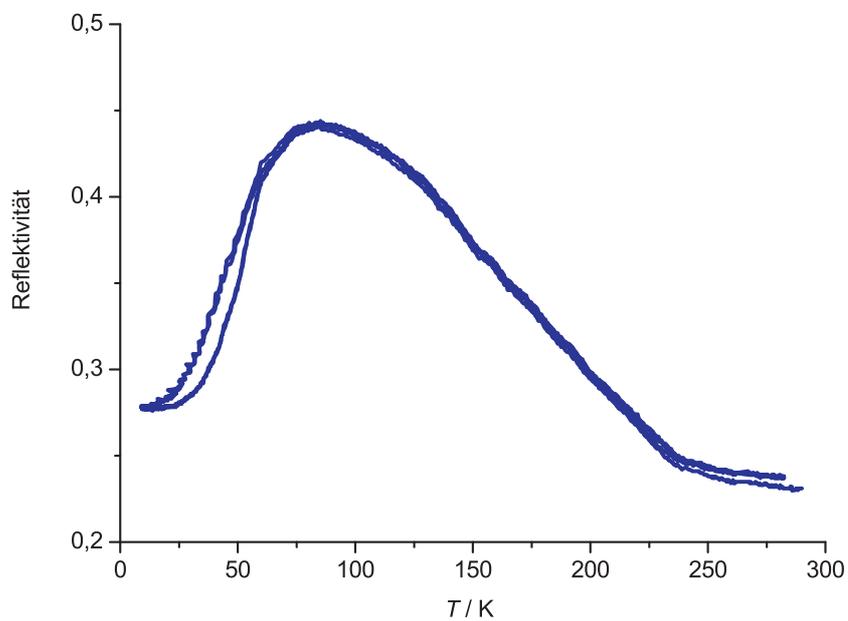


Abbildung 2.61: Reflektivitätsmessung von Fe1a x bpa. Aufgetragen ist die Reflektivität gegen die Temperatur T bei 880 nm.

2.4.2.3 Der polymere Komplex $\text{Fe1a} \times \text{bpe}$

$\text{Fe1a} \times \text{bpe}$ wird in Methanol aus $\text{Fe1a} \times 2$ Methanol und einem zehnfachen Überschuss von *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen hergestellt. Der Komplex wird durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert. Aus einem Kristallisationsansatz im Zweikammerschlenkrohr können nach acht Wochen röntgenstrukturanalytisch messbare Kristalle erhalten werden. Die in Abbildung 2.63 gezeigte Strukturanalyse ergibt, dass sich ein zusätzliches Methanolkemol pro Formeleinheit im Kristall befindet.

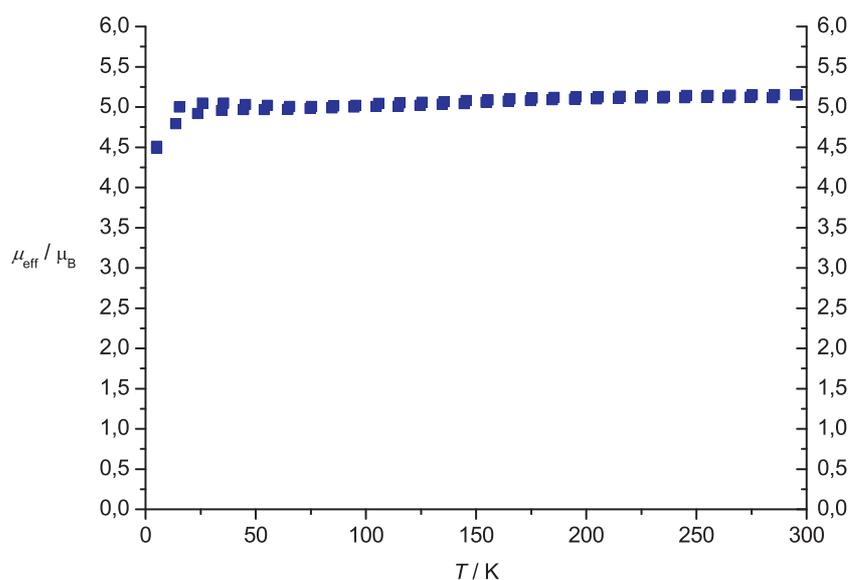


Abbildung 2.62: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1a} \times \text{bpe}$. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Es befinden sich vier Formeleinheiten in der Zelle. Das Zentralatom Fe^{2+} liegt in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsgeometrie, wobei es sich in der planaren N_2/O_2 -Koordinations Ebene des äquatorialen Liganden aufhält. Dieser ist annähernd eben. Die beiden Chelatsechsringe **1** und **2** sind gegenüber der planaren Koordinations Ebene entgegengesetzt orientiert, lediglich um (Ring **1**: $2.15(3)^\circ$; Ring **2**: $3.04(37)^\circ$) abgewinkelt. Der Phenylring ist um $6.60(30)^\circ$ abgewinkelt. Die Ebenen der beiden aromatischen Ringe des *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethenliganden sind um $19.48(2)^\circ$ zueinander verdreht. Der O1-Fe1-O2 -Winkel von $112.71(4)^\circ$ ist typisch für einen Eisen(II)-high-spin-Komplex. Auch die in Abbildung 2.62 gezeigte Magnetmessung bestätigt, dass der Komplex von 295-5 K im high-spin-Zustand vorliegt. Das effektive Magnetische Moment beträgt über den gesamten Temperaturbereich $5.2 \mu_{\text{B}}$. Es sind hier weder Spin crossover noch andere magnetische Phänomene zu beobachten.

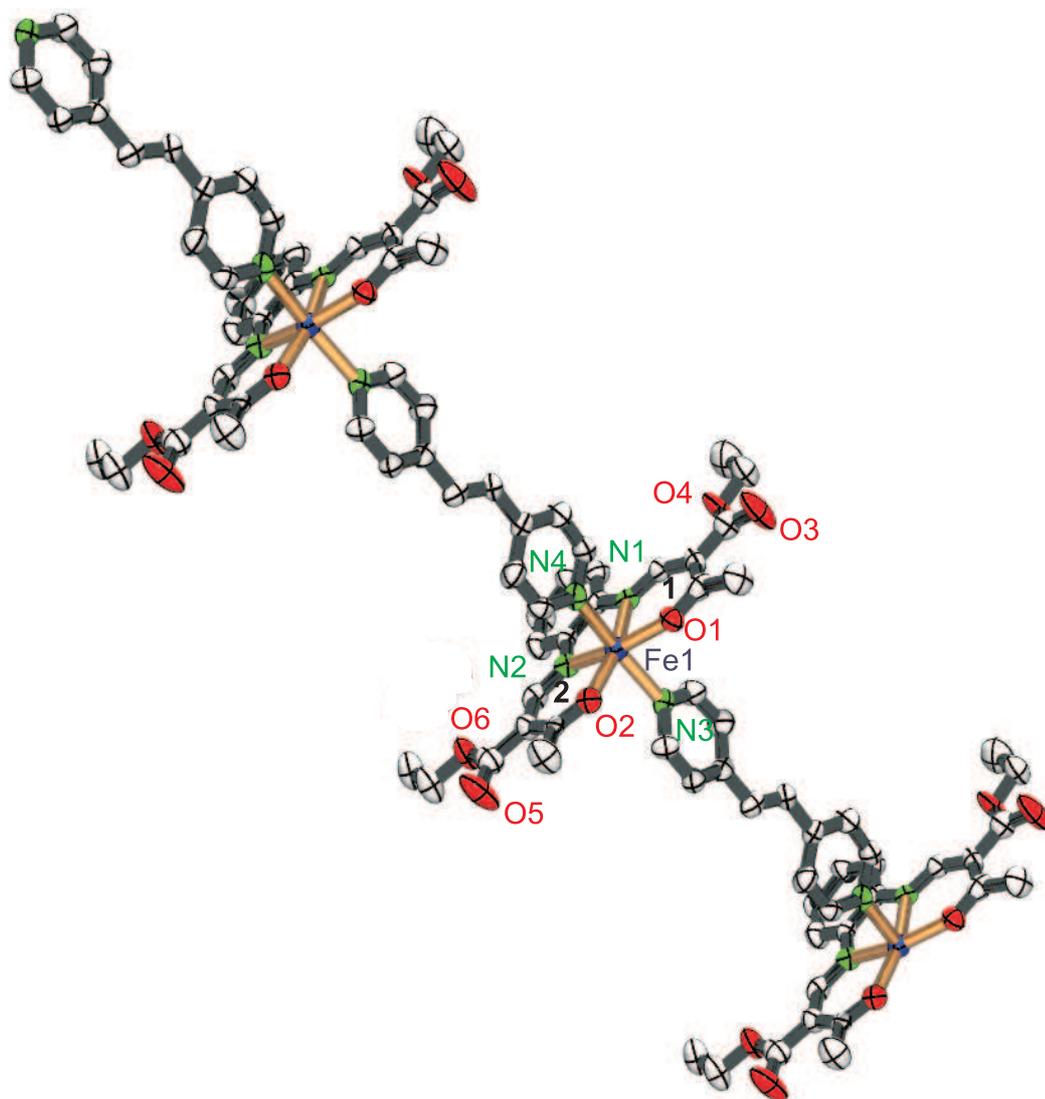


Abbildung 2.63: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes Fe1a x bpe. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Fe1-O1 2.043(4), Fe1-O2 2.018(4), Fe1-N1_{äq} 2.101(5), Fe1-N2_{äq} 2.092(6), Fe1-N3_{ax} 2.263(5), Fe1-N4_{ax} 2.279(5); O1-Fe1-O2 112.71(18), N1-Fe1-N2 78.5(2), N3-Fe1-N4 169.77(18). Wasserstoffatome und das zusätzliche Methanolmolekül werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

2.4.2.4 Der polymere Komplex $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin

In Methanol wird $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin aus $\text{Fe1b} \times 2$ Methanol mit einem zehnfachen Überschuss an $4,4'$ -Bipyridin hergestellt. Der Komplex kann durch Elementaranalyse und Massenspektrometrie charakterisiert werden. In einem Zweikammerschlenkrohr können nach drei Wochen messbare Kristalle erhalten werden (siehe Abb. 2.65). Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Pro Formeleinheit ist ein zusätzliches Methanolköckel mit auskristallisiert. Das Eisen(II)-Zentralatom ist verzerrt oktaedrisch koordiniert und befindet sich in der planaren N_2/O_2 -Koordinationsenebene des äquatorialen Liganden. Der nimmt eine sattelförmige Konformation ein, bei der die beiden Chelatsechsringe **1** und **2** gleich orientiert, gegenüber der planaren Koordinationsenebene abgewinkelt sind (Ring **1**: $7.69(3)^\circ$; Ring **2**: $13.39(3)^\circ$). Der Phenylring ist entgegengesetzt gerichtet um $7.69(39)^\circ$ abgknickt. Die Ebenen der beiden Pyridineinheiten des $4,4'$ -Bipyridin sind um $35.43(4)^\circ$ zueinander verdreht. Die Fe-Fe-Abstände innerhalb der Kette betragen $11.51(4) \text{ \AA}$, die zwischen den Ketten $9.51(3) \text{ \AA}$. Der O1-Fe1-O2-Winkel hat mit $113.18(4)^\circ$ einen typischen Wert für ein Eisen(II)-high-spin-Zentrum.

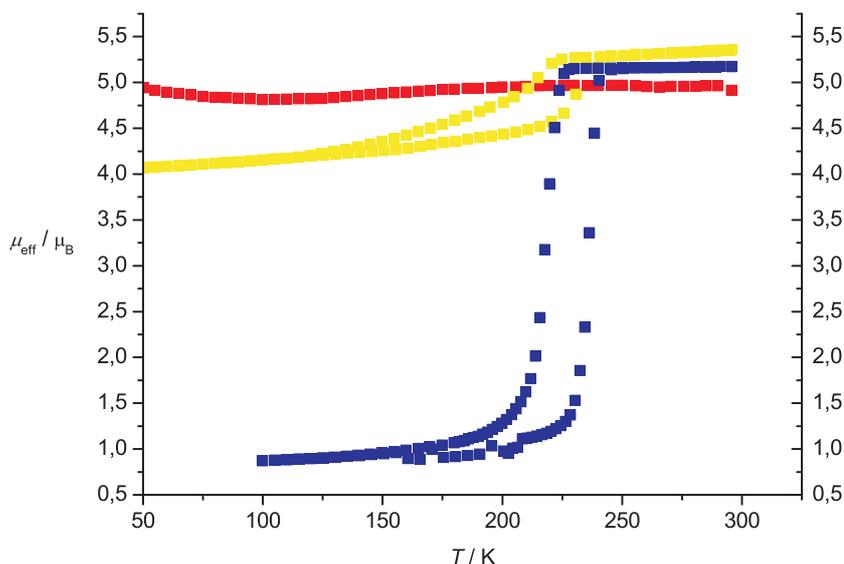


Abbildung 2.64: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 500 G. Der blaue Graph zeigt die Magnetmessung des Pulvers, der rote Graph die der Kristalle und der gelbe Graph die der zerriebenen Kristalle.

Dieser bleibt auch bei einer Tieftemperaturmessung (180 K) der Kristalle in diesem Bereich. Von dieser Substanz können ausreichend viele Kristalle erhalten werden, um sie

im SQUID-Magnetometer zu untersuchen (siehe Abb. 2.64 – roter Graph). Die Magnetmessung der Kristalle bestätigt das aus der Röntgenstrukturanalyse erwartete Ergebnis. Sie zeigt über den kompletten Temperaturbereich einen Fe(II)-high-spin-Komplex. Zerreibt man die Kristalle und misst die Substanz erneut, zeigt sich ein unvollständiger Spincrossover mit einer Hysterese im Bereich von 230–160 K (siehe Abb. 2.64 – gelber Graph).

Die amorphe Substanz weist bei Raumtemperatur ein effektives magnetisches Moment von $5.2 \mu_B$ auf. Es findet ein Spincrossover statt, der mit einer Hysterese einhergeht. Diese ist 18 K breit, wobei $T_\uparrow = 237$ K und $T_\downarrow = 219$ K beträgt. Das effektive magnetische Moment sinkt bis auf $1 \mu_B$, was dafür spricht, dass der Spinübergang fast vollständig ist (siehe Abb. 2.64 – blauer Graph). Die experimentell erhaltenen Daten werden nach dem *Non-Regular-Solution*-Modell nach *Schlichter* und *Drickamer* [77] angepasst um den Kooperativitätsfaktor C der amorphen Substanz zu bestimmen (siehe Abb. 2.42). Die thermodynamischen Parameter betragen: $\Delta H = 9 \text{ kJmol}^{-1}$, $\Gamma = 5000 \text{ Jmol}^{-1}$ und $\delta S = 61 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Der Kooperativitätsfaktor C beträgt 2.04. Der unvollständige Übergang der zerriebenen Kristalle ist auf eine nicht vollständige Zerkleinerung der Kristalle zurück zu führen. Die in Abb. 2.66 gezeigte Reflektivitätsmessung der amorphen Verbindung bestätigt ihr magnetisches Verhalten.

Auch hier ist die Hysterese von 240 K bis 220 K zu sehen. Unterhalb von 60 K ist sogar eine weitere ca. 20 K breite Hysterese zu erkennen, die auf einen lichtinduzierten Spinübergang hinweist. Dieser wurde im SQUID mit rotem Laserlicht untersucht. Es können ca. 20 % der Substanz in den high-spin-Zustand angeregt werden (siehe Abb. 2.67). T_{LIESST} beträgt 51 K.

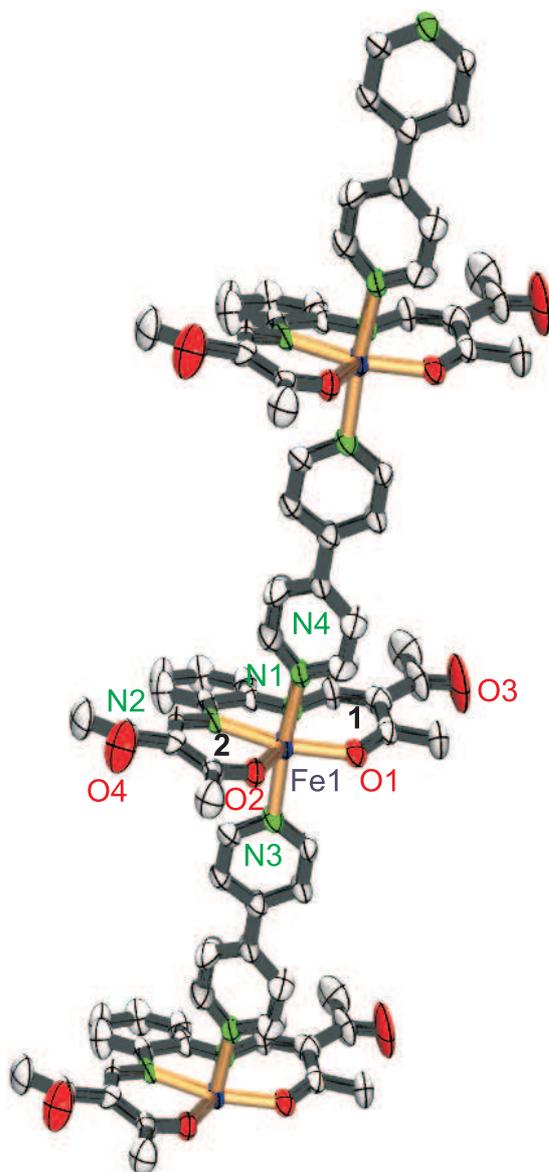


Abbildung 2.65: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin, gemessen bei 250 K. Die Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Ziffern **1** und **2** bezeichnen die Chelatsechsringe **1** und **2**. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Fe1-O1 1.986(9), Fe1-O2 2.004(8), Fe1-N1_{äq} 2.080(10), Fe1-N2_{äq} 2.053(12), Fe1-N3_{ax} 2.239(8), Fe1-N4_{ax} 2.255(9); O1-Fe1-O2 113.1(4), N1-Fe1-N2 79.3(5), N3-Fe1-N4 174.4(2). Wasserstoffatome und das zusätzliche Methanolkemol werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

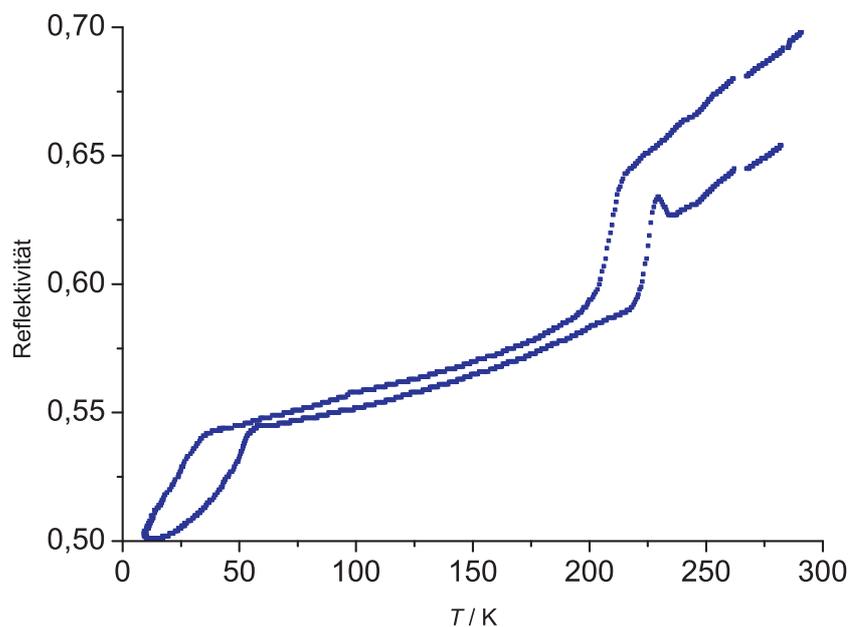


Abbildung 2.66: Reflektivitätsmessung von $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin. Aufgetragen ist die totale Reflektivität gegen die Temperatur T .

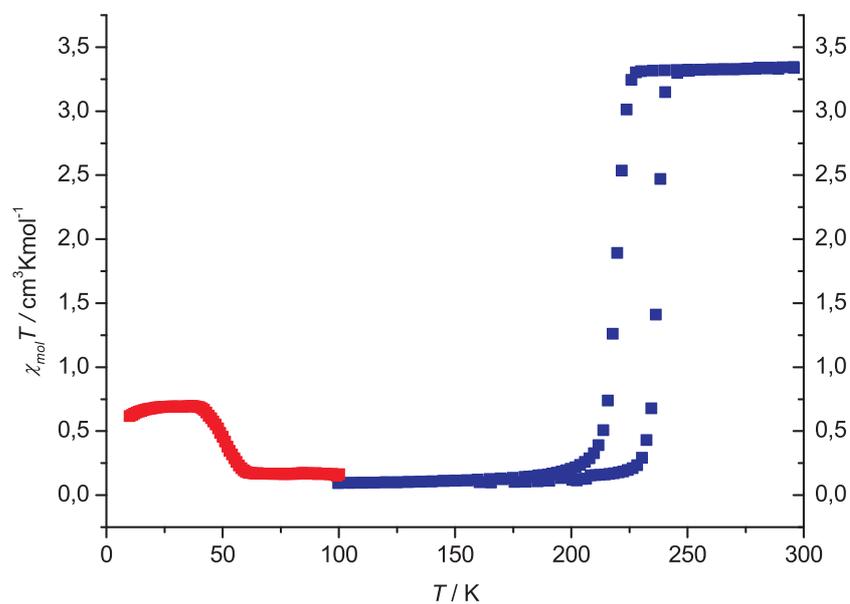


Abbildung 2.67: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin unter Anregung mit Laserlicht. Aufgetragen ist die molare Suszeptibilität $\chi_{\text{m}} T$ gegen die Temperatur T (roter Graph – unter Bestrahlung mit Laserlicht, blauer Graph – ohne Bestrahlung von Laserlicht).

2.4.2.5 Der polymere Komplex Fe1b × bpa

Fe1b × bpa wird in Methanol aus Fe1b × 2 Methanol und einem zehnfachen Überschuss an 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan hergestellt. Die Verbindung konnte mit Massenspektrometrie und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert werden. Kristalle konnten nicht erhalten werden. Sie wurde mit Hilfe des SQUID-Magnetometers auf ihre Suszeptibilitätseigenschaften untersucht (siehe Abb. 2.68).

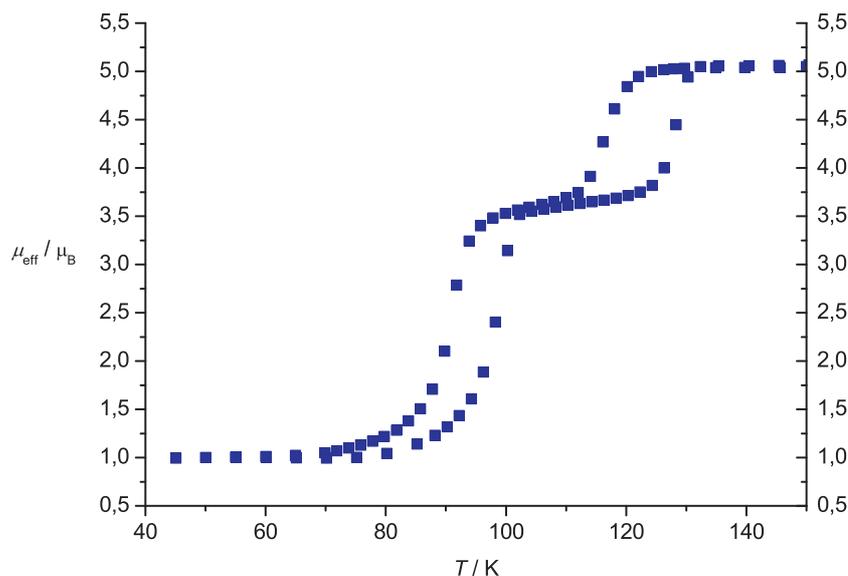


Abbildung 2.68: SQUID-Magnetmessung von Fe1b × bpa. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 500 G

Bei Raumtemperatur hat die Substanz ein magnetisches Moment von $5 \mu_B$. Es liegen also alle Eisen(II)-Zentren im high-spin-Zustand vor. Ab 130 K treten zwei teilweise Spinübergänge auf, die jeweils mit einer Hysterese einhergehen. Die erste ist $\Delta T = 11$ K breit. $T_{1/2\downarrow 1}$ liegt bei 128 K und $T_{1/2\uparrow 1}$ bei 117 K. Bei der zweiten Hysterese beträgt $T_{1/2\downarrow 2} = 91$ K und $T_{1/2\uparrow 2} = 99$ K. Die Hysterese hat eine Breite von $\Delta T = 8$ K. Nach dem ersten Spinübergang liegen ca. 50 % der Moleküle im high-spin-Zustand vor, nach der zweiten sind fast alle Moleküle im low-spin-Zustand. Photomagnetische Untersuchungen zeigen, dass der Komplex bei 10 K unter Bestrahlung von Laserlicht mit einer Wellenlänge 647.1–676.4 nm zu einem Anteil von 90 % in einen lichtinduzierten high-spin-Zustand überführt werden kann (siehe Abb. 2.69). Beim langsamen Erwärmen geht dieser in zwei Schritten wieder in den low-spin-Zustand über ($T_{\text{LIESST1}} = 45$ K; $T_{\text{LIESST2}} = 55$ K.).

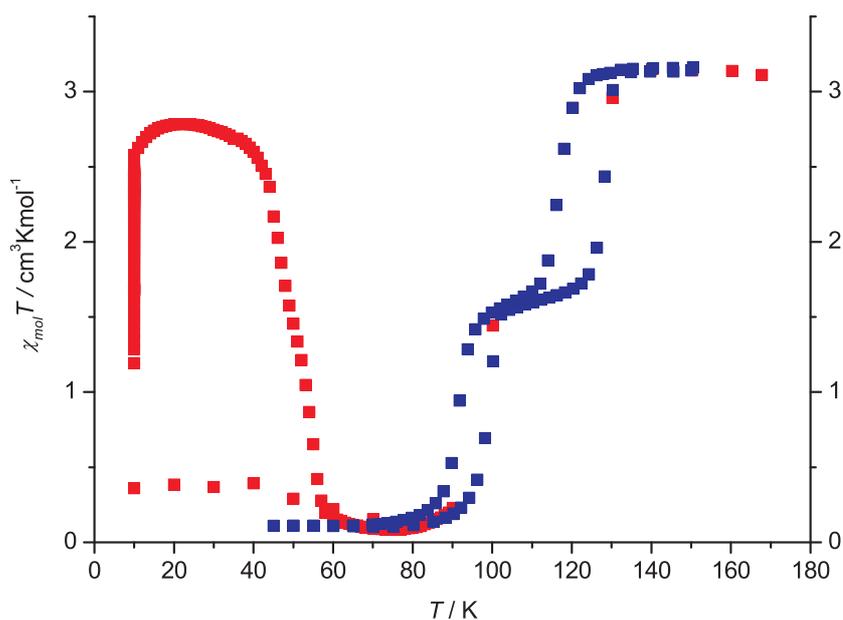


Abbildung 2.69: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1b} \times \text{bpa}$ unter Anregung mit Laserlicht. Aufgetragen ist die molare Suszeptibilität $\chi_m T$ gegen die Temperatur T (roter Graph – unter Bestrahlung mit Laserlicht, blauer Graph – ohne Bestrahlung mit Laserlicht).

2.4.2.6 Der polymere Komplex $\text{Fe1b} \times \text{bpe}$

$\text{Fe1b} \times \text{bpe}$ wird in Methanol aus $\text{Fe1b} \times 2$ Methanol und einem zehnfachen Überschuss an *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen hergestellt. An Hand der Elementaranalyse und der Massenspektrometrie kann das Produkt als der gewünschte Komplex identifiziert werden. Kristalle dieser Verbindung existieren nicht. Sie wird mittels SQUID-Magnetometer untersucht. Diese Messung ergibt, dass hier kein Spinübergang stattfindet (siehe Abb. 2.70). Das effektive magnetische Moment liegt im gesamten Temperaturbereich bei $5.3 \mu_B$, was für einen Eisen(II)-high-spin-Komplex spricht.

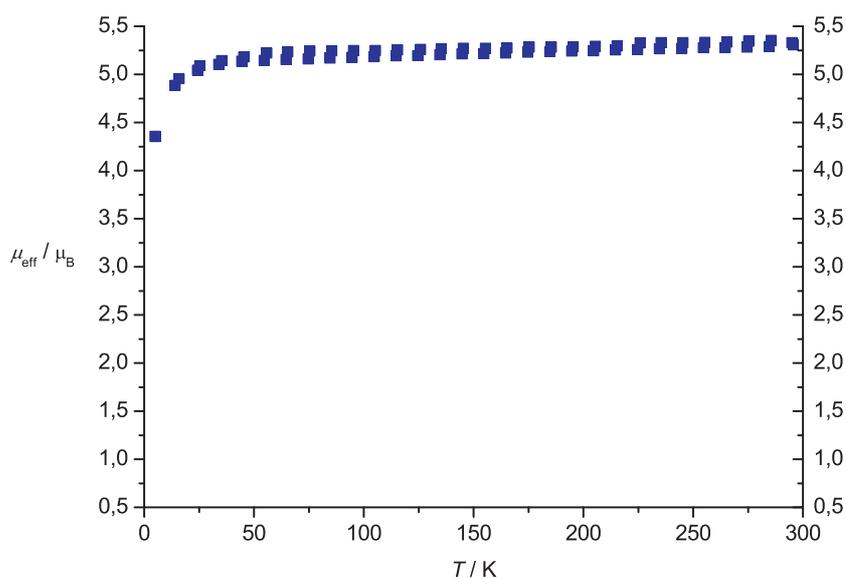


Abbildung 2.70: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe1b} \times \text{bpe}$. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G.

2.4.2.7 Der polymere Komplex $\text{Fe}_2\mathbf{2a} \times 2$ 4,4'-Bipyridin

$\text{Fe}_2\mathbf{2a} \times 2$ 4,4'-Bipyridin wird in Methanol aus $\text{Fe}_2\mathbf{2a} \times 4$ Methanol und einem zwanzigfachen Überschuss an 4,4'-Bipyridin hergestellt. Laut Elementaranalyse ist ein zusätzliches Methanolkönl pro Komplex im Produkt enthalten. Es ist also die gewünschte polymere, eindimensionale Leiterstruktur entstanden. Kristalle konnten nicht erhalten werden. Die in Abb. 2.71 dargestellte Magnetmessung zeigt, dass hier kein Spincrossover vorliegt, da das effektive magnetische Moment von 300 bis 50 K bei dem erwarteten Wert, von ca. $7 \mu_B$, für zwei Eisen(II)-high-spin-Zentren liegt. Der Abfall des effektiven magnetischen Momentes ab 50 K deutet auf schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hin.

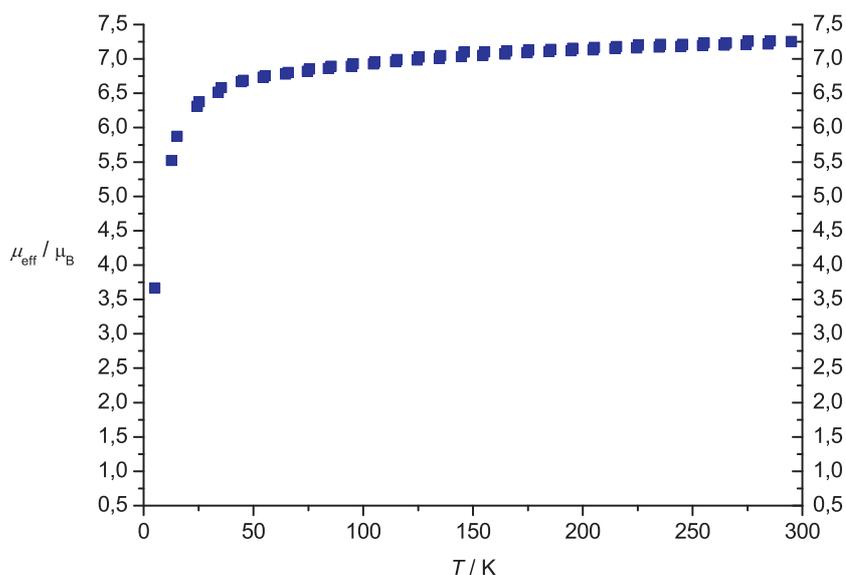


Abbildung 2.71: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a} \times 2$ 4,4'-Bipyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G.

2.4.2.8 Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 2$ bpa

$\text{Fe}_22\text{a} \times 2$ bpa wird in Methanol aus $\text{Fe}_22\text{a} \times 4$ Methanol mit einem zwanzigfachen Überschuss an 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan hergestellt. Mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie konnte das Produkt eindeutig charakterisiert werden. Es konnten Kristalle von der Substanz erhalten werden, die jedoch einen ungenügenden wR2-Wert von über 30% aufwiesen. Aus diesem Grund wird hier nur ein Motiv zur Bestätigung der erwarteten Struktur abgebildet und die Strukturanalyse nicht weiter diskutiert (siehe Abb. 2.72).

Die in Abb. 2.73 dargestellte SQUID-Messung zeigt, dass hier ein zweistufiger Spin-crossover vorliegt. Die erste Stufe liegt bei $T_{1/2\uparrow} = 170$ K und die zweite, welche mit einer 15 K breiten Hysterese einhergeht, bei $T_{1/2\downarrow} = 76$ K und $T_{1/2\uparrow} = 91$ K.

Die beiden Spinübergänge sind unvollständig, da selbst bei 40 K noch ein effektives magnetisches Moment von $4,5 \mu_{\text{B}}$ vorliegt.

Die Reflektivitätsmessung bestätigt den ersten thermischen Spinübergang bei 150 K. Eine zweite Veränderung der Reflektivität bei 75 K lässt auf lichtinduzierte Phänomene schließen.

Diese Vermutung kann wie in Abb. 2.75 gezeigt bestätigt werden. Der Komplex zeigt einen lichtinduzierten Spinübergang unterhalb von 70 K. T_{LIESST} liegt bei 65 K. Es können ca. 35% der Moleküle in den high-spin-Zustand angeregt werden.

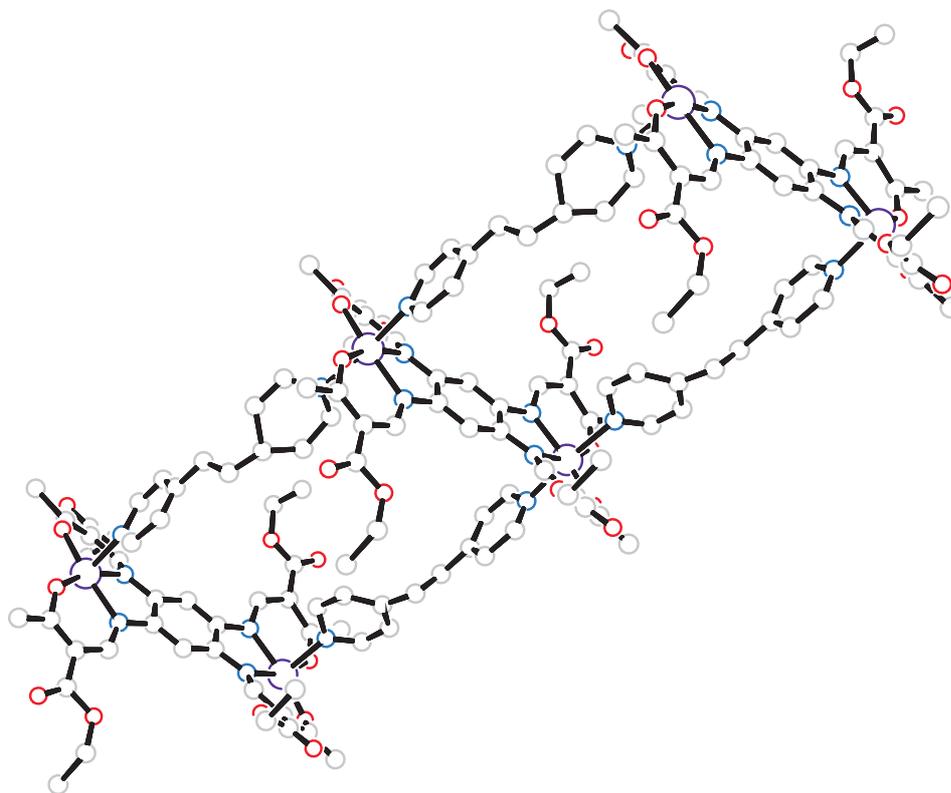


Abbildung 2.72: Ortep-Darstellung des einkernigen Komplexes $\text{Fe}_2\text{a} \times 2 \text{ bpa}$. Wasserstoffatome werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

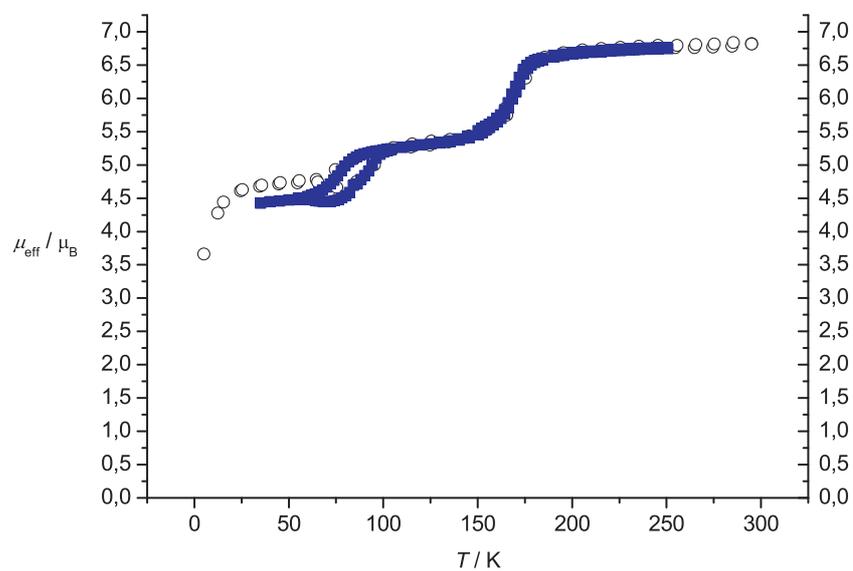


Abbildung 2.73: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_2\text{a} \times 2 \text{ bpa}$. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G (\circ) und 500 G (\blacksquare).

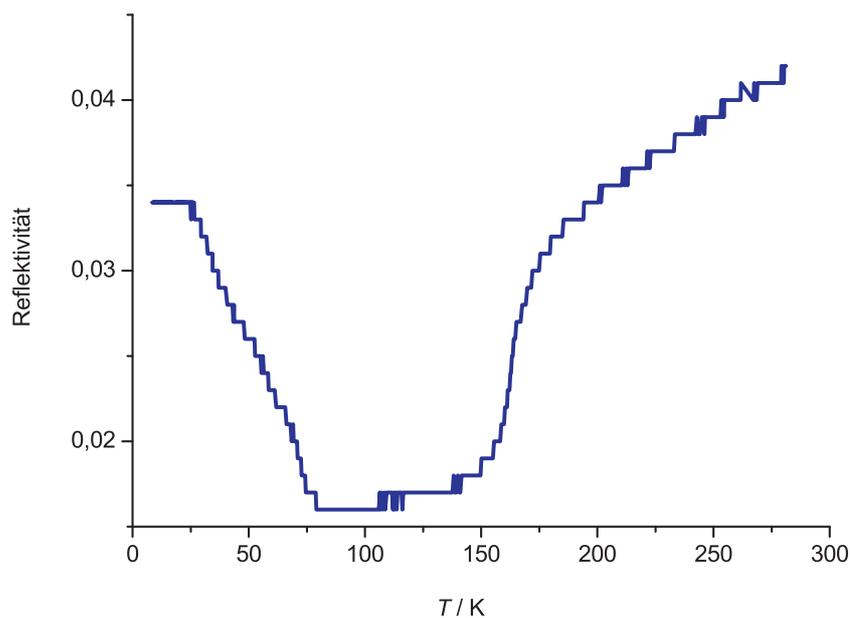


Abbildung 2.74: Reflektivitätsmessung von Fe₂2a × 2 bpa. Aufgetragen ist die Reflektivität gegen die Temperatur T .

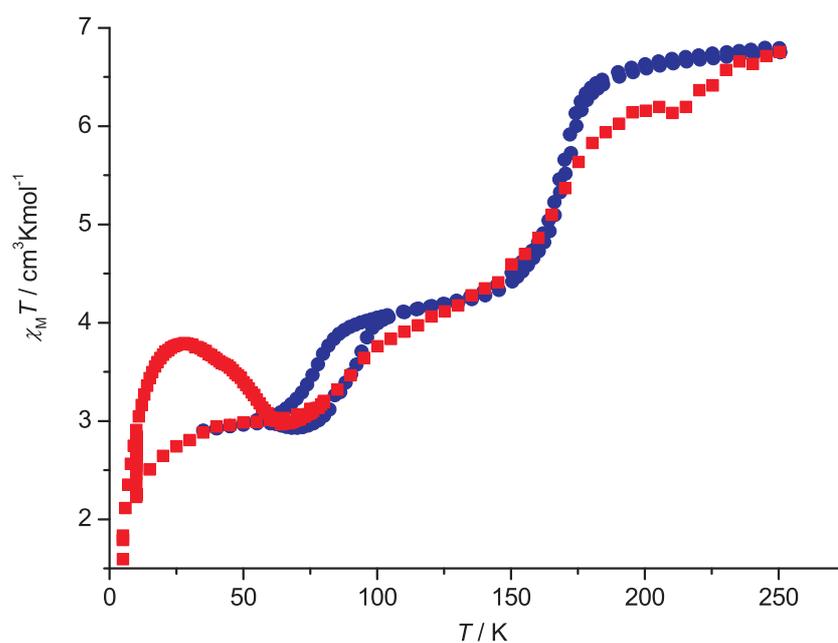


Abbildung 2.75: SQUID-Magnetmessung von Fe₂2a × 2 bpa unter Bestrahlung mit Laserlicht. Aufgetragen ist die molare Suszeptibilität $\chi_m T$ gegen die Temperatur T (roter Graph – unter Bestrahlung mit Laserlicht, blauer Graph – ohne Bestrahlung mit Laserlicht).

2.4.2.9 Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{a} \times 2 \text{ bpe}$

$\text{Fe}_22\text{a} \times 2 \text{ bpe}$ wird in Methanol aus $\text{Fe}_22\text{a} \times 4$ Methanol und einem zwanzigfachen Überschuss an *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen hergestellt. Aus der Elementaranalyse und der Massenspektrometrie ist ersichtlich, dass das gewünschte Produkt mit einem zusätzlichen Methanolkemol pro Komplex entstanden ist. Kristalle können nicht erhalten werden. Die SQUID-Magnetmessung ist in Abb. 2.76 dargestellt.

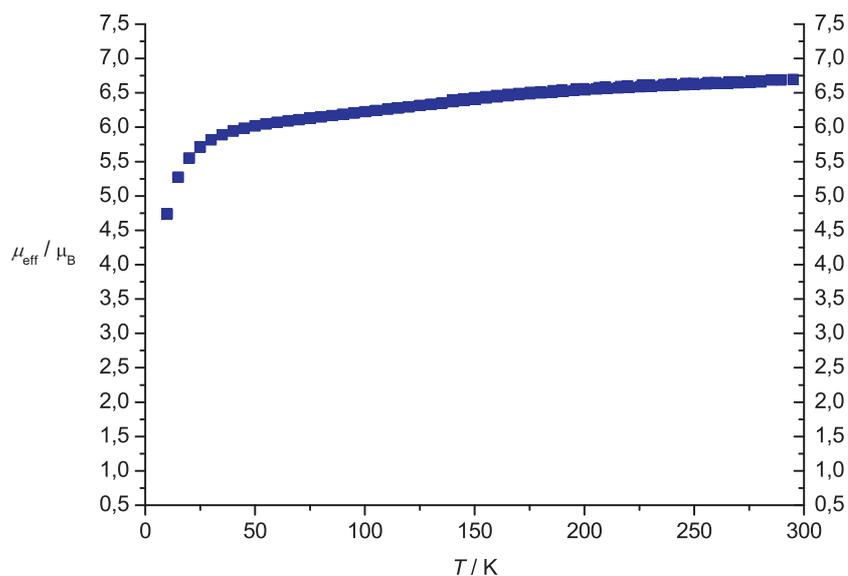


Abbildung 2.76: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{a} \times 2 \text{ bpe}$. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 200 G.

Das effektive magnetische Moment liegt über den gesamten Temperaturbereich zwischen $6,5 \mu_{\text{B}}$ und $6,0 \mu_{\text{B}}$. Es liegt also kein Spincrossover vor. Das geringe effektive magnetische Moment bei Raumtemperatur und das leichte Absinken des effektiven magnetischen Moments kann man auf geringe antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückführen. Die Kopplungskonstante J (bestimmt nach Gleichung 5.15) beträgt $-3,53 \text{ cm}^{-1}$ ($g = 1,79$).

2.4.2.10 Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 2 \text{ 4,4' -Bipyridin}$

$\text{Fe}_22\text{b} \times 2 \text{ 4,4' -Bipyridin}$ wird in Methanol mit einem zwanzigfachen Überschuss an 4,4'-Bipyridin hergestellt. Elementaranalyse und Massenspektrometrie ergaben, dass es sich hier um den gewünschten polymeren Komplex handelt. Kristalle können nicht erhalten werden. Die Verbindung wurde mit dem SQUID-Magnetometer untersucht (siehe Abb. 2.77).

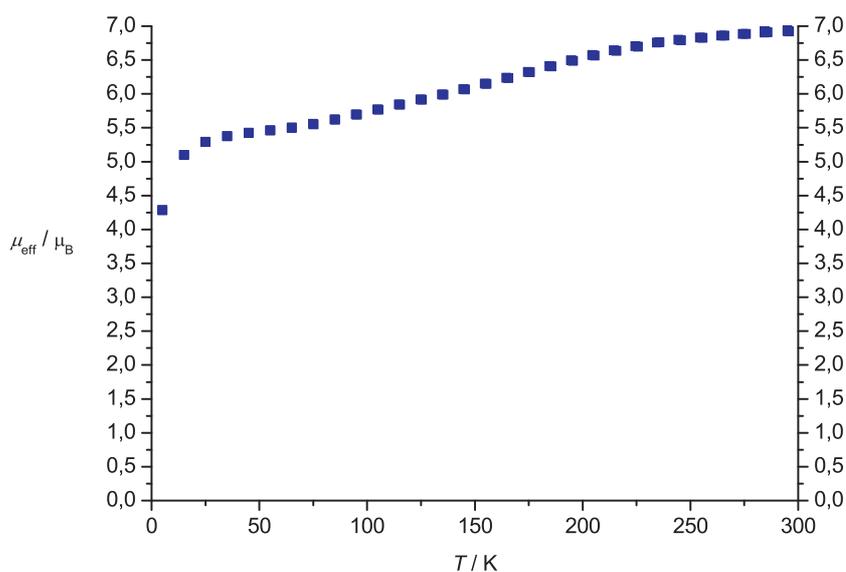


Abbildung 2.77: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_2\text{b} \times 2$ 4,4'-Bipyridin. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 5000 G.

Das effektive magnetische Moment beträgt bei Raumtemperatur $7 \mu_B$ und sinkt von 240 K bis 50 K langsam auf $5,5 \mu_B$. Hier ist ein unvollständiger Spincrossover von einem $S_1 = S_2 = 2$ -System in ein $S_1 = 0$ -, $S_2 = 2$ -System zu sehen. $T_{1/2}$ beträgt 150 K.

2.4.2.11 Der polymere Komplex $\text{Fe}_2\text{b} \times 2$ bpa

$\text{Fe}_2\text{b} \times 2$ bpa wird in Methanol aus $\text{Fe}_2\text{b} \times 4$ Methanol mit einem dreifachen Überschuss an 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan hergestellt. Mittels Elementaranalyse und Massenspektrometrie kann das Produkt eindeutig charakterisiert werden. Es können keine Kristalle von der Substanz erhalten werden.

Die in Abb. 2.78 gezeigte SQUID-Magnetmessung zeigt, dass das effektive magnetische Moment bei Raumtemperatur $7 \mu_B$ beträgt und langsam auf $5,0 \mu_B$ bei 50 K sinkt. $T_{1/2}$ beträgt 175 K. Hier ist hier wahrscheinlich ein unvollständiger Spincrossover von einem $S_1 = S_2 = 2$ -System in ein $S_1 = 0$ -, $S_2 = 2$ -System zu sehen. Es könnte sich aber auch um antiferromagnetische Wechselwirkungen handeln. Die experimentell erhaltenen Daten können jedoch nicht nach Gleichung 5.15 angepasst werden, so dass ein Bestimmen der Kopplungskonstante J nicht möglich ist.

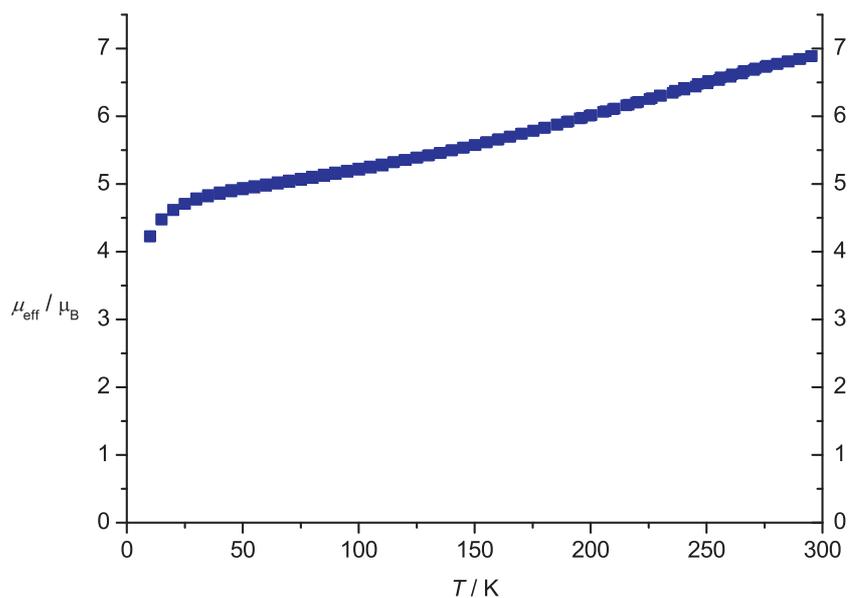


Abbildung 2.78: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_22\text{b} \times 2$ bpa. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 500 G

2.4.2.12 Der polymere Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 2$ bpe

$\text{Fe}_22\text{b} \times 2$ bpe wird in Methanol aus $\text{Fe}_22\text{a} \times 4$ Methanol und einem zwanzigfachen Überschuss an *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen hergestellt. Aus der Elementaranalyse und der Massenspektrometrie ist ersichtlich, dass das gewünschte Produkt mit einem zusätzlichen Methanolmolekül pro Komplex entstanden ist. Kristalle können nicht erhalten werden.

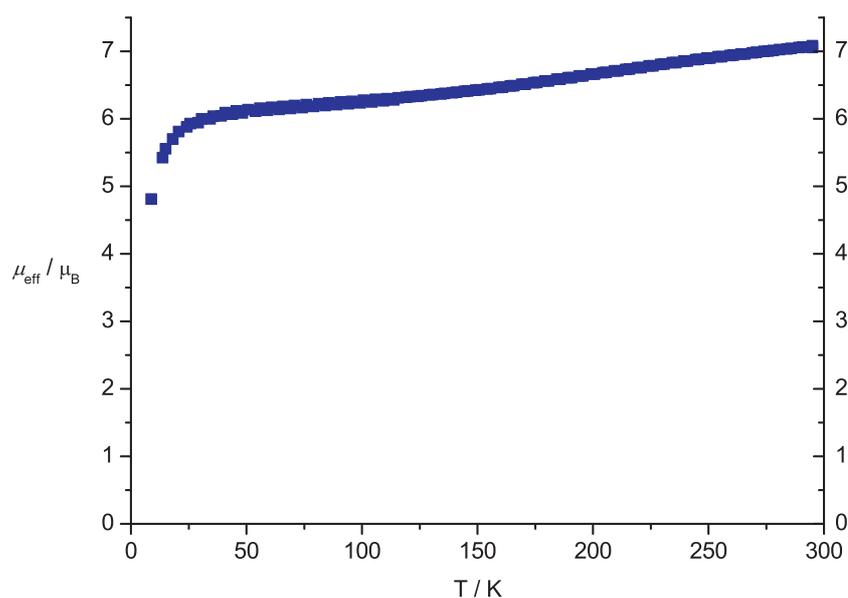


Abbildung 2.79: SQUID-Magnetmessung von $\text{Fe}_2\text{b} \times \text{bpe}$. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment μ_{eff} gegen die Temperatur T , gemessen bei 500 G.

Die in Abb. 2.79 dargestellte SQUID-Magnetmessung zeigt, dass hier kein Spin-crossover vorliegt. Der Komplex liegt über den gesamten Temperaturbereich im high-spin-Zustand vor. Das leichte Abfallen des effektiven magnetischen Moments ist auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen. Die Kopplungskonstante [97] J beträgt -3.61 cm^{-1} ($g = 1.83$).

2.5 Die wichtigste Ausgangsverbindung – das Eisen(II)-acetat

Eisen(II)-acetat stellt die wichtigste Ausgangsverbindung aller in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe dar. Es entsteht aus elementarem Eisen und wasserfreier Essigsäure. Diese Reaktion läuft freiwillig ab, während sich unter gleich sauren Reaktionsbedingungen eine Bildung von Eisen(III)-acetat ausschließen lässt, weil das Standardpotential hier positiv ist.

Unter Einwirkung von Wasser oder Sauerstoff findet allerdings eine Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} statt. Aus diesem Grund müssen Eisen(II)-acetat und alle Komplexe die damit hergestellt werden immer unter inerten Bedingungen synthetisiert und aufbewahrt werden.

Bei 295 K zeigt $\text{Fe}(\text{ac})_2$ ein magnetisches Moment von $5.3 \mu_{\text{B}}$, was den Angaben der Li-

teratur entspricht. [98] Es handelt sich also um eine high-spin-Verbindung, auch wenn μ_B etwas höher ist als der erwartete „spin only“-Wert von $4.9 \mu_B$, was durch einen Bahnmomentbeitrag bedingt ist. Das effektive magnetische Moment bleibt beim Abkühlen über lange Zeit konstant, erst bei 140 K steigt es leicht an um dann unter 25 K stark abzufallen. Das kann eine Folge der Nullfeldaufspaltung sein, ohne dass man aber eine antiferromagnetische Kopplung ausschließen kann. Zwischen 295 K und 5 K zeigt das Eisen(II)-acetat Curie-Weiss-Verhalten. Eisen(II)-acetat wurde ursprünglich nach der literaturbekanntesten Vorschrift [99] hergestellt. Diese wurde im Laufe dieser Arbeit deutlich vereinfacht. Anstatt einen Soxhletextraktor zu nutzen, wird das Eisenpulver nun direkt in den mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid gefüllten Reaktionskolben gegeben und zu Eisen(II)-acetat umgesetzt. Dies vereinfacht den Aufbau der Reaktionsapparatur und verringert die Anzahl der Schliffe der Apparatur. Das ist bedeutend, da Essigsäure die Eigenschaft hat das Schliff Fett anzugreifen und so die Schliffe undicht werden, was zu einer Oxidation des Eisen(II)-acetates durch den Luftsauerstoff führt. Nach Beendigung der Reaktion kann das nicht umgesetzte Eisenpulver mit Hilfe eines Magneten aus der Reaktionslösung entfernt werden. Das erhaltene Eisen(II)-acetat wird mittels einer Magnetmessung auf seine Reinheit überprüft.

3 Diskussion

3.1 Wahrscheinlichkeit eines Spincrossover

Das Eisen(II)-Ion ist eine relativ weiche Lewis-Säure, weshalb es vorzugsweise von weichen Lewis-Basen, wie z. B. stickstoffhaltigen Liganden, koordiniert wird, mit denen es im oktaedrischen Ligandenfeld je nach Ligandenfeldaufspaltung high-spin-, low-spin- oder -Spincrossover-Komplexe bildet. Um einen Spincrossover ligandenfeldtheoretisch korrekt zu betrachten, nimmt man *Tanabe-Sugano*-Diagramme zu Hilfe. In Abbildung 3.1 ist das Diagramm für einen Eisen(II)-Komplex im Oktaederfeld zu sehen.

Wie man aus dem Diagramm entnehmen kann, ist bei Komplexen mit schwachen Liganden der $HS-^5T_{2g}$ -Zustand der Grundzustand. Oberhalb einer kritischen Ligandenfeldstärke ist der $LS-^1A_1$ -Zustand der Grundzustand. Um das Phänomen des Spincrossovers zu verstehen, genügt es nicht, nur das *Tanabe-Sugano*-Diagramm zu betrachten. Die Ligandenfeldstärke $10Dq$ wird nicht nur durch die Eigenschaften des Liganden gegeben, sondern ist auch eine Funktion des Metall-Ligand-Abstandes. Für ungeladene Liganden gilt Gleichung 3.1, [9]

$$10Dq \approx \mu/r^6 \quad (3.1)$$

wobei μ das Dipolmoment des Liganden und r der Metall-Ligand-Abstand ist. Für einen bestimmten Liganden kann $10Dq$ beim Gleichgewichtsabstand des entsprechenden Grundzustandes r_0 experimentell bestimmt werden. $10Dq$ kann dann für einen beliebigen Metall-Ligand-Abstand r für diesen Liganden nach Gleichung 3.2 [9]

$$10Dq(r) = 10Dq(r_0) \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \quad (3.2)$$

abgeschätzt werden. Für den jeweiligen Grundzustand, z. B. den low-spin-Zustand,

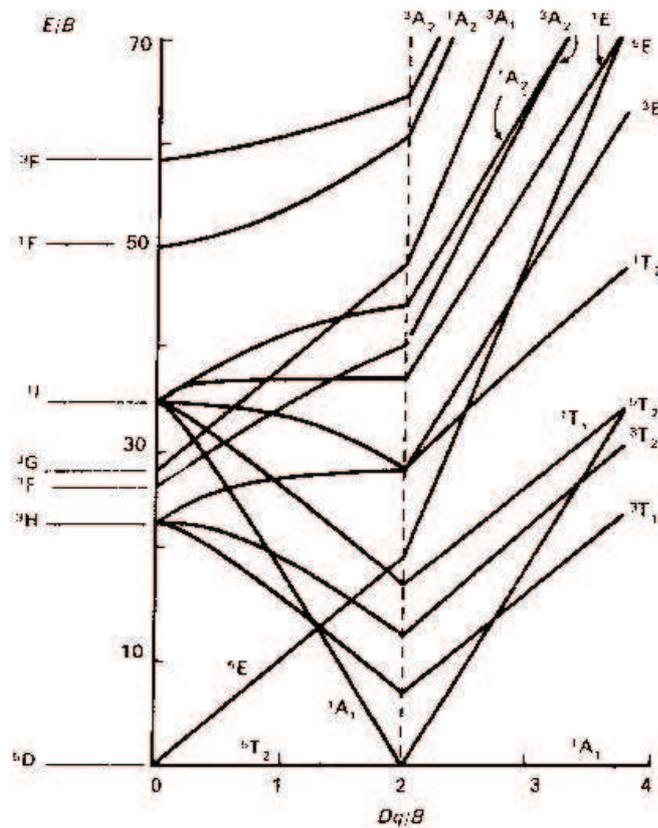


Abbildung 3.1: Tanabe-Sugano-Diagramm für einen Eisen(II)-Komplex im Oktaederfeld. [9]

kann ein Potential mit dem Metall-Ligand-Abstand r angesetzt werden. Mit dem Tanabe-Sugano-Diagramm und $10Dq(r)$ nach Gleichung 3.2 können die elektronischen Energien der angeregten Zustände als Funktion von r berechnet werden. Aus dieser Rechnung entstehen für alle Ligandenfeldzustände Potentialtöpfe, die bezüglich des Referenzzustandes sowohl vertikal als auch horizontal verschoben sind. Der 5T_2 -Potentialtopf (HS-Zustand) ist bezogen auf den 1A_1 -Potentialtopf (LS-Zustand) immer zu einem größeren Metall-Ligand-Abstand verschoben. Das ist nachzuvollziehen, da der 5T_2 -Zustand der $(t_2^4 e_2)$ -Konfiguration mit zwei der sechs d-Elektronen in den antibindenden e -Orbitalen entspricht. Im 1A_1 -Zustand, der (t_2^6) -Konfiguration, befinden sich alle sechs d-Elektronen in den nichtbindenden t_2 -Orbitalen. Die vertikale Verschiebung der beiden Potentialtöpfe ist stark von den spezifischen Eigenschaften des Liganden abhängig. Für bestimmte Komplexe kann die Differenz der Nullpunktenergien der beiden Potentialtöpfe im Bereich thermischer Energien liegen, was dann zu quantitativen temperaturabhängigen Spincrossovers führen kann. Der Termüberschneidungspunkt Δ_{crit} kann mit dem

Kreuzungspunkt der beiden Potentiale gleichgesetzt werden. Aus der r -Abhängigkeit von $10Dq$ und dem großen Unterschied im Gleichgewichtsabstand $\Delta r_{\text{HL}} = r_{\text{HS}} - r_{\text{LS}}$ ergibt sich, dass immer $10Dq^{\text{HS}} < \Delta_{\text{crit}} < 10Dq^{\text{LS}}$ für Spincrossoververbindungen gilt. [9] Eisen(II)-Spincrossover-Verbindungen sind meist Komplexe mit sechs Stickstoffliganden. Typische Werte für r_{LS} betragen ca. 1.96–2.00 Å, die für r_{HS} sind mit ca. 2.16–2.20 Å um $\Delta r \approx 0.16$ –0.24 Å größer. [100–102] Diese Bindungslängenänderungen sind auch bei denen in dieser Arbeit untersuchten Komplexen zu beobachten. Die Fe-N_{1äq}-Bindung verlängert sich beim Übergang in den h.s.-Zustand im Mittel um 0.15 Å. Die Bindung zwischen Fe-N_{1äq} ändert sich um einen Mittelwert von 0.22 Å. Um genau diesen Wert verkürzen sich auch die Bindungen zu den axial gebundenen Stickstoffatomen bei dem h.s. ⇌ l.s.-Übergang. Aus dieser Bindungslängenänderung von ca. 10 % resultiert auch eine Veränderung des O-Fe-O-Winkels. Dieser variiert zwischen 92.14° und 87,43°, also um einen Mittelwert von 90°, im low-spin-Zustand. Im high-spin-Zustand beträgt dieser Winkel Werte zwischen 113.99° und 107.25°, er schwankt also um einen Mittelwert von 110°. An Hand dieser Winkeländerung um 20°, lässt sich der Spincrossover sehr gut verfolgen.

Aus Gleichung 3.2 ergibt sich Gleichung 3.3 [9]

$$\frac{10Dq^{\text{LS}}}{10Dq^{\text{HS}}} = \left(\frac{r_{\text{HS}}}{r_{\text{LS}}} \right)^6 \approx 1.74 \quad (3.3)$$

Aus Gleichung 3.3 lässt sich schlussfolgern, dass beim thermischen Spinübergang die Ligandenfeldstärke von $10Dq^{\text{LS}}$ auf $10Dq^{\text{HS}}$ um einen Faktor von 1.74 abnimmt.

Aus der Bedingung, dass die Differenz der Nullpunktsenergien der beiden Potentialtöpfe in der Größenordnung thermischer Energien liegen, können Bereiche für $10Dq^{\text{LS}}$ und $10Dq^{\text{HS}}$ angegeben werden, für die HS-, LS- und Spincrossover-Komplexe zu erwarten sind: [9]

$$10Dq^{\text{HS}} < 11000 \text{ cm}^{-1} \quad \text{HS-Komplex}$$

$$10D^{\text{HS}} \approx 11500 - 12500 \text{ cm}^{-1} \quad \text{Spincrossover-Komplex}$$

$$10D^{\text{LS}} \approx 19000 - 21000 \text{ cm}^{-1}$$

$$10Dq^{\text{LS}} > 21500 \text{ cm}^{-1} \quad \text{LS-Komplex}$$

Um einen Spinübergang zu beobachten, ist es wichtig in den dargestellten Bereich der

Ligandenfeldstärke zu kommen. Hier kann ein Zusammenhang zwischen der Ligandenfeldstärke und den pK_a -Werten der eingesetzten axialen Liganden festgestellt werden. Die Ligandenfeldstärke ist um so größer, je geringer die pK_a -Werte der axialen Liganden sind und um so wahrscheinlicher erreicht man den angestrebten Bereich für einen Spincrossover. Untersucht werden diese in der hier vorliegenden Arbeit mit Hilfe des SQUID-Magnetometers, der *Mössbauer*-Spektroskopie und durch Reflektivitätsmessungen. Bei den SQUID-Magnetmessungen kann man den Spinübergang durch die Änderung des effektiven magnetischen Moments beobachten. Dieses kann durch die „spin-only“-Formel berechnet werden.

$$\mu_s = g\mu_B \sqrt{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1) + S_3(S_3 + 1)} \quad (3.4)$$

Daraus ergeben sich folgende Werte für das erwartete magnetische Moment μ_{eff} ein-, zwei- und dreikerniger Eisen(II)-Komplexe:

	HS-Komplex	LS-Komplex
einkerniger Fe(II)-Komplex	$4.89 \mu_B$	$0 \mu_B$
zweikerniger Fe(II)-Komplex	$6.92 \mu_B$	$0 \mu_B$
dreikerniger Fe(II)-Komplex	$8.48 \mu_B$	$0 \mu_B$

Bei der *Mössbauer*-Spektroskopie kann der Spinübergang an Hand der Änderung der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung beobachtet werden. Bei den hier diskutierten Komplexen zeigt sich dass im low-spin-Komplex die Quadrupolaufspaltung 1.3 mms^{-1} breit ist und bei einer Isomerieverschiebung von -0.3 – 1.3 mms^{-1} zu sehen ist. In den high-spin-Komplexen beträgt die Quadrupolaufspaltung 2.3 mms^{-1} bei einer Isomerieverschiebung von -0.3 – 2.3 mms^{-1} . Die Quadrupolaufspaltung nimmt bei dem $\text{h.s} \leftrightarrow \text{l.s.}$ -Übergang ab, da sie geringer wird, je kugelsymmetrischer die Orbitalbesetzung der d-Orbitale ist.

Abbildung 3.2 zeigt, dass im low-spin-Zustand nur die t_{2g} -Orbitale (also d_{zy} , d_{xz} und d_{yz}) besetzt sind, was die höhere Kugelsymmetrie des low-spin-Zustandes begründet.

Die unterschiedlichen durch die Röntgenstrukturanalysen beobachteten Winkelungen der Chelatsechsringe an der der planaren N_2/O_2 -Koordinationssebene lassen keine Aussage darüber zu, ob ein Spinübergang möglich ist oder nicht.

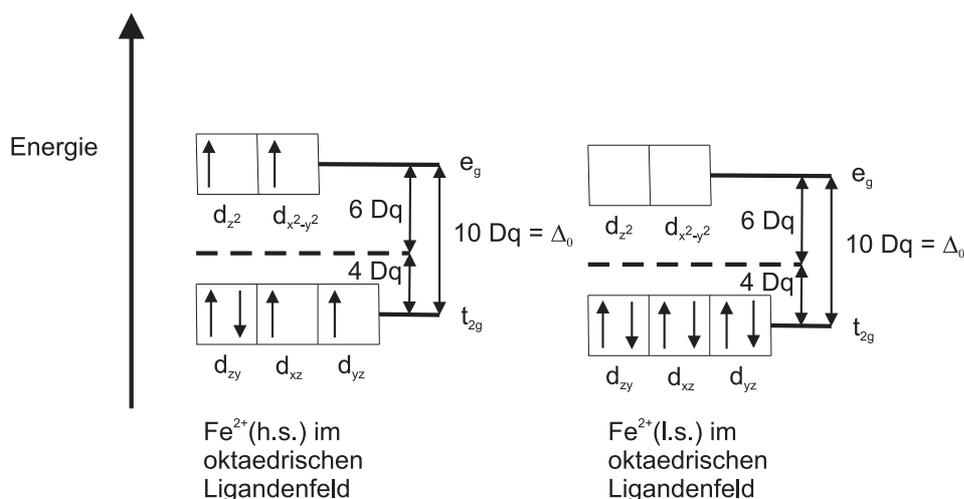


Abbildung 3.2: Besetzung der Orbitale des Fe^{2+} im oktaedrischen Ligandenfeld im high-spin- und low-spin-Zustand.

3.2 Vergleich der einkernigen Komplexe

Einkernige Eisen(II)-Komplexe wurden mit den axialen Liganden 1-Methylimidazol, Methylimidazol, 4-Cyanopyridin, Pyridin, 4-Phenylpyridin und 4-Dimethylaminopyridin hergestellt.

Mit dem äquatorialen Liganden L1a existieren mit Imidazol, 4-Cyanopyridin, Pyridin und 4-Phenylpyridin Spinübergangs-Verbindungen. Die Komplexe mit DMAP und 1-MeIm liegen im high-spin-Zustand vor. Der Ligand L1b bildet mit allen axialen Liganden Spinübergangs-Komplexe, sofern diese synthetisierbar sind, was mit Imidazol nicht gelungen ist. Mit den Liganden L1c und L1d können nur high-spin-Verbindungen hergestellt werden. Es kann bei den einkernigen Komplexen die Tendenz festgestellt werden, dass der am stärksten elektronenziehende äquatoriale Ligand den high-spin-Zustand stabilisiert, was daran liegt, dass hier die Ligandenfeldaufspaltung am geringsten ist. Der Einfluss der äquatorialen Liganden auf den Anstieg der Ligandenfeldaufspaltung ist folgendermaßen.

$$d < c < a < b$$

Einen weiteren Einfluss auf die Möglichkeit eines Spinübergangs haben die axialen Liganden. Mit den am meisten basischen Liganden sollten die stabilsten Fe(II)-Komplexe entstehen. In Abb. 3.6 sind die für die Synthese der einkernigen Komplexe verwendeten axialen Liganden und die pK_a -Werte ihrer konjugierten Säuren gezeigt. [104–107]

4-DMAP stellt mit einem pK_a -Wert von 9.71 den basischsten axialen Liganden

Tabelle 3.1: Überblick über die magnetischen Eigenschaften der einkernigen Eisenkomplexe.

	Fe1a	Fe1b	Fe1c	Fe1d
<i>N</i> -MeIm	h.s.	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 175 K abrupt	h.s.	h.s.
Im	h.s.↔l.s. ^a Hysterese $T_{1/2}$ ↓ 230 K $T_{1/2}$ ↑ 310 K	-	-	-
4-CNPY	h.s.↔l.s. ^a $T_{1/2}$ 1 275 K $T_{1/2}$ 2 115 K stufenweise	h.s.↔l.s. ^a $T_{1/2}$ 335 K graduell	h.s. ^a	-
Py	h.s.↔l.s. ^a $T_{1/2}$ 200 K graduell	h.s.↔l.s. ^a $T_{1/2}$ 190 K abrupt	h.s. ^a	h.s. ^a
DMAP	h.s. ^a	h.s.↔l.s. ^a Hysterese $T_{1/2}$ ↓ 174 K $T_{1/2}$ ↑ 183 K	h.s. ^a	h.s. ^a
PhPy	h.s.↔l.s. Hysterese $T_{1/2}$ ↓ 232 K $T_{1/2}$ ↑ 235 K	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 175 K	-	-

^abekannter Komplex [60, 103]

dar. Mit 4-DMAP entsteht mit dem stärksten äquatorialen Liganden b der Komplex Fe1b×2 4-DMAP der einen Spincrossover mit Hysterese zeigt. 4-Cyanopyridin hat mit einem pK_a -Wert von 1.86 die geringste Basizität. Hier ist es möglich mit L1a und L1b Spincrossover-Verbindungen herzustellen. Dies ist auch mit Pyridin und 4-Phenylpyridin der Fall, die ziemlich ähnliche pK_a -Werte aufweisen. *N*-Methylimidazol mit einem pK_a -Wert von 7.52 zeigt die gleiche Eigenschaft wie 4-DMAP. Es bildet mit dem Liganden L1b einen Spincrossover-Komplex. Imidazol jedoch bildet mit einem geringfügig kleinerem pK_a -Wert mit dem Ligand L1a einen Spincrossover-Komplex. Dieser pK_a -Wert ist jedoch etwas gesondert zu betrachten, da er sich auf die π -Donor/Akzeptor-Stärke bezieht und alle anderen ein Maß für die σ -Donor/Akzeptor-Stärke sind. Imidazol zeigt außerdem die Ausnahme, dass es nicht gelungen ist mit den Liganden L1b–L1d sechsfach koordinierte Eisen(II)-Komplexe zu synthetisieren, weshalb nicht gesagt werden kann,

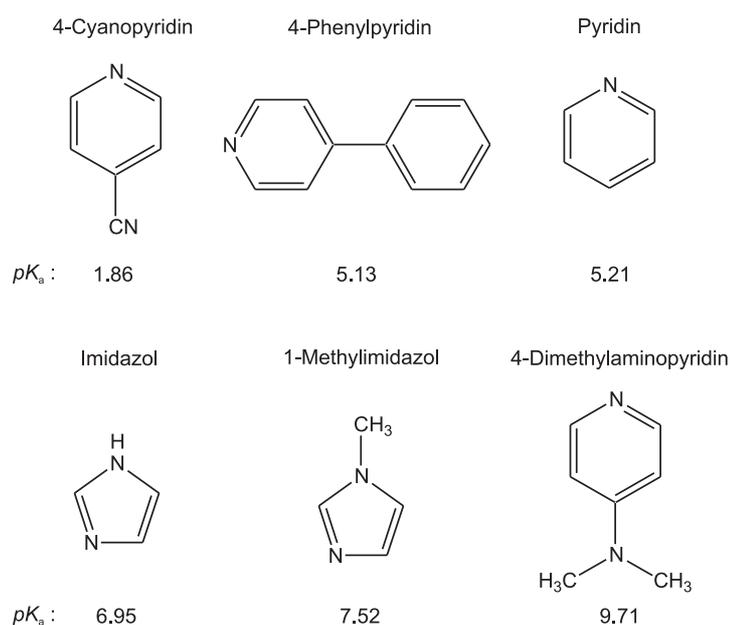


Abbildung 3.3: pK_a -Werte der konjugierten Säuren der axialen Liganden einkerniger Komplexe. [104–107]

ob diese Komplexe vielleicht Spincrossover zeigen. Das selbe trifft auch für die Kombination des Liganden L1d mit 4-Cyanopyridin als axialen Liganden zu. Der optimale Bereich der pK_a -Werte um einkernige Spinübergangs-Komplexe zu synthetisieren liegt also zwischen 1.8 und 5.3. Jedoch ist der Einfluss der axialen Liganden auf die magnetischen Eigenschaften nicht so hoch, wie der der äquatorialen Liganden. Es ist bisher nicht möglich mit den Liganden L1c und L1d Spincrossover-Komplexe herzustellen. Aus diesem Grunde, wird das im Fall von 4-Phenylpyridin nicht mehr versucht.

An Hand der erhalten Kristallstrukturen kann man sehen, dass sich die Moleküle in der Elementarzelle bei fast allen Komplexen so anordnen, dass sie um 180° zueinander verdreht sind. Ausserdem sind sie gegeneinander in der Höhe verschoben und etwas eingerückt, so dass sie sich mit den Phenylringen des äquatorialen Liganden übereinanderlagern (siehe Abb. 3.4). Die Abstände der Phenylringe liegen jedoch je nach Komplex zwischen 7.5–11 Å, so dass hier keine intermolekularen Wechselwirkungen wie z. B. π -stacking zu beobachten sind.

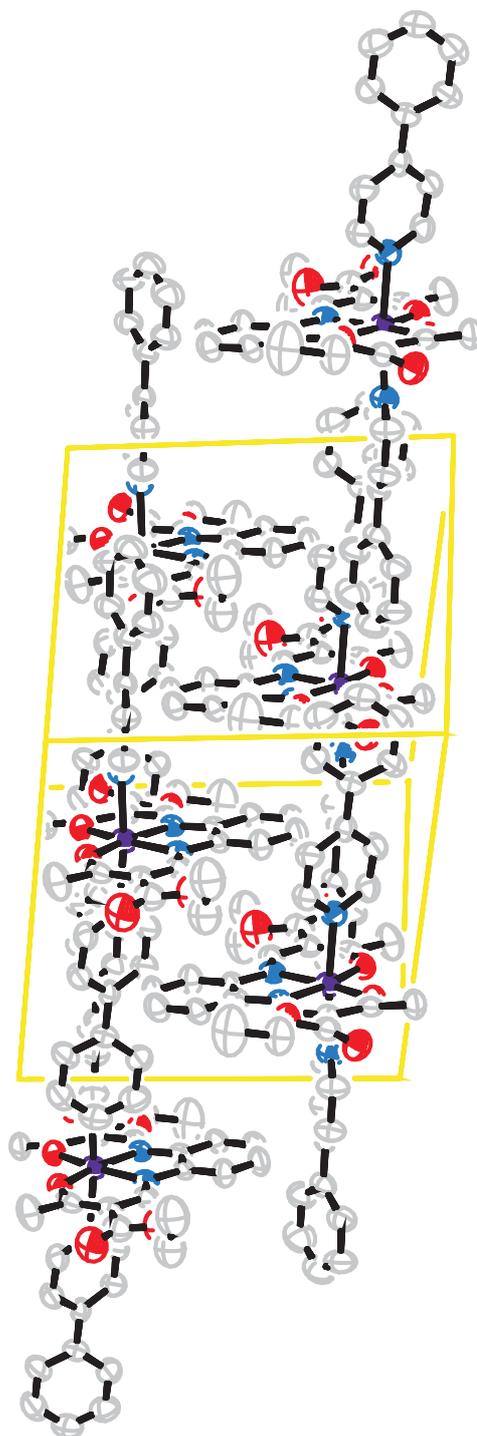


Abbildung 3.4: Molekülpackung des Komplexes Fe1a \times 2 4-Phenylpyridin.

Eine Ausnahme bildet der in Abb. 3.5 gezeigte high-spin-Komplex Fe1a \times 2 2-Methylimidazol. Hier lagern sich die Moleküle in Ebenen an, in denen jeweils zwei Komplexschichten um 180° vertikal zueinander verdreht sind. Diese sind mit Wasser-

stoffbrückenbindungen miteinander verknüpft, welche durch das Proton am nichtkoordinierten Stickstoffatom eines Methylimidazolmoleküls mit dem Sauerstoffatom einer Estergruppe des äquatorialen Liganden zu Stande kommen. Innerhalb der Schichten bildet das Proton des zweiten Methylimidazolmoleküls Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Sauerstoffatom der zweiten Estergruppe. Diese doppelschichtigen Ebenen wiederholen sich und sind auch jeweils um 180° horizontal zueinander verdreht.

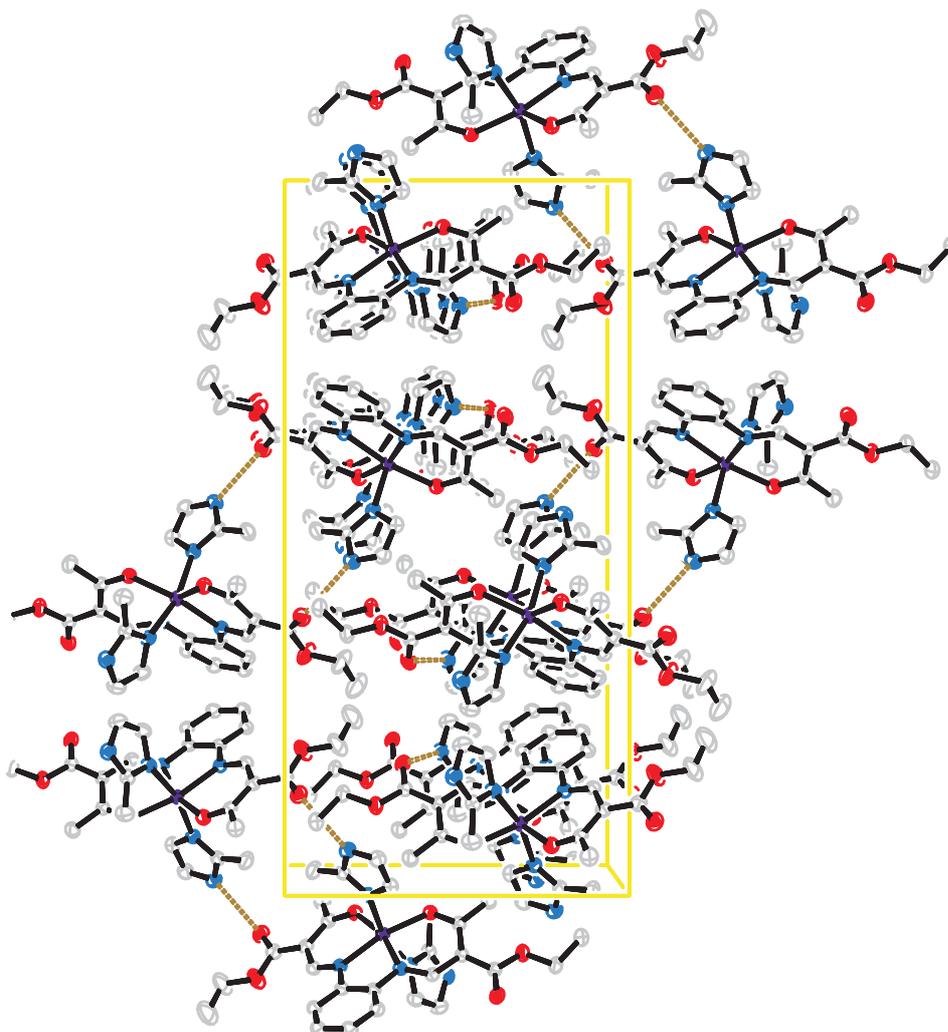


Abbildung 3.5: Molekülpackung des Komplexes Fe1a \times 2 2-Methylimidazol.

Vergleicht man die schon bekannten und die neu hergestellten einkernigen Komplexe miteinander, stellt man fest, dass der äquatoriale Ligand L1a am ehesten kooperative Effekte, also Hysterese zeigt. Hier zeigen die Komplexe mit Imidazol und 4-PhPy Hysterese. Im Fall von Fe1a \times 2 Imidazol ist diese Kooperativität auf das Vorhandensein eines zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzwerkes zurückzuführen. [60]

Vergleicht man die Fe-Fe-Abstände zwischen den Molekülen der Komplexe Fe1a×2 4-Phenylpyridin und Fe1b×3 4-Phenylpyridin ist festzustellen, dass sie im ersten Fall 8.04 Å und im zweiten Fall 9.34 Å betragen. So dass die 3 K breite Hysterese beim Fe1a×2 4-Phenylpyridin auf die dichtere Packung der Moleküle zurückzuführen ist. Der längere Fe-Fe-Abstand beim Fe1b×3 4-Phenylpyridin kommt wahrscheinlich durch das zusätzliche in der Elementarzelle vorhandene 4-Phenylpyridin zu Stande. Der Kooperativitätsfaktor für Fe1a×2 4-Phenylpyridin beträgt 1.15, was die beobachtete Hysterese bestätigt. Im Falle von Fe1b×3 4-Phenylpyridin, welcher keine Hysterese zeigt beträgt dieser nur 0,32, was deutlich unter eins liegt und somit für keine kooperativen Effekte spricht. Mit dem Ligand L1b zeigt nur der Komplex Fe1b×2 4-Dimethylaminopyridin eine Hysterese. Die kritischen Temperaturen $T_{1/2}$ liegen bei dem äquatorialen Liganden L1a höher als bei dem Liganden L1b. Eine Ausnahme bildet hier nur der Komplex Fe1a×2 4-Cyanopyridin. Die Packungseffekte haben allerdings auch einen Einfluss auf die kritischen Temperaturen $T_{1/2}$, sodass um die Substituenteneinflüsse genau zu bestimmen Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften in Lösung durchgeführt werden müssen. Bei den Komplexen Fe1a×2 4-Cyanopyridin, Fe1a×2 4-Phenylpyridin und Fe1b×2 4-Dimethylaminopyridin tritt ein *LIESST*-Effekt auf. Laut *Letard et al.* liegen die T_{LIESST} umso höher, je tiefer die $T_{1/2}$ des Spincrossovers liegen. [31] Das zeigt sich auch bei diesen drei Komplexen (siehe Tab. 3.2).

Tabelle 3.2: Vergleich der $T_{1/2}$ und der T_{LIESST} der einkernigen Komplexe.

Komplex	$T_{1/2}$	T_{LIESST}
Fe1a×2 4-Cyanopyridin	270 K	40 K
Fe1a×2 4-Phenylpyridin	230 K	42 K
Fe1b×2 4-Dimethylaminopyridin	180 K	53 K

3.3 Vergleich der zweikernigen Komplexe

Zweikernige Eisen(II)-Komplexen werden mit den von den einkernigen Komplexen bekannten axialen Liganden und zusätzlich mit 3,5-Lutidin hergestellt. 3,5-Lutidin wird herangezogen, um zu versuchen, ob durch die beiden Methylgruppen, die es vom Pyridin unterscheiden, Packungseffekte erzeugt werden können, die Hysteresen hervorrufen. Ihre magnetischen Eigenschaften sind in Tab. 3.3 aufgeführt.

Tabelle 3.3: Überblick über die magnetischen Eigenschaften der zweikernigen Eisenkomplexe.

	Fe ₂ 2a	Fe ₂ 2b	Fe ₂ 2c	Fe ₂ 2d
N-MeIm	h.s.	h.s.↔l.s. Hysterese $T_{1/2}\downarrow$ 170 K $T_{1/2}\uparrow$ 196 K	-	-
4-CNPy	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 260 K graduell unvollständig	-	-	h.s.
Py	h.s.↔l.s. $T_{1/2}1$ 200 K $T_{1/2}2$ 90 K stufenweise unvollständig	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 125 K stufenweise unvollständig	h.s.	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 175 K graduell unvollständig
4-DMAP	h.s.	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 150 K graduell unvollständig	h.s.	h.s.
3,5-Lutidin	h.s.	h.s.	h.s.	h.s.
4-PhPy	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 215 K allmählich	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 150 K graduell unvollständig	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 150 K graduell unvollständig	h.s.

Wie bei den einkernigen Komplexen zeigt sich auch hier, dass mit dem äquatorialen Liganden b gefolgt von Ligand a die besten Bedingungen für Spincrossover eingestellt werden können. Es ergibt sich hier fast das gleiche Bild wie bei den einkernigen Komplexen. Ausser dass, bei den zweikernigen Komplexen mit den Liganden c und d jeweils ein Spincrossover zu beobachten ist. Das ist einmal der Komplex $\text{Fe}_2\text{2c} \times 4$ 4-Phenylpyridin der einen unvollständigen, graduellen Spinübergang zeigt und der Komplex $\text{Fe}_2\text{2d} \times 4$ Pyridin welcher ebenfalls einen unvollständigen, graduellen Spinübergang zeigt. Der axiale Ligand 3,5-Lutidin mit seinem pK_a -Wert von 6.14 (siehe Abb. 3.6) zeigt mit keinem äquatorialen Liganden einen Spincrossover. Es werden immer high-spin-Komplexe erhalten. Der Grund hierfür ist die sterische Beschaffenheit des 3,5-Lutidins, welches durch die beiden Methylgruppen breiter ist als das Pyridin und dadurch das Auftreten von Packungseffekten verhindert wird.

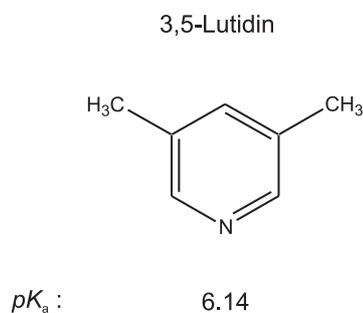


Abbildung 3.6: pK_a -Wert der konjugierten Säure des axialen Liganden 3,5-Lutidin. [108]

Im optimalen Bereich des pK_a -Wertes liegen hier die Liganden Pyridin und 4-Phenylpyridin, die mit ihren ziemlich ähnlichen pK_a -Werten (siehe Abb. 3.6) mit jeweils drei äquatorialen Liganden Spinübergänge zeigen. Sterisch betrachtet scheinen sich also längere, schmale, axiale Liganden wie 4-Phenylpyridin gut für Spincrossover-Verbindungen zu eignen, wohingegen sich Liganden die breiter sind als Pyridin negativ auf das Spincrossover-Verhalten auswirken. Weiterhin lässt sich sagen, dass der axiale Ligand mit dem niedrigsten pK_a -Wert (4-CNPY) mit dem Liganden L2a einen Spincrossover-Komplexe bildet, was sicher auch mit dem Ligand L2b der Fall ist, jedoch ist es hier nicht gelungen einen oktaedrischer Komplex zu synthetisieren. Die axialen Liganden mit den höchsten pK_a -Werten (4-DMAP, N-MeIm) bilden mit dem Liganden L2b Spincrossover-Komplexe. Bei dem Komplex $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ 1-Methylimidazol zeigen die erhaltenen Kristalle eine 26 K breite Hysterese. Werden die Kristalle zerrieben und erneut vermessen, ist diese Hysterese fast vollständig verschwunden (siehe Abb. 2.38). Das erhaltene pulverförmige Produkt zeigt von vornherein nur einen unvollständigen Spin-

übergang ohne Hysterese. Das bedeutet die Hysterese kommt durch Packungseffekte im Kristall, durch die die magnetischen Domänen perfekt angeordnet sind, zu Stande. Das ist der einzige zweikernige in dieser Arbeit hergestellte Komplex, der Kooperativität zeigt. Der Kooperativitätsfaktor beträgt 2.05. In Abb. 3.7 ist die Packung der Moleküle in der Elementarzelle dargestellt.

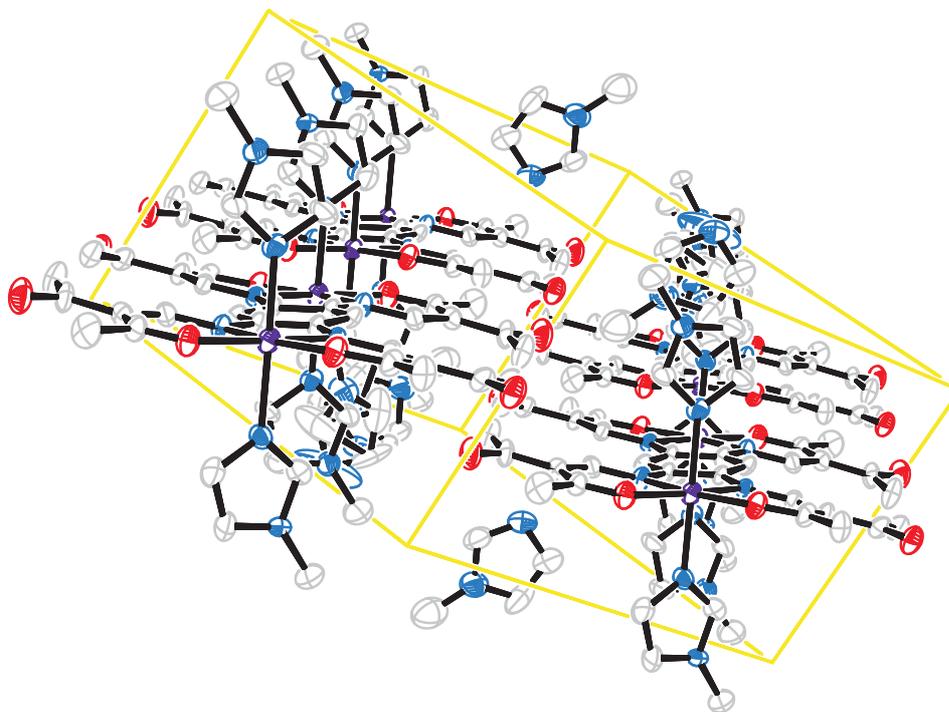


Abbildung 3.7: Molekülpackung des Komplexes $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol.

Die Moleküle sind in zwei parallelen Strängen hintereinander angeordnet. Die intramolekularen Fe-Fe-Abstände betragen 8.20 \AA , die intermolekularen Fe-Fe-Abstände in den Strängen betragen ebenfalls 8.20 \AA , die zwischen den Strängen 14.31 \AA . Bei allen anderen Kristallstrukturen, die von den zweikernigen Komplexen bekannt sind, ist die Packung so wie im Fall von $\text{Fe}_22\text{a} \times 8$ Pyridin (siehe Abb. 3.8), weshalb nur bei dem Komplex $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ 1-Methylimidazol Kooperativität zu beobachten ist.

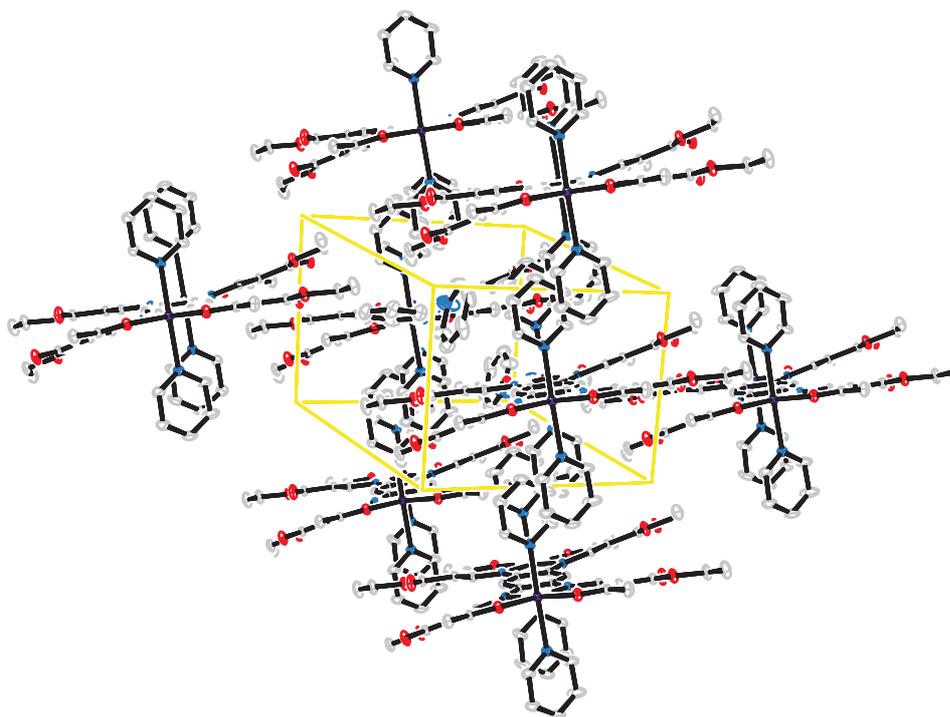


Abbildung 3.8: Molekülpackung des Komplexes $\text{Fe}_2\text{a} \times 4$ Pyridin.

Hier sind die Moleküle so angeordnet, dass sie sich mit den axialen Pyridinliganden hintereinander lagern. Die Pyridinmoleküle sind ca. 4 \AA voneinander entfernt. Die intermolekularen Fe-Fe-Abstände betragen 15.8 \AA .

3.4 Dreikernige Komplexe

Da sich die Synthese der Liganden L3a, L3b und L3d schwierig gestaltet, kann nur der Ligand L8c hergestellt werden. Es gelingt von diesem die Fe(II)-Komplexe mit den axialen Liganden Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin darzustellen. Diese zeigen jedoch ein untypisches magnetisches Verhalten (siehe Abschnitt 2.3.2). Das allmähliche Abfallen des effektiven magnetischen Momentes könnte auf antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen sein. Die Kopplungskonstante J kann jedoch nicht bestimmt werden, da die Graphen nicht vernünftig gefittet werden können. Das ist ein Indiz dafür, dass es sich hier nicht um antiferromagnetische Wechselwirkungen handelt. Diesen Verdacht bestätigen auch die *Mössbauer*-Untersuchungen, da hier Quadrupolaufspaltungen gemessen werden, die weder einem Fe(II)-high-spin-Komplex noch einem Fe(II)-low-spin-Komplex zugeordnet werden können. Das legt die Vermutung nahe, dass die Komplexe

hier teilweise in ihrer μ -oxo-Form vorliegen und so die eigenartigen Suszeptilitätsdaten zu Stande kommen. Da aus den Ergebnissen der ein- und zweikernigen Komplexe geschlussfolgert werden kann, dass sich der Ligandrest c nicht besonders eignet um Spincrossover-Komplexe herzustellen und die Liganden L3a, L3b und L3d im Rahmen dieser Arbeit nicht sauber synthetisierbar sind, werden keine weiteren dreikernigen Komplexe hergestellt.

3.5 Vergleich der polymeren Komplexe

Polymere Eisen(II)-Komplexe werden mit den axialen Liganden 4,4'-Bipyridin, 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethan und *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)-ethylen hergestellt. Ihre magnetischen Eigenschaften sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Tabelle 3.4: Überblick über die magnetischen Eigenschaften der polymeren Eisenkomplexe.

	Fe1a	Fe1b	Fe ₂ 2a	Fe ₂ 2b
bipy	h.s.	h.s.↔l.s. Hysterese $T_{1/2\downarrow}$ 219 K $T_{1/2\uparrow}$ 237 K	h.s.	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 150 K unvollständig graduell
bpa	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 190 K graduell unvollständig	h.s.↔l.s. zwei Hysteresen $T_{1/2\downarrow 1}$ 128 K $T_{1/2\uparrow 1}$ 117 K $T_{1/2\downarrow 2}$ 91 K $T_{1/2\uparrow 2}$ 99 K	h.s.↔l.s. $T_{1/2 1}$ 170 K $T_{1/2 2}$ 80 K stufenweise unvollständig	h.s.↔l.s. $T_{1/2}$ 175 K graduell unvollständig
bpe	h.s.	h.s.	h.s.	h.s.

Polymere Komplexe werden nur mit den äquatorialen Liganden 1a, 1b, 2a und 2b hergestellt, weil sich im Laufe dieser Arbeit gezeigt hat, dass sich die axialen Ligandreste c und d nicht besonders eignen um Spincrossover-Verbindungen zu synthetisieren. Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, eignet sich der axiale Ligand *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)-ethylen nicht um Spincrossover-Komplexe herzustellen, obwohl er mit einem pK_a -Wert von 5.82 (siehe Abb. 3.9) in dem Bereich liegt, in dem das möglich sein sollte. Das Auftreten von Spinübergängen verhindert hier wahrscheinlich die Doppelbindung zwischen den Pyridinringen, da durch diese die Flexibilität des axialen Liganden, welche für einen Spinübergang notwendig ist (siehe Abschnitt 3.1), nicht mehr gegeben ist. Dafür spricht

auch, dass *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)-ethylen in den erhaltenen Kristallstrukturen immer planar ist, wohingegen bei 4,4'-Bipyridin die Pyridinringe um die C-C-Einfachbindung rotieren und so der Ligand nie planar vorliegt. Das ist auch bei 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethan der Fall.

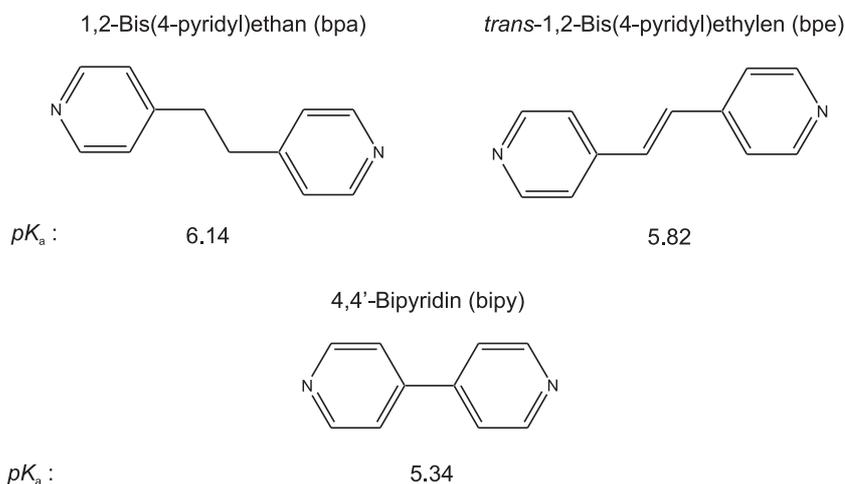


Abbildung 3.9: pK_a -Werte der konjugierten Säuren der axialen Liganden bpa, bpe und bipy. [107, 109]

Mit diesem axialen Liganden zeigen alle synthetisierten Komplexe Spinübergänge. Hier ist der axiale Ligand, dadurch, dass die Pyridinmoleküle nur über Einfachbindungen miteinander verbunden sind, flexibel genug um die Winkel- und Bindungslängenänderungen während des Spinübergangs innerhalb der Ketten zuzulassen. Mit dem axialen Liganden 4,4'-Bipyridin, von dem auch schon polymere Komplexe literaturbekannt sind [46], zeigen die Komplexe mit den äquatorialen Liganden 1b und 2b Spincrossover. Es zeigt sich also, dass hier die äquatorialen Ligandreste b am besten geeignet sind Komplexe mit Spinübergängen zu bilden. Im Falle des Komplexes $Fe1b \times 4,4'$ -Bipyridin tritt das bei dem Komplex $Fe_22b \times 4$ 1-Methylimidazol beschriebene Phänomen andersherum auf. Das bedeutet, hier zeigen die Kristalle keinen Spinübergang, aber die amorphe Verbindung zeigt einen Spinübergang mit einer 18 K breiten Hysterese. Werden die Kristalle zerrieben, ist dann ebenfalls der Spinübergang zu erkennen. Die Ketten sind im Kristall so gepackt, dass sie mit ihren Phenylringen nicht übereinander liegen und so intermolekulare Wechselwirkungen wie z. B. π -stacking auftreten können, sondern mit den Phenylringen, die auf gleicher Höhe liegen wie Zahnräder ineinander greifen (siehe Abb. 3.10).

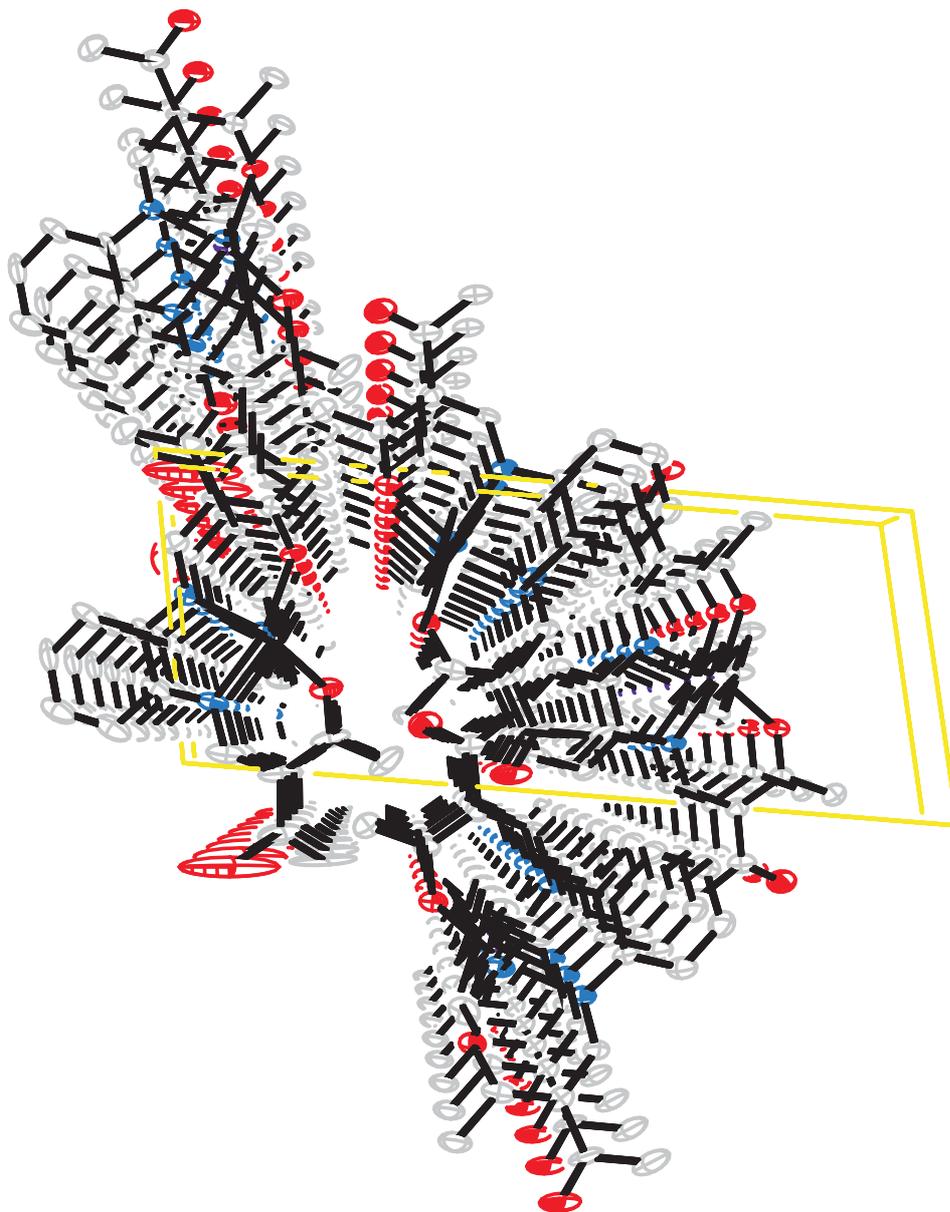


Abbildung 3.10: Molekülpackung des Komplexes $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin.

Es ist anzunehmen, dass durch diese Molekülpackung und die Kristallisation in der Raumgruppe $P\bar{1}$ die Moleküle so starr gepackt sind, dass dadurch der Spinübergang verhindert wird. Es können jedoch trotz Variation des Lösemittels der Kristallansätze nur Kristalle mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ erhalten werden.

Tabelle 3.5: Vergleich der $T_{1/2}$ und der T_{LIESST} der polymeren Komplexe.

Komplex	$T_{1/2}$	T_{LIESST}
Fe1b×bipy	228 K	51 K
Fe1b×bpa	1. 124 K 2. 95 K	45 K 55 K
Fe ₂ 2b×bpa	80 K	65 K

Bei den Komplexen Fe1b×bipy, Fe1b×bpa und Fe₂2b×bpa kann ein *LIESST*-Effekt beobachtet werden. Hier kann die These von *Letard et al.* dass die T_{LIESST} umso höher liegen, je tiefer die $T_{1/2}$ liegen [31] wieder bestätigt werden (siehe Tabelle 3.5).

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die magnetischen Eigenschaften von ein-, zwei- und dreikernigen, sowie polymeren Eisen(II)-Komplexen beschrieben. Diese wurden mittels SQUID-Magnetmessungen, *Mössbauer*-Spektroskopie und Reflektivitätsmessungen untersucht. Einkernige, zweikernige und polymere Komplexe konnten kristallisiert und ihre Struktur mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Durch die Wahl der richtigen axialen Liganden gelang es auf der Basis eines von *Jäger et al.* vorgestellten Ligandensystems einkernige Eisen(II)-Komplexe mit Spincrossover-Eigenschaften zu synthetisieren. Hier erwiesen sich *N*-Methylimidazol und 4-Phenylpyridin als geeignet. Diese Spincrossover konnten mit *Mössbauer*-Spektroskopie und SQUID-Messungen verfolgt werden. Außerdem bestand auch die Möglichkeit sie durch die erhaltenen Röntgenkristallstrukturanalysen, durch die typischen Änderungen der Bindungswinkel und Längen am Zentralmetall nachzuweisen. Die schon im Vorfeld dieser Arbeit gemachte Beobachtung, dass sich die Liganden 1a und 1b besser als die Liganden 1c und 1d zur Synthese von Spincrossover-Komplexen eignen, konnte bestätigt werden. Mit Hilfe von Laserlicht gelang es bei schon bekannten und neu synthetisierten einkernigen Komplexen zwischen dem high-spin-Zustand und dem low-spin-Zustand zu schalten. Hierbei zeigte der Komplex $\text{Fe1b} \times 2$ 4-Dimethylaminopyridin den grössten Effekt. Je nach Wellenlänge konnten bis zu 60 % der Moleküle von dem low-spin in den high-spin-Zustand angeregt werden. Bei dem Komplex $\text{Fe1a} \times 2$ 4-Phenylpyridin gelang dies mit 30 % der Moleküle.

Auf der Basis des 1,2,4,5-Tetraamino-benzol-tetrahydrochlorids ist es gelungen eine neue Synthese für einen achtzähligen Liganden zu entwickeln. Dieser bietet die gleiche Variabilität wie die vierzähligen Liganden, da auch hier die Ligandreste a, b, c und d an dem Liganden ausgetauscht werden können. Als axiale Liganden wurden hier *N*-Methylimidazol, 4-Cyanopyridin, Pyridin, Dimethylaminopyridin, 2,5-Lutidin und 4-Phenylpyridin benutzt. Es stellte sich heraus, dass die zweikernigen Komplexe meist dazu neigen unvollständige Spincrossover zu vollziehen, wie das bei den Komplexen $\text{Fe}_2\text{2a} \times 4$ 4-Cyanopyridin, $\text{Fe}_2\text{2a} \times 4$ Pyridin, $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ Pyridin, $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ 4-Dimethylaminopyridin, $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ 4-Phenylpyridin, $\text{Fe}_2\text{2c} \times 4$ 4-Phenylpyridin und $\text{Fe}_2\text{2d} \times 4$ Pyridin der Fall war.

Vollständige Spinübergänge zeigten die beiden Komplexe $\text{Fe}_22\text{a} \times 4$ 4-Phenylpyridin und $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ N-Methylimidazol, wobei $\text{Fe}_22\text{b} \times 4$ N-Methylimidazol hier eine besondere Stellung hat, da der vollständige Spinübergang mit einer 26 K breiten Hysterese nur in der kristallinen Form der Verbindung zu beobachten war. Die amorphe Substanz zeigte dieses Verhalten nicht. Die Kooperativität des Spinübergang konnte also eindeutig auf Packungseffekte im Kristall zurück geführt werden. Es zeigte sich, dass auch hier, wie bei den einkernigen Komplexen, die Ligandreste a und b am besten geeignet waren um Spinübergangsverbindungen herzustellen. Mit dem axialen Ligand 3,5-Lutidin konnten keine Spincrossover-Verbindungen hergestellt werden, hier entstanden immer nur high-spin-Komplexe.

Weiterhin konnte im Laufe dieser Arbeit die Synthesevorschrift zur Herstellung von 1,3,5-Triformylphloroglucin aus Phloroglucin weiterentwickelt und verbessert werden. Es wurde eine Synthese entwickelt um aus dem so erhaltenen 1,3,5-Triformylphloroglucin einen zwölfzähligen Liganden zu synthetisieren. Dies gelang mit dem Ligandrest c, so dass mit dem Liganden L3c mit den axialen Liganden Pyridin und 4-Dimethylaminopyridin dreikernige Eisen(II)-Komplexe synthetisiert werden konnten. Diese zeigten jedoch keine Spinübergänge, sondern lagen immer im high-spin-Zustand vor. Was auch zu erwarten war, da sich bei den ein- und zweikernigen Komplexen schon gezeigt hatte, dass die Tendenz der Ligandreste c, Spinübergänge zu begünstigen nicht sehr hoch ist.

Ausserdem konnten polymere Spinübergangskomplexe auf der Grundlage der vierzähligen und achtzähligen Liganden synthetisiert werden. Um das zu erreichen wurden 4,4'-Bipyridin, 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethan und *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene als verbrückende Liganden eingesetzt. Diese polymeren Komplexe wurden nur von den axialen Liganden 1a, 1b, 2a und 2b hergestellt, da sich im Laufe der Arbeit immer wieder bestätigte, dass sich die Ligandreste c und d nicht für die Synthese von Spincrossover-Verbindungen eignen. Mit dem axialen Ligand 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethan konnte mit allen vier equatorialen Liganden Komplexe erhalten werden, die Spinübergänge zeigten. Mit dem Ligand 1b konnte sogar ein fast vollständiger Spinübergang erhalten werden, welcher mit zwei Hysteresen einhergeht. Es zeigte sich dass der axiale Ligand *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethylene völlig ungeeignet war um Spinübergänge zu beobachten, was an dem Vorhandensein der Doppelbindung liegt. Da durch diese die Flexibilität des Liganden, welche für den Spinübergang notwendig ist, nicht mehr gegeben ist. Mit dem axialen Liganden 4,4'-Bipyridin konnten Spinübergänge mit den Liganden 1b und 2b beobachtet werden. 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethan bildete mit allen eingesetzten äquatorialen Liganden

Spincrossover-Verbindungen. Bei dem Komplex $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin trat interessanterweise der umgekehrte Effekt als bei dem Komplex $\text{Fe}_2\text{2b} \times 4$ N-MeIm auf. Diesmal trat der Spinübergang mit einer 18 K breiten Hysterese nicht in den Kristallen, sondern nur in der amorphen Verbindung und den zerriebenen Kristallen auf. Hier war also die Packung der Moleküle im Kristall so starr, dass der Spinübergang verhindert wurde. Bei den polymeren Komplexen $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin, $\text{Fe1b} \times 1,2$ -Bis(4-pyridyl)-ethan und $\text{Fe}_2\text{2a} \times 1,2$ -Bis(4-pyridyl)-ethan konnte ein *LIESST*-Effekt nachgewiesen werden. Dieser war bei der Verbindung $\text{Fe1b} \times 1,2$ -Bis(4-pyridyl)-ethan am stärksten ausgeprägt. Hier konnten bei einer Bestrahlung von Laserlicht mit der Wellenlänge von 647.1–676.4 nm ca. 90 % der Moleküle in den high-spin-Zustand angeregt werden. Bei der selben Wellenlänge gelang das im Fall von $\text{Fe}_2\text{2a} \times 1,2$ -Bis(4-pyridyl)-ethan mit 65 % der Moleküle und im Fall von $\text{Fe1b} \times 4,4'$ -Bipyridin mit 20 % der Moleküle.

5 Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik

Alle Arbeiten, soweit nicht anders vermerkt, wurden mittels Inertgastechiken unter Argon durchgeführt. [99] Alle Lösemittel wurden, wie in der Literatur beschrieben, gereinigt und unter Argonatmosphäre destilliert. [110] Alle weiteren Substanzen wurden, soweit nicht anders beschrieben, ohne besondere Reinigung eingesetzt.

5.2 Ausgangssubstanzen, Lösemittel und Reagenzien

1-Methylimidazol, purum $\geq 98\%$ (Fluka)

1,2-Bis-(4-pyridyl)-ethan, 99 % (Acros)

1,2,4,5-Tetraamino-benzol-tetrahydrochlorid, $\geq 90\%$ (Fluka)

4-Cyanopyridin, 98 % (Acros)

4-Dimethylaminopyridin, 99 % (Acros)

4,4'-Bipyridin, 98 % (Acros)

Acetessigsäureethylester, 99 %

Acetylaceton, $\geq 99\%$

Acetylchlorid, p.a. $\geq 99\%$

Celite 545, $\geq 99\%$ (Fluka)

Dichlormethan, purum $\geq 99.8\%$

Diethyl-(ethoxymethylenmalonat), $\geq 99\%$ (Acros)

Eisen(III)-chlorid, wasserfrei, 98 % (Fluka)

Eisen $\geq 99\%$ (Merck)

Essigsäureethylester, puriss. p.a. $\geq 99.5\%$ (Fluka)

Essigsäure, puriss. p.a. $\geq 99.8\%$ (Fluka)

Essigsäureanhydrid, puriss. p.a. $\geq 99.8\%$ (Fluka)

Ethyl-(ethoxymethylen)-cyanoacetat, 98 % (Acros)

Hexamethylentetramin, 99 % (Acros)
Magnesium Späne, 99 % (Grüssing)
Magnesiumsulfat, purum 99 % (Grüssing)
Methanol, puriss. ≥ 99.9 % (Fluka)
N,N-Dimethylformamid, purum p.a. ≥ 99.8 % (Merck)
Natriumhydroxid, purum p.a. ≥ 98 % (Fluka)
o-Phenylendiamin, 98 % (Acros)
Orthoameisensäuretriethylester, ≥ 99 % (Fluka)
p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, 99 % (Acros)
p-Toluolsulfonsäurechlorid, ≥ 99 % (Acros)
Phloroglucin, puriss. ≥ 99 % (Fluka)
Pyridin, ≥ 99 % (Acros)
trans-1,2-(4-pyridyl)-ethylen, 97 % (Acros)
Trifluoressigsäure, 99 % (Acros)

5.3 Analysenmethoden

NMR-Spektren wurden an den Geräten GSX 270, EX 400 und Eclipse 400 der Firma Jeol aufgenommen. Als Lösemittel wurde CDCl_3 verwandt.

Infrarotmessungen wurden an dem Gerät 520 FT-IR der Firma Nicolet durchgeführt.

Massenspektren wurden an den Geräten MAT 95Q der Firma Finnigan und JMS-700 der Firma Joel aufgenommen. Als Ionisierungsmethoden wurden DEI oder FAB verwendet.

Elementaranalysen wurden an dem Gerät Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Kristallstrukturbestimmungen wurden entweder am Oxford-Diffraktometer, am Flächendetektor IPDS der Firma Stoe oder am Kappa-CCD-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius durchgeführt.

Magnetmessungen wurden am MPMSR-XL-SQUID-Magnetometer der Firma Quantum-Design bei zwei Feldstärken in einem Temperaturbereich von 3 bis maximal 350 K durchgeführt. Die Daten wurden um die Magnetisierung des Probenhalters und den Diamagnetismus der Probe korrigiert (siehe Absatz 5.8).

Mössbauer-Spektren wurden an einem herkömmlichen *Mössbauer*-Spektrometer aufgenommen, wobei die Proben in einem Oxford Badkryostaten temperiert wurden. Die Reflektivitätsspektren wurden an einem speziell angefertigten Aufbau ausgestattet mit einem CVI-Spektrometer angefertigt. Das ermöglichte es Reflektivitätsmessungen bei Wellenlängen von 450–950 nm und bei ausgewählten Wellenlängen in Abhängigkeit der Temperatur durchzuführen. Das Spektrometer ist ausgestattet mit einem optischen Detektor der alle reflektierten Intensitäten sammelt und die totale Reflektivität als Funktion der Temperatur ausgibt. Als Lichtquelle wurde eine Halogenlampe verwendet.

Photomagnetische Messungen wurden mit Hilfe eines Spectra Physics Series 2025 Kr⁺ Lasers ($\lambda = 532\ 647\ 830\ \text{nm}$) der über ein optisches Kabel an ein SQUID-Magnetometer MPMS-55 von Quantum-Design gekoppelt ist, durchgeführt. Es wurde mit einem äußeren Magnetfeld von 2 T in einem Temperaturbereich von 2–300 K gemessen. Die Stärke des Laserstrahls wurde auf $5\ \text{mWcm}^{-2}$ eingestellt. Die Daten wurden um die Magnetisierung des Probenhalters und den Diamagnetismus des Liganden korrigiert.

5.4 Synthese von häufig verwandten Ausgangsstoffen

5.4.1 Synthese von Eisen(II)-acetat [99]

In einem Soxhletextraktor werden in einer Extraktionshülse 5.0 g (0.089 mol) gepulvertes Eisen vorgelegt. Ein Rückflusskühler mit T-Stück und Blasenähler wird aufgesetzt und die Apparatur dreimal sekuriert. Der so vorbereitete Extraktor wird auf einen ebenfalls sekurierten Dreihalskolben mit Hahn, in dem sich 100 ml Eisessig und 6 ml Acetanhydrid befinden, aufgesetzt. Das Lösemittel wird zum Sieden erhitzt und reagiert mit dem Eisenpulver im Extraktor zu Eisen(II)-acetat, welches beim Abfließen in den Dreihalskolben gelangt und dort ausfällt. Der entstehende Wasserstoff wird mit dem Schutzgasstrom aus dem Reaktionsgefäß ausgeblasen. Das Eisen(II)-acetat fällt aus

der Extraktionslösung in Form weisser Kristalle aus. Der entstandene Niederschlag wird über eine G3-Fritte abfiltriert, zweimal mit je 30 ml getrocknetem Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Im Laufe dieser Arbeit wurde eine alternative Synthesevorschrift für das Eisen(II)-acetat entwickelt. Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Eisenpulver werden für 5 h in einem Kolben unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Beenden der Reaktion wird das nicht umgesetzte Eisenpulver mit Hilfe eines Magneten aus dem Reaktionskolben entfernt und das Eisen(II)-acetat abfiltriert.

Ausbeute: Sie ist sehr stark von der Dauer der Extraktion abhängig. Bei einer durchschnittlichen Umsatzdauer von 8 h beträgt sie ca. 90 %

IR: $\nu = 1582$ (s, CO), 1448 (s, CH), 1401 (s, CO) cm^{-1} .

Magnetisches Moment: $\mu_{eff} = 5.36 \mu_B$ (Literaturwert: $\mu_{eff} = 5.30 \mu_B$). [98]

5.4.2 Synthese von Triformylphloroglucin [91]

In einem 250 mL Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden, unter inerten Bedingungen, 15.09 g (0.107 mol) Urotropin und 6.01 g (0.047 mol) Phloroglucin vorgelegt. Nach der Zugabe von 90 mL Trifluoressigsäure wird die Reaktionslösung für 2 h bei 100 °C erhitzt. Nach der Zugabe von 150 mL 3 M HCl wird für weitere 2 h auf 100 °C erhitzt. Nachdem die rot-braune Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie über Celite filtriert und zweimal mit je 120 ml Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten gelben organischen Phasen werden mit 150 ml H₂O gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann abfiltriert. Das Dichlormethan wird mittels Kälte-destillation entfernt. Man erhält ein weißes bis leicht rosa Pulver.

Ausbeute: 1.33 g, 13 %.

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.14$ (s, 3H, CHO), 14,11 (s, 3H, OH) ppm.

Elementaranalyse für C₉H₆O₆ :

berechnet C: 51.44 %, H: 2.88 %,

gemessen C: 50.12 %, H: 2.28 %.

5.5 Ligandsynthese

5.5.1 Synthese der Liganden 1a-d

Die Liganden 1a-d wurden wie in der Literatur beschrieben hergestellt [61, 111].

5.5.2 Synthese der Liganden 1'a-d

Die Liganden 1'a-d wurden wie in der Literatur beschrieben hergestellt [72].

5.5.3 Synthese der Liganden 2a-d

In einem 250 mL Zweihals-Schlenkkolben werden 5 g (17.6 mmol) 1,2,4,5-Tetraaminobenzol-tetrahydrochlorid in 30 mL sauerstofffreiem Wasser suspendiert. Zu der Mischung werden langsam

Ligand	n in mmol	m in g	Edukt
2a	174	33	Ethoxymethylenacetessigester (A) [73]
2b	174	28	Ethoxymethylenacetylaceton (B) [111]
2c	174	38	Diethylethoxymethylenmalonat (C)
2d	174	30	Ethyl(ethoxymethylen)cianoacetat (D)

jeweils gelöst in 50 ml absolutem Methanol zugegeben. Nach einer halben Stunde Rühren werden langsam 2.81 g (70.4 mmol) Natriumhydroxid, gelöst in 20 mL sauerstofffreiem Wasser, zugetropft. Nun wird eine Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator hinzugegeben und für 8 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Die nun folgenden Arbeitsschritte können an der Luft erfolgen. Der entstandene Niederschlag wird über einen Faltenfilter abfiltriert, mit viel Methanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Reinheitskontrolle erfolgt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (in CDCl₃) und Elementaranalyse. Bei unvollständiger Umsetzung wird der entstandene Ligand nochmals mit *p*-Toluolsulfonsäure und überschüssigem Ketoenolether für 12 h in Methanol unter Rückfluss gekocht. Das entstandene Produkt wird wieder abfiltriert, mit Methanol gewaschen, an der Luft getrocknet und erneut einer Reinheitskontrolle unterzogen.

Analytik L2a:

Ausbeute: 8.6 g, 69 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ (t, 12H, CH_3), 2.5 (s, 12H, CH_3), 4.2 (q, 8H, CH_2), 7.3 (s, 2H, Aromat), 8.3 (d, 4H, CH), 13.0 (d, 4H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.56$ (CH_3), 31.38 (CH_3), 59.56 (CH_2), 102.27 (Aromat), 105.91 (C-COOC $_2$ H $_5$), 111.36 (Aromat), 130.00 (C-NH), 152.72 (COO), 199.98 (CO) ppm.

IR: $\nu = 1616$ (s, CO) cm^{-1} .

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{O}_{12}$:

berechnet C: 58.44 %, H: 6.06 %, N: 8.02 %

gemessen C: 58.16 %, H: 5.96 %, N: 8.02 %.

MS (FAB $^+$): $m/z(\%) = 698$ (62) [M $^+$].

Analytik L2b:

Ausbeute: 7.2 g, 71 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.38$ (s, 12H, CH_3), 2.58 (s, 12H, CH_3), 7.63 (s, 2H, Aromat), 8.06 (d, 4H, CH), 13.1 (d, 4H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.16$ (CH_3), 31.38 (CH_3), 104.01 (Aromat), 108.48 (C-COOC $_2$ H $_5$), 114.71 (Aromat), 132.84 (C-NH), 195.01 (CO), 196.83 (CO) ppm.

IR: $\nu = 1556$ (s, CO) cm^{-1} .

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_8$:

berechnet C: 62.27 %, H: 5.92 %, N: 9.69 %

gemessen C: 61.67 %, H: 6.06 %, N: 9.61 %.

MS (FAB $^+$): $m/z(\%) = 578$ (6) [M $^+$].

Analytik L2c:

Ausbeute: 11.3 g, 78 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ (t, 12H, CH_3), 1.33 (s, 12H, CH_3), 4.22 (q, 8H, CH_2), 4.29 (q, 8H, CH_2), 7.05 (s, 2H, Aromat), 8.25 (d, 4H, CH), 11.0 (d, 4H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.64$ (CH_3), 59.81 (CH_2), 96.45 (Aromat), 103.98 (C-COOC₂H₅), 111.01 (Aromat), 130.07 (C-NH), 151.65 (COO) ppm.

IR: $\nu = 1589$ (s, CO) cm^{-1} .

Elementaranalyse für $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{16}$:

berechnet C: 55.74 %, H: 6.16 %, N: 6.84 %

gemessen C: 55.56 %, H: 6.18 %, N: 6.87 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 818$ (100) [M^+].

Analytik 2d:

Ausbeute: 6.2 g, 56 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3$ (t, 12H, CH_3), 4.32 (q, 8H, CH_2), 7.05 (s, 2H, Aromat), 7.7 (d, 4H, CH), 10.9 (d, 4H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.13$ (CH_3), 60.21 (CH_2), 83.90 (C-CN) 101.24 (Aromat), 107.49 (CN), 127.06 (Aromat), 157.17 (C-NH), 163.20 (CO) ppm.

IR: $\nu = 2213$ (s, CN) cm^{-1} .

Elementaranalyse für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}_8$:

berechnet C: 57.14 %, H: 4.79 %, N: 17.77 %

gemessen C: 56.45 %, H: 4.90 %, N: 17.38 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 630$ (9) [M^+].

5.5.4 Synthese des Liganden 3c

In einem 500 mL Einhalskolben werden 1.25 g (5.95 mmol) Triformylphloroglucin, 6.62 g (23.8 mmol) L1'c und zwei Spatelspitzen *p*-Toluolsulfonsäure in 250 mL Methanol suspendiert und über Nacht gerührt. Nun wird für 4 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird heiß filtriert und zuerst aus Methanol dann aus Dichlormethan umkristallisiert.

Ausbeute: 4.64 g, 79 %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.31$ (m, 18H, CH_3), 4,18–4.37 (m, 12H, CH_2C), 7.32 (m, 6H, Aromat), 7.45 (m, 6H, Aromat), 8.36 (m, 3H, NCH), 8.64 (m, 3H, NCH), 11.08 (m, 3H, NH), 13.48–14.28 (m, 3H, NH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 12.62$ (CH_3), 59.31 (CH_2), 107.99 (C-COOC $_2\text{H}_5$), 118.03 (Aromat), 121.05 (Aromat), 126.06 (C=C), 132.09 (Aromat), 153.16 (C-N), 165.21 (CO), 168.21 (C-N), 184.28 (CO) ppm.

IR: $\nu = 1725$ (s, C=O), 1688 (s, C=O), 1649 (s, C=O) cm^{-1}

Elementaranalyse für $\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_{15}$:

berechnet C: 61.81 %, H: 5.49 %, N: 8.48 %

gemessen C: 61.75 %, H: 5.66 %, N: 8.47 %.

MS (FAB $^+$): $m/z(\%) = 990$ (12) [M^+].

5.6 Komplexsynthese

5.6.1 Synthese der einkernigen Komplexe

5.6.1.1 Fe1a \times 2 2-Methylimidazol

In 30 mL Methanol werden 1.32 g (7.59 mmol) Eisen(II)-acetat, 2.08 g (5.36 mmol) L1a und 14.38 g (175 mmol) 2-Methylimidazol suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird in das Tiefkühlfach (-20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von Fe1a \times 2 2-Methylimidazol zu ermöglichen. Es fallen nach einer Woche feine Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.

Ausbeute: 1.54 g, 47 %.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Fe} \times 2 \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$:

berechnet C: 55.45 %, H: 5.65 %, N: 13.86 %

gemessen C: 55.35 %, H: 5.76 %, N: 13.62 %.

MS (FAB $^+$): $m/z(\%) = 442$ (23) [M^+].

5.6.1.2 Fe1a×2 1-Methylimidazol

In 30 mL Methanol werden 0.52 g (3.04 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.91 g (2.34 mmol) L1a und 2.49 g (30,4 mmol) 1-Methylimidazol suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird in das Tiefkühlfach (-20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von Fe1a×2 1-Methylimidazol zu ermöglichen. Es fallen, nach einem Monat, feine Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.

Ausbeute: 0.45 g, 31 %.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Fe} \times 2 \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$:

berechnet C: 55.45 %, H: 5.65 %, N: 13.86 %

gemessen C: 55.19 %, H: 5.38 %, N: 14.13 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 442 (18) [\text{M}^+]$.

5.6.1.3 Fe1a×2 4-PhPy

In 30 mL Methanol werden 0.46 g (2.64 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.79 g (2.03 mmol) L1a und 4.73 g (30.47 mmol) 4-Phenylpyridin suspendiert und für zwei h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das fein kristalline Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.91 g, 59 %.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Fe} \times 3 \text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}$:

berechnet C: 67.02 %, H: 5.36 %, N: 7.44 %

gemessen C: 67.32 %, H: 5.33 %, N: 7.45 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 442 (11) [\text{M}^+]$.

5.6.1.4 Fe1b×3 1-Methylimidazol

In 30 mL 1-Methylimidazol werden 0.35 g (2.01 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.51 g (1.54 mmol) L1b suspendiert und für 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL

Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird in das Tiefkühlfach (-20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von $\text{Fe1b}\times 3$ 1-Methylimidazol zu ermöglichen. Es fallen nach zwei Wochen Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.

Ausbeute: 0.48 g, 49 %.

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Fe} \times 3 \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$:

berechnet C: 57.33 %, H: 5.77 %, N: 17.83 %

gemessen C: 57.70 %, H: 5.91 %, N: 17.41 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 382(11) [\text{M}^+]$.

5.6.1.5 Fe1b×2 1-Methylimidazol × DMF

In 18 mL DMF werden 0.55 g (3.16 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.80 g (2.34 mmol) L1b und 5.91 g (73,4 mmol) 1-Methylimidazol suspendiert und für 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen im Tiefkühlschrank wird das pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird in das Tiefkühlfach (-20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von $\text{Fe1b}\times 2$ 1-Methylimidazol zu ermöglichen. Es fallen nach einer Woche Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.

Ausbeute: 0.48 g, 49 %.

Elementaranalyse für $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{Fe} \times 3 \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$:

berechnet C: 57.14 %, H: 5.49 %, N: 15.38 %

gemessen C: 56.95 %, H: 5.85 %, N: 15.54 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 382(17) [\text{M}^+]$.

5.6.1.6 Fe1b×3 4-PhPy

In 30 mL Methanol werden 0.61 g (3.51 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.88 g (2.67 mmol) L1b und 6.27 g (40.19 mmol) 4-Phenylpyridin suspendiert und für zwei h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das fein kristalline Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.63 g, 71 %.

Elementaranalyse für $C_{18}H_{18}N_2O_4Fe \times 3 C_{11}H_9N$:

berechnet C: 72.25 %, H: 5.35 %, N: 8.26 %

gemessen C: 72.65 %, H: 5.41 %, N: 8.25 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 382 (5) [M^+]$.

5.6.2 Synthese der zweikernigen Komplexe

5.6.2.1 Fe₂2a×4 Pyridin

In 45 mL Pyridin werden 0.75 g (4.31 mmol) Eisen(II)-acetat und 1.19 g (1.71 mmol) L2a gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für 2 Wochen in das Tiefkühlfach (−20°C) gestellt. Das entstandene braunschwarze Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird erneut in das Tiefkühlfach (−20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von Fe₂2a×4 Pyridin zu ermöglichen. Nach drei Monaten fallen röntgenanalytisch verwertbare Kristalle aus.

Ausbeute: 0.87 g, 45 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 4 C_5H_5N$:

berechnet C: 57.77 %, H: 5.21 %, N: 9.98 %

gemessen C: 58.23 %, H: 5.28 %, N: 10.07 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806 (100) [M^+]$.

5.6.2.2 Fe₂2a×5 3,5-Lutidin

In 20 mL 3,5-Lutidin werden 0.37 g (2.12 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.59 g (0.84 mmol) L2a gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene feinkristalline braune Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.87 g, 77 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 5 C_7H_9N$:

berechnet C: 61.75 %, H: 6.23 %, N: 9.39 %
gemessen C: 61.06 %, H: 5.99 %, N: 9.01 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806 (10) [M^+]$.

5.6.2.3 Fe₂a×4 4-DMAP

In 35 mL Methanol werden 0.29 g (1.66 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.45 g (0.64 mmol) L2a und 5.5 g (45.02 mmol) 4-DMAP gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene dunkelbraune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.55 g, 66 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 4 C_7H_{10}N_2$:

berechnet C: 57.50 %, H: 6.07 %, N: 12.98 %
gemessen C: 57.55 %, H: 6.11 %, N: 13.15 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806 (21) [M^+]$.

5.6.2.4 Fe₂a×4 MeOH

In 50 mL Methanol werden 0.37 g (2.12 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.57 g (0.82 mmol) L2a gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene rot-braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.56 g, 73 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 4 CH_3OH$:

berechnet C: 48.84 %, H: 5.77 %, N: 6.00 %
gemessen C: 48.23 %, H: 4.77 %, N: 6.41 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806 (12) [M^+]$.

5.6.2.5 Fe₂2a×4 4-CN-Pyridin×2 Toluol

In 35 mL Methanol werden 0.24 g (1.38 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.38 g (0.55 mmol) L2a und 3.44 g (33.03 mmol) 4-Cyanopyridin gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene schwarze Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.49 g, 83 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 2 C_6H_4N_2 \times 2 CH_3OH$:

berechnet C: 53.45 %, H: 5.05 %, N: 10.39 %

gemessen C: 53.47 %, H: 5.03 %, N: 10.47 %.

0.43 g (0.39 mmol) des so erhaltenen Komplexes werden in 35 mL Toluol mit 3.30 g (31.69 mmol) 4-Cyanopyridin gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das entstandene schwarze Pulver abfiltriert, mit 10 mL Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.25 g, 46 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 4 C_6H_4N_2 \times 2 C_7H_8$:

berechnet C: 61.46 %, H: 5.01 %, N: 11.95 %

gemessen C: 61.51 %, H: 5.09 %, N: 11.61 %.

MS (DEI⁺): $m/z(\%) = 805(41) [M^+]$.

5.6.2.6 Fe₂2a×6 4-Phenylpyridin

In 30 mL Methanol werden 0.35 g (2.01 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.54 g (0.77 mmol) L2a und 9.36 g (60.3 mmol) 4-Phenylpyridin gelöst und für 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.86 g, 64 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 6 C_{11}H_9N$:

berechnet C: 69.12 %, H: 5.34 %, N: 8.06 %

gemessen C: 69.26 %, H: 5.63 %, N: 8.09 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806(6) [M^+]$.

5.6.2.7 Fe₂a×8 1-Methylimidazol

In 20 mL Methanol werden 0.38 g (2.18 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.60 g (0.85 mmol) L2a und 1.24 g (15.2 mmol) 1-Methylimidazol gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlösung fallen nach zwei Wochen Kristalle aus.

Ausbeute: 0.15 g, 18 %.

Elementaranalyse für $C_{34}H_{38}N_4O_{12}Fe_2 \times 8 C_4H_6N_2$:

berechnet C: 54.18 %, H: 5.92 %, N: 19.15 %

gemessen C: 53.54 %, H: 5.81 %, N: 19.42 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 805 (85) [M^+]$.

5.6.2.8 Fe₂b×5 Pyridin

In 50 mL Pyridin werden 0.31 g (1.78 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.39 g (0.67 mmol) L2b gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für 5 Wochen in das Tiefkühlfach gestellt. Das entstandene grobkristalline Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird erneut in das Tiefkühlfach (−20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von **Fe₂b×5 Pyridin** zu ermöglichen.

Ausbeute: 0.14 g, 18 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{30}N_4O_8Fe_2 \times 6 C_5H_5N$:

berechnet C: 62.08 %, H: 5.21 %, N: 12.07 %

gemessen C: 61.61 %, H: 5.24 %, N: 12.04 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686 (6) [M^+]$.

5.6.2.9 Fe₂b×4 3,5-Lutidin

In 20 mL 3,5-Lutidin werden 0.63 g (3.62 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.84 g (1.45 mmol) L2b gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene hellbraune Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol

gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.14 g, 71 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{30}N_4O_8Fe_2 \times 4 C_7H_9N$:

berechnet C: 62.48 %, H: 5.97 %, N: 10.05 %

gemessen C: 62.03 %, H: 6.07 %, N: 9.95 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686 (4) [M^+]$.

5.6.2.10 Fe₂b×4 4-DMAP×2 MeOH

In 35 mL Methanol werden 0.44 g (2.52 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.58 g (1.00 mmol) L2b und 8.57 g (70.14 mmol) 4-DMAP gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL MeOH gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.02 g, 79 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{30}N_4O_8Fe_2 \times 4 C_7H_{10}N_2 \times 2 CH_3OH$:

berechnet C: 58.16 %, H: 6.35 %, N: 13.57 %

gemessen C: 58.00 %, H: 6.39 %, N: 14.18 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686 (27) [M^+]$.

5.6.2.11 Fe₂b×2 MeOH

In 50 mL MeOH werden 0.30 g (1.71 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.38 g (0.66 mmol) L2b gelöst und für 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.28 g, 56 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{30}N_4O_8Fe_2 \times 2 CH_3OH$:

berechnet C: 51.22 %, H: 5.10 %, N: 7.47 %

gemessen C: 51.10 %, H: 5.56 %, N: 7.20 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686 (20) [M^+]$.

5.6.2.12 Fe₂b×2 4-CN-Pyridin×2 MeOH

In 35 mL Methanol werden 0.21 g (1.20 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.28 g (0.48 mmol) L2b und 3.01 g (28.98 mmol) 4-Cyanopyridin gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene rotbraune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.33 g, 72 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{30}N_4O_8Fe_2 \times 2 C_6H_4N_2 \times 4 CH_3OH$:

berechnet C: 55.13 %, H: 4.84 %, N: 11.69 %

gemessen C: 56.54 %, H: 4.79 %, N: 11.72 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686(28) [M^+]$.

5.6.2.13 Fe₂b×5 4-Phenylpyridin

In 20 mL Methanol werden 0.5 g (2.87 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.64 g (1.1 mmol) L2b und 5.14 g (33.1 mmol) 4-Phenylpyridin gelöst und für 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.91 g, 56 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{30}N_4O_8Fe_2 \times 5 C_{11}H_9N$:

berechnet C: 69.82 %, H: 5.17 %, N: 8.62 %

gemessen C: 70.40 %, H: 5.26 %, N: 8.54 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686(5) [M^+]$.

5.6.2.14 Fe₂b×4 Methylimidazol

In 20 mL Methylimidazol werden 0.52 g (2.98 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.69 g (1.19 mmol) L2b gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene grünschwarte Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.30 g, 25 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{30}N_4O_8Fe_2 \times 5 C_4H_6N_2$:

berechnet C: 54.45 %, H: 5.38 %, N: 16.56 %
gemessen C: 54.09 %, H: 5.45 %, N: 16.66 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686 (4) [M^+]$.

5.6.2.15 Fe₂2c×5 Pyridin

In 50 mL Pyridin werden 0.45 g (2.58 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.86 g (1.05 mmol) L2c gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für eine Woche in das Tiefkühlfach (−20°C) gestellt. Das entstandene rotbraune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird erneut in das Tiefkühlfach (−20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von **Fe₂2c×5 Pyridin** zu ermöglichen.

Ausbeute: 0.84 g, 65 %.

Elementaranalyse für $C_{38}H_{46}N_4O_{16}Fe_2 \times 5 C_5H_5N$:

berechnet C: 57.24 %, H: 5.41 %, N: 9.54 %
gemessen C: 56.65 %, H: 5.36 %, N: 9.48 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 926 (83) [M^+]$.

5.6.2.16 Fe₂2c×5 3,5-Lutidin

In 25 mL 3,5-Lutidin werden 0.53 g (3.04 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.99 g (1.2 mmol) L2c gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene orangebraune Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.28 g, 16 %.

Elementaranalyse für $C_{38}H_{46}N_4O_{16}Fe_2 \times 5 C_7H_9N$:

berechnet C: 59.96 %, H: 6.27 %, N: 8.62 %
gemessen C: 59.37 %, H: 6.17 %, N: 8.38 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 926 (100) [M^+]$.

5.6.2.17 Fe₂2c×4 4-DMAP

In 40 mL Methanol werden 0.51 g (2.93 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.96 g (1.17 mmol) L2c und 10.02 g (82.01 mmol) 4-DMAP gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene rote Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.02 g, 79 %.

Elementaranalyse für $C_{38}H_{46}N_4O_{16}Fe_2 \times 4 C_7H_{10}N_2$:

berechnet C: 56.02 %, H: 6.13 %, N: 11.88 %

gemessen C: 55.81 %, H: 5.93 %, N: 11.95 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 926 (100) [M^+]$.

5.6.2.18 Fe₂2c×4 MeOH

In 50 mL Methanol werden 0.45 g (2.59 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.81 g (0.99 mmol) L2c gelöst und für 2 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene leicht gelbe Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.62 g, 59 %.

Elementaranalyse für $C_{38}H_{46}N_4O_{16}Fe_2 \times 4 CH_3OH$:

berechnet C: 47.83 %, H: 5.93 %, N: 5.31 %

gemessen C: 48.38 %, H: 5.41 %, N: 5.41 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 926 (55) [M^+]$.

5.6.2.19 Fe₂2c×4 4-Phenylpyridin

In 20 mL Methanol werden 0.17 g (0.98 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.31 g (0.37 mmol) L2c und 1.76 g (11.3 mmol) 4-Phenylpyridin gelöst und für 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.42 g, 71 %.

Elementaranalyse für $C_{38}H_{46}N_4O_{16}Fe_2 \times 4 C_{11}H_9N$:

berechnet C: 63.65 %, H: 5.24 %, N: 7.26 %
gemessen C: 63.06 %, H: 5.34 %, N: 7.24 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 926 (42) [M^+]$.

5.6.2.20 Fe₂L2d×4 Pyridin

In 50 mL Pyridin werden 0.52 g (2.98 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.75 g (1.18 mmol) L2d gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung für eine Woche in das Tiefkühlfach gestellt. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.41 g, 31 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{26}N_8O_8Fe_2 \times 4 C_5H_5N$:

berechnet C: 56.94 %, H: 4.40 %, N: 15.94 %
gemessen C: 56.73 %, H: 4.40 %, N: 15.60 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 738 (9) [M^+]$.

5.6.2.21 Fe₂L2d×2 3,5-Lutidin

In 25 mL 3,5-Lutidin werden 0.70 g (4.02 mmol) Eisen(II)-acetat und 1.00 g (1.58 mmol) L2d gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene orangebraune Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.58 g, 39 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{26}N_8O_8Fe_2 \times 2 C_7H_9N$:

berechnet C: 55.48 %, H: 4.66 %, N: 14.70 %
gemessen C: 56.26 %, H: 4.92 %, N: 14.49 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 738 (1) [M^+]$.

5.6.2.22 Fe₂d×8 4-DMAP×3 MeOH

In 40 mL Methanol werden 0.50 g (2.87 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.71 g (1.12 mmol) L2d und 9.68 g (79.23 mmol) 4-DMAP gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene rotbraune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.86 g, 42%.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{26}N_8O_8Fe_2 \times 8 C_7H_{10}N_2 \times 3 CH_3OH$:

berechnet C: 59.00 %, H: 6.56 %, N: 18.55 %

gemessen C: 59.52 %, H: 6.67 %, N: 18.70 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 738 (18) [M^+]$.

5.6.2.23 Fe₂d×2 4-CN-Pyridin×2 MeOH

In 35 mL Methanol werden 0.29 g (1.72 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.44 g (0.69 mmol) L2d und 4.35 g (41.78 mmol) 4-Cyanopyridin gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.24 g, 34%.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{26}N_8O_8Fe_2 \times 2 C_6H_4N_2 \times 4 CH_3OH$:

berechnet C: 52.29 %, H: 4.19 %, N: 16.63 %.

gemessen C: 51.77 %, H: 4.15 %, N: 16.64 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 738 (5.5) [M^+]$.

5.6.2.24 Fe₂d×8 4-Phenylpyridin

In 40 mL Methanol werden 0.38 g (2.18 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.52 g (0.83 mmol) L2d und 3.86 g (24.9 mmol) 4-Phenylpyridin gelöst und für 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene orange Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.22 g, 74%.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{26}N_4O_8Fe_2 \times 8 C_{11}H_9N$:

berechnet C: 71.58 %, H: 4.99 %, N: 11.32 %
gemessen C: 71.12 %, H: 5.10 %, N: 10.93 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 738 (6) [M^+]$.

5.6.3 Synthese der dreikernigen Komplexe

5.6.3.1 Fe₃3c×6 Pyridin

In 20 mL Pyridin werden 0.55 g (3.16 mmol) Eisen(II)-acetat und 0.78 g (0.79 mmol) L3c gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 5 mL sauerstofffreies Wasser hinzu. Das entstandene schwarze Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.61 g, 47 %.

Elementaranalyse für $C_{51}H_{48}N_6O_{15}Fe_3 \times 6 C_5H_5N$:

berechnet C: 59.79 %, H: 4.83 %, N: 10.33 %
gemessen C: 59.29 %, H: 4.90 %, N: 10.22 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 1152 (9) [M^+]$.

5.6.3.2 Fe₃3c×6 4-DMAP

In 30 mL Methanol werden 0.34 g (1.95 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.48 g (0.49 mmol) L3c und 4.78 g (39.1 mmol) DMAP gelöst und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene schwarze Produkt wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.70 g, 76 %.

Elementaranalyse für $C_{51}H_{54}N_6O_{15}Fe_3 \times 6 C_7H_{10}N_2$:

berechnet C: 59.42 %, H: 5.77 %, N: 13.37 %
gemessen C: 59.56 %, H: 5.89 %, N: 13.67 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 1152 (4) [M^+]$.

5.6.4 Polymere Komplexe

5.6.4.1 Fe1a × 4,4'-Bipyridin

In 30 mL Methanol werden 0.70 g (1.61 mmol) Fe1a × 2 Methanol und 7.30 g (47.00 mmol) 4,4'-Bipyridin suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das violette, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlösung wird in das Tiefkühlfach (-20°C) gestellt, um die langsame Kristallisation von Fe1a × 4,4'-Bipyridin zu ermöglichen. Nach eineinhalb Jahren fallen Kristalle aus, die zur Röntgenstrukturanalyse verwendet werden können.

Ausbeute: 0.87 g, 45 %.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Fe} \times \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$:

berechnet C: 62.47 %, H: 4.87 %, N: 10.41 %

gemessen C: 61.81 %, H: 5.02 %, N: 10.36 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 442(21) [\text{M}^+]$.

5.6.4.2 Fe1a × 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan

In 30 mL Methanol werden 0.26 g (0.51 mmol) Fe1a × 2 Methanol und 0.95 g (5.13 mmol) 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das braune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.22 g, 69 %.

Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_6\text{Fe} \times \text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2$:

berechnet C: 61.35 %, H: 5.47 %, N: 8.94 %

gemessen C: 61.12 %, H: 5.48 %, N: 8.96 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 442(11) [\text{M}^+]$.

Um Kristalle zu erhalten, wird ein Zweikammerschlenkrohr auf der einen Seite mit Fe1a × 2 Methanol und auf der anderen Seite mit 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan befüllt. Metallkomplex und axialer Ligand werden in einem stöchiometrischem Verhältnis von

1 (Fe1a×2 Methanol) : 5 (1,2-Bis(4-pyridyl)ethan) eingesetzt. Die beiden Kammern des Schlenkrohres befüllt man bis zur Oberkante der Trennscheibe mit Methanol, um eine langsame Kristallisation, durch Diffusion, zu ermöglichen. Nach 6 Wochen sind in dem Schlenkrohr röntgenstrukturanalytisch verwertbare Kristalle gewachsen.

5.6.4.3 Fe1a× *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen

In 35 mL Methanol werden 0.31 g (0.61 mmol) Fe1a×2 Methanol und 1.12 g (6.12 mmol) *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das schwarze, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.21 g, 55 %.

Elementaranalyse für $C_{20}H_{22}N_2O_6Fe \times C_{12}H_{10}N_2$:

berechnet C: 61.55 %, H: 5.17 %, N: 8.97 %

gemessen C: 61.17 %, H: 5.22 %, N: 8.92 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 442(31) [M^+]$.

Um Kristalle zu erhalten, wird ein Zweikammerschlenkrohr auf der einen Seite mit Fe1a×2 Methanol und auf der anderen Seite mit *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen befüllt. Metallkomplex und axialer Ligand werden in einem stöchiometrischem Verhältnis von 1 (Fe1a×2Methanol) : 5 (*trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen) eingesetzt. Die beiden Kammern des Schlenkrohres befüllt man bis zur Oberkante der Trennscheibe mit Methanol, um eine langsame Kristallisation, durch Diffusion, zu ermöglichen. Es konnten nach acht Wochen Kristalle erhalten werden.

5.6.4.4 Fe1b× 4,4'-Bipyridin

In 40 mL Methanol werden 0.30 g (0.67 mmol) Fe1b×2 Methanol und 1.05 g (6.72 mmol) 4,4'-Bipyridin suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das violette, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.26 g, 72 %.

Elementaranalyse für $C_{18}H_{18}N_2O_4Fe \times C_{10}H_8N_2$:

berechnet C: 62.47 %, H: 4.87 %, N: 10.41 %
gemessen C: 62.55 %, H: 4.93 %, N: 10.46 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 382 (11) [M^+]$.

Um Kristalle zu erhalten, wird ein Zweikammerschlenkrohr auf der einen Seite mit Fe1a×2 Methanol und auf der anderen Seite mit 4,4'-Bipyridin befüllt. Metallkomplex und axialer Ligand werden in einem stöchiometrischem Verhältnis von 1 (Fe1a×2 Methanol):5 (4,4'-Bipyridin) eingesetzt. Die beiden Kammern des Schlenkrohres befüllt man bis zur Oberkante der Trennscheibe mit Methanol, um eine langsame Kristallisation, durch Diffusion, zu ermöglichen. Es konnten nach drei Wochen Kristalle erhalten werden.

5.6.4.5 Fe1b× 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan

In 45 mL Methanol werden 0.57 g (1.28 mmol) Fe1b×2 Methanol und 2.35 g (12.80 mmol) 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das dunkelbraune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.50 g, 69 %.

Elementaranalyse für $C_{18}H_{18}N_2O_4Fe \times C_{12}H_{12}N_2$:

berechnet C: 63.61 %, H: 5.34 %, N: 9.89 %
gemessen C: 64.09 %, H: 5.60 %, N: 10.18 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 382 (17) [M^+]$.

5.6.4.6 Fe1b× *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen

In 45 mL Methanol werden 0.38 g (0.85 mmol) Fe1b×2 Methanol und 1.55 g (8.51 mmol) *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das schwarze, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.31 g, 65 %

Elementaranalyse für $C_{18}H_{18}N_2O_4Fe \times C_{12}H_{10}N_2$

berechnet C: 63.84 %, H: 5.00 %, N: 9.93 %
gemessen C: 64.15 %, H: 5.02 %, N: 10.02 %

5.6.4.7 Fe₂a×2 4,4'-Bipyridin

In 40 mL Methanol werden 0.38 g (0.44 mmol) Fe₂a×4 Methanol und 0.91 g (8.73 mmol) 4,4'-Bipyridin suspendiert und für 1 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das braune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.38 g, 70 %.

Elementaranalyse für C₃₄H₃₈N₄O₁₂Fe₂ × 2 C₁₀H₈N₂:

berechnet C: 57.97 %, H: 4.87 %, N: 10.02 %
gemessen C: 57.08 %, H: 4.41 %, N: 9.85 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806 (11) [M^+]$.

5.6.4.8 Fe₂a×2 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan

In 30 mL Methanol werden 0.20 g (0.24 mmol) Fe₂a×4 Methanol und 0.88 g (4.77 mmol) 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan suspendiert und für 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das dunkelbraune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.10 g, 30 %.

Elementaranalyse für C₃₄H₃₈N₄O₁₂Fe₂ × 3 C₁₂H₁₂N₂ × CH₃OH:

berechnet C: 61.30 %, H: 5.65 %, N: 10.07 %
gemessen C: 60.74 %, H: 5.53 %, N: 9.99 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806 (12) [M^+]$.

Um Kristalle zu erhalten, wird ein Zweikammerschlenkrohr auf der einen Seite mit Fe₂a×4 Methanol und auf der anderen Seite mit 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan befüllt. Metallkomplex und axialer Ligand werden in einem stöchiometrischem Verhältnis von

1 (Fe₂2a×4 Methanol) : 20 (1,2-Bis(4-pyridyl)ethan) eingesetzt. Die beiden Kammern des Schlenkrohres befüllt man bis zur Oberkante der Trennscheibe mit Methanol, um eine langsame Kristallisation, durch Diffusion, zu ermöglichen. Nach 6 Wochen sind in dem Schlenkrohr Kristalle gewachsen.

5.6.4.9 Fe₂2a×2 *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen

In 30 mL Methanol werden 0.24 g (0.29 mmol) Fe₂2a×4 Methanol und 1.04 g (5.73 mmol) *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen suspendiert und für 24 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das dunkelbraune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.16 g, 40 %.

Elementaranalyse für C₃₄H₃₈N₄O₁₂Fe₂ × 3 C₁₂H₁₂N₂ × CH₄O:

berechnet C: 61.57 %, H: 5.24 %, N: 10.11 %

gemessen C: 61.79 %, H: 5.20 %, N: 10.07 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 806 (7) [M^+]$.

5.6.4.10 Fe₂2b×2 4,4'-Bipyridin

In 20 mL Methanol werden 0.32 g (1.83 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.41 g (0.71 mmol) L2b und 1.1 g (7.10 mmol) Bipyridin gelöst und für 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene braune Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.98 g, 59 %.

Elementaranalyse für C₃₄H₃₈N₄O₁₂Fe₂ × 2 C₁₀H₈N₂:

berechnet C: 57.97 %, H: 4.87 %, N: 10.02 %

gemessen C: 58.68 %, H: 4.49 %, N: 10.44 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686 (18) [M^+]$.

5.6.4.11 Fe₂b×2 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan

In 30 mL Methanol werden 0.40 g (0.49 mmol) Fe₂b×4 Methanol und 0.27 g (1.47 mmol) 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan suspendiert und für 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das dunkelbraune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.33 g, 63 %.

Elementaranalyse für C₃₀H₃₀N₄O₈Fe₂ × 2 C₁₂H₁₂N₂:

berechnet C: 61.49 %, H: 5.16 %, N: 10.62 %

gemessen C: 59.94 %, H: 5.45 %, N: 9.62 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686(14) [M^+]$.

5.6.4.12 Fe₂b×2 trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen

In 30 mL Methanol werden 0.31 g (0.38 mmol) Fe₂b×4 Methanol und 0.21 g (1.14 mmol) *trans*-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen suspendiert und für 48 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das dunkelbraune, pulverförmige Produkt abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.19 g, 47 %.

Elementaranalyse für C₃₀H₃₀N₄O₈Fe₂ × 2 C₁₂H₁₂N₂:

berechnet C: 61.61 %, H: 4.98 %, N: 10.61 %

gemessen C: 60.19 %, H: 5.09 %, N: 9.54 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 686(7) [M^+]$.

5.6.4.13 Fe₂c×2 4,4'-Bipyridin

In 20 mL Methanol werden 0.67 g (3.85 mmol) Eisen(II)-acetat, 1.03 g (1.48 mmol) L2a und 2.31 g (14.80 mmol) Bipyridin gelöst und für 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene schwarze Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.98 g, 59 %.

Elementaranalyse für C₃₄H₃₈N₄O₁₂Fe₂ × 2 C₁₀H₈N₂:

berechnet C: 57.97 %, H: 4.87 %, N: 10.02 %
gemessen C: 58.68 %, H: 4.49 %, N: 10.44 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 926 (5) [M^+]$.

5.6.4.14 Fe₂2d×2 4,4'-Bipyridin

In 20 mL Methanol werden 0.34 g (2.47 mmol) Eisen(II)-acetat, 0.60 g (0.95 mmol) L2d und 1.48 g (9.5 mmol) 4,4'-Bipyridin gelöst und für 3 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Das entstandene schwarze Pulver wird abfiltriert, mit 10 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.81 g, 82 %.

Elementaranalyse für $C_{30}H_{26}N_8O_8Fe_2 \times 2 C_{10}H_8N_2$:

berechnet C: .97 %, H: 4.87 %, N: 10.02 %
gemessen C: 58.68 %, H: 4.49 %, N: 10.44 %.

MS (FAB⁺): $m/z(\%) = 738 (12) [M^+]$.

5.7 Kristallstrukturbestimmung

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden an einem Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Nonius) oder an einem IPDS-Flächendetektor (Stoe) durchgeführt. Beide Geräte verwenden Mo-K_α-Strahlung. Als Monochromator wurde am IPDS-Flächendetektor ein Graphitmonochromator ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) eingesetzt. Am Kappa-CCD-Diffraktometer wurde entweder der gleiche Graphitmonochromator oder eine abgestufte, mehrschichtige Röntgenoptik (Röntgenspiegel, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) verwendet. Die Messungen bei Tieftemperatur wurden mittels eines kalten Stickstoff-Gasstromes durchgeführt. Die Strukturlösungen erfolgten nach direkten Methoden (SHELXS-97, [112] SIR97 [113]) durch Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97 [114]) mit anschließender Strukturverfeinerung mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_{\text{sigma}}^2 - F_c^2$. Zur Abbildung der Moleküle und Kristallstrukturen dienten die Programme SCHAKAL [115] und ORTEP [116, 117]. Die ORTEP-Darstellungen wurden mit POVRAY [118] weiter bearbeitet. Die Tabellen im Anhang enthalten die Einzelheiten

zu den Strukturbestimmungen der kristallisierten Verbindungen. Die dort angegebenen Güteparameter sind durch folgende Formeln definiert: μ_{eff}

$$R(F) = \frac{\sum ||F_{\sigma}| - |F_c||}{\sum |F_{\sigma}|} \quad (5.1)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_{\sigma}^2 - \langle F_{\sigma} \rangle^2|}{\sum F_{\sigma}^2} \quad (5.2)$$

$$R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\sigma}^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_{\sigma}^2)^2}} \quad (5.3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_{\sigma}^2 - F_c^2)^2}{N_{hkl} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (5.4)$$

Der Wichtungsfaktor w definiert sich wie folgt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_{\sigma}^2) + (xP)^2 + yP} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_{\sigma}^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97 so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2/F_{\sigma}^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ausfällt.

Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen U_{iso} - und U_{ij} -Werte sind definiert über die isotropen Auslenkungsparameter bzw. anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form $T = -(\ln(f) - \ln(f_0))$ (f : Atomformfaktor, f_0 : Atomformfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

$$T_{aniso} = -2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.5)$$

$$T_{iso} = 8\pi^2 U_{iso} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (5.6)$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.7)$$

$shift/error_{max}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Die maximale Restdichte bezeichnet den Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

5.8 Auswertung der Suszeptibilitätsmessung

Der Diamagnetismus des Liganden kann durch die Näherung [119]

$$\chi^D = -0.5M10^{-6} \frac{cm^3}{mol} \quad (5.8)$$

berechnet werden. Zuerst muss das gemessene magnetische Moment (Mom) um den Diamagnetismus der Gelatine kapsel (m_g = Masse der Gelatine kapsel, χ_g = Suszeptibilität der Gelatine kapsel) korrigiert werden, wodurch man Momkor – das korrigierte magnetische Moment – erhält. H ist die Feldstärke.

$$Momkor = Mom - Hm_g\chi_g \quad (5.9)$$

Daraus kann man die molare Suszeptibilität (χ) der Probe berechnen

$$\chi = \frac{M_{\text{eff}} M}{mH} \quad (5.10)$$

und dann um den Diamagnetismus des Liganden korrigieren:

$$\chi^P = \chi + 0.5M10^{-6} \quad (5.11)$$

Auftragen von $1/\chi^P$ gegen die Temperatur ergibt den Curie-Plot. Zeigt die Substanz ideales Curie-Verhalten, erhält man eine Gerade, die durch den Ursprung geht und deren Steigung der Curie-Konstante C entspricht

$$\frac{1}{\chi^P} = \frac{T}{C}\chi + 0.5M10^{-6} \quad (5.12)$$

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} berechnet sich durch:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \sqrt{\chi^P T} = 2.83 \sqrt{\chi^P T} \quad (5.13)$$

Trägt man μ_{eff} gegen die Temperatur auf, kann der Gesamtspin der Probe ermittelt werden, da μ_{eff} dem „spin-only“-Erwartungswert entspricht, wenn die Bahnmomente vernachlässigbar sind. Der „spin-only“-Erwartungswert berechnet sich nach:

$$\mu_s = g\mu_B \sqrt{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1) + S_3(S_3 + 1)} \quad (5.14)$$

wobei $g = 2.0023$ ist.

Die magnetische Kopplungskonstante J ist ein Mass für die Aufspaltung der energetischen Zustände im Magnetfeld. J beschreibt den Energieabstand zwischen dem Singulett- und dem Triplett-Zustand ($J = \Delta E = E_{(S=0)} - E_{(S=2)}$) für zweikernige Systeme mit zwei $S = 4/2$ Zentren berechnet sich nach folgender Gleichung [119]:

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kt} \frac{e^x + 5e^{3x} + 14e^{6x} + 30e^{10x}}{1 + 3e^x + 5e^{3x} + 7e^{6x} + 9e^{10x}} \quad (5.15)$$

Für dreikernige Systeme mit drei $S = 4/2$ Zentren sieht diese Gleichung wie folgt aus:

$$\chi = \frac{2Ng^2\beta^2}{kt} \frac{3e^x + 25e^{3x} + 56e^{6x} + 90e^{10x} + 110e^{15x} + 91e^{21x}}{1 + 9e^x + 25e^{3x} + 28e^{6x} + 27e^{10x} + 22e^{15x} + 13e^{21x}} \quad (5.16)$$

x ist in diesen beiden Gleichungen $\frac{J}{kt}$.

Um die Kooperativität der Spincrossover zu berechnen, können diese mit dem *Non-Regular-Solution*-Modell mit folgender Gleichung gefittet werden:

$$\ln \left(\frac{1 - \gamma_{\text{HS}}}{\gamma_{\text{HS}} - f_{\text{HS}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{HL}} + \Gamma(f_{\text{HS}} + 1 - 2\gamma_{\text{HS}})}{RT} - \frac{\Delta S_{\text{HL}}}{R} \quad (5.17)$$

Γ ist in dieser Formel ein Parameter für die intermolekularen Wechselwirkungen. Mit Γ kann man aus der Formel:

$$C = \frac{\Gamma}{2RT_{1/2}} \quad (5.18)$$

den Kooperativitätsfaktor C errechnen. Ist $C > 1$ liegt eine Hysterese vor. Ist $C = 1$ spricht das für einen abrupten Spinübergang. Ist $C < 1$ liegt ein gradueller Spinübergang vor. Die Kritische Temperatur $T_{1/2}$ errechnet sich aus der Formel:

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (5.19)$$

A Abkürzungsverzeichnis

4-CNPy	4-Cyanopyridin
4-PhPy	4-Phenylpyridin
bpa	1,2-Bis(4-pyridyl)ethan
bpe	<i>trans</i> -1,2-Bis(4-pyridyl)ethylen
bpy	4,4'-Bipyridin
<i>C</i>	Kooperativitätsfaktor
CT	Computer-Tomographie
d	Dublett
DEI	direkte Elektronenstoß-Ionisation
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESR	Elektronenspinresonanz
Γ	Parameter der intermolekularen Wechselwirkungen
HMTA	Hexamethylentetramin
HS	high spin
<i>J</i>	Kopplungskonstante
LS	low spin
m	multipllett
Me	Methyl
MRT	Magnet-Resonanz-Tomographie
MS	Massenspektrometrie
<i>N</i> -MeIm	<i>N</i> -Methylimidazol
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)
Ph	Phenyl
ppm	<i>parts per million</i>
Py	Pyridin

q	quartett
s	singulett
SCO	Spincrossover
SMM	<i>single molecule magnet</i>
SQUID	<i>Superconducting QUantum Interference Device</i>
t	Triplett
$T_{1/2}$	kritische Temperatur
TCNE	Tetracyanoethylen
TFA	Trifluoressigsäure
TPP	Tetraphenylporphyrin

B Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle B.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Fe1a×22-Methylimidazol und Fe1a×12-Methylimidazol×0.5 Methanol

	Fe1a×22-MeIm	Fe1a×12-MeIm×0.5 MeOH
Summenformel	C ₂₈ H ₃₄ FeN ₆ O ₆	C _{24.5} H ₂₈ FeN ₄ O _{6.5}
Formelmasse/g mol ⁻¹	606.451	544.358
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	12.9091(3)	7.490(5)
<i>b</i> /Å	27.0304(5)	13.661(5)
<i>c</i> /Å	8.2640(10)	13.687(5)
α /°	90	111.919(5)
β /°	92.6860(10)	96.873(5)
γ /°	90	101.218(5)
<i>V</i> /Å ³	2869.93(9)	1245.6(11)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.40359(4)	1.4514(13)
μ /mm ⁻¹	0.578	0.656
Kristallgröße/mm	0.23 × 0.12 × 0.09	0.10 × 0.09 × 0.06
Temperatur/K	200(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	3.025
θ -Bereich/°	3.16–27.46	3.27–27.47
Reflexe für Metrik	190442	9963
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.7757–0.9152	0.8535–0.9776
Reflexe gemessen	37126	16068
unabh. Reflexe	6512	5607
<i>R</i> _{int}	0.0555	0.2057
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0500	0.1462
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4806	4176
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0374, 2.0066	0.0723, 0
Verfeinerung	<i>a</i>	<i>a</i>
Parameter	383	337
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0478	0.0643
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1100	0.1902
<i>S</i>	1.087	1.067
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.301	0.827
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.414	-0.827

^aDie Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle B.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Fe1a× 2 4-Phenylpyridin und Fe1b× 3 1-Methylimidazol

	Fe1a× 3 4-PhPy	Fe1b× 3 1-MeIm
Summenformel	C ₄₂ H ₄₀ FeN ₄ O ₆	C ₃₀ H ₃₆ FeN ₈ O ₄
Formelmasse/g mol ⁻¹	752.635	628.503
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	11.7640(7)	11.7870(19)
<i>b</i> /Å	12.3600(10)	11.9570(18)
<i>c</i> /Å	13.6980(7)	11.9600(18)
α /°	104.997(6)	73.344(18)
β /°	102.265(5)	73.332(19)
γ /°	96.475(6)	78.572(19)
<i>V</i> /Å ³	1886.5(2)	1534.6(4)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.32499(14)	1.3602(4)
μ /mm ⁻¹	0.453	0.540
Kristallgröße/mm	0.46 × 0.25 × 0.23	0.29 × 0.20 × 0.15
Temperatur/K	293(2)	293(2)
Diffraktometer	KappaCCD	StoeIPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.75	2.75
θ -Bereich/°	3.70–27.60	1.79–27.30
Reflexe für Metrik	5000	4022
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8469–0.9230	0.8317–0.9742
Reflexe gemessen	10599	10051
unabh. Reflexe	9629	5227
<i>R</i> _{int}	0.0477	0.0978
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1543	0.2112
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4090	2419
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0433, 0	0.0278, 0
Verfeinerung	<i>a</i>	<i>a</i>
Parameter	964	396
restraints	3	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0412	0.0495
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1023	0.1064
<i>S</i>	0.827	0.896
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.247	0.417
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.232	-0.579

^aDie Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle B.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Fe1b× 21-Methylimidazol und Fe1b× 11-Methylimidazol

	Fe1b× 21-MeIm× DMF	Fe1b× 11-MeIm
Summenformel	C ₂₉ H ₃₇ FeN ₇ O ₅	C ₂₆ H ₃₀ FeN ₆ O ₄
Formelmasse/g mol ⁻¹	619.493	546.399
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	11.7470(3)	10.8580(13)
<i>b</i> /Å	11.8190(2)	16.5770(17)
<i>c</i> /Å	11.9870(3)	5.8660(7)
α /°	73.1590(6)	90
β /°	71.9120(5)	84.176(15)
γ /°	80.9510(9)	90
<i>V</i> /Å ³	1510.00(6)	1050.4(2)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.36253(5)	1.7276(3)
μ /mm ⁻¹	0.549	0.772
Kristallgröße/mm	0.19 × 0.16 × 0.08	0.469 × 0.334 × 0.200
Temperatur/K	125(2)	140(2)
Diffraktometer	KappaCCD	StoeIPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	4.125	2.75
θ -Bereich/°	3.21–27.36	2.25–27.91
Reflexe für Metrik	12006	5000
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.7289–0.9078	0.8154–0.9425
Reflexe gemessen	20523	8949
unabh. Reflexe	6627	4841
<i>R</i> _{int}	0.0336	0.0347
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0465	0.0368
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5562	4474
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0400, 1.5583	0.0402, 0
Verfeinerung	<i>a</i>	<i>a</i>
Parameter	401	376
restraints	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0440	0.0265
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1120	0.0618
<i>S</i>	1.042	0.983
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.007	0.229
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.723	-0.261

^aDie Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle B.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Fe1b×34-Phenylpyridin und Fe₂2a×8 Pyridin

	Fe1b×34-PhPy	Fe ₂ 2a×8 Py
Summenformel	C ₅₁ H ₄₅ FeN ₅ O ₄	C ₃₇ H ₃₈ FeN ₆ O ₆
Formelmasse/g mol ⁻¹	846.771	718.579
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	11.8270(8)	9.291(5)
<i>b</i> /Å	13.4788(11)	14.173(5)
<i>c</i> /Å	14.8644(10)	15.529(5)
α /°	104.314(4)	67.672(5)
β /°	103.280(4)	76.561(5)
γ /°	104.183(4)	72.914(5)
<i>V</i> /Å ³	2117.1(3)	1791.1(13)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.3283(2)	1.3324(10)
μ /mm ⁻¹	0.409	0.475
Kristallgröße/mm	0.11 × 0.10 × 0.07	0.55 × 0.37 × 0.28
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	StoeIPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	3.025	2.75
θ -Bereich/°	3.23–24.14	2.41–28.02
Reflexe für Metrik	10522	5000
Absorptionskorrektur	keine	numerisch
Transmissionsfaktoren	–	0.8521–0.9209
Reflexe gemessen	12844	15561
unabh. Reflexe	6682	7951
<i>R</i> _{int}	0.0697	0.0389
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1136	0.0620
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3745	5635
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0587, 0	0.0659, 0
Verfeinerung	<i>a</i>	<i>a</i>
Parameter	555	456
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0564	0.0428
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1465	0.1127
<i>S</i>	0.989	0.931
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.615	0.771
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.315	–0.410

^aDie Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle B.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Fe₂2a × 8 1-Methylimidazol und Fe₂2b × 11 Pyridin

	Fe ₂ 2a × 8 1-MeIm	Fe ₂ 2b × 11 Py
Summenformel	C ₃₃ H ₄₃ Fe ₂ N ₁₀ O ₆	C ₈₅ H ₈₅ Fe ₂ N ₁₅ O ₈
Formelmasse/g mol ⁻¹	731.603	1556.370
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	9.7651(3)	18.6117(4)
<i>b</i> /Å	14.0455(3)	19.7495(5)
<i>c</i> /Å	15.3282(5)	22.0359(6)
α /°	114.2247(10)	103.7747(5)
β /°	97.1187(9)	96.0775(10)
γ /°	105.232(2)	92.5408(8)
<i>V</i> /Å ³	1784.57(9)	7802.3(3)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.36153(7)	1.32497(5)
μ /mm ⁻¹	0.480	0.439
Kristallgröße/mm	0.30 × 0.08 × 0.04	0.33 × 0.26 × 0.14
Temperatur/K	293(2)	125(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.5	4.4
θ -Bereich/°	3.25–27.42	3.18–27.53
Reflexe für Metrik	7215	478644
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9185–0.9811	0.8891–0.9575
Reflexe gemessen	18293	127127
unabh. Reflexe	7837	35442
<i>R</i> _{int}	0.0580	0.1557
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1020	0.1981
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4838	15451
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0615, 1.0846	0.0932, 15.7113
Verfeinerung	<i>a</i>	<i>a</i>
Parameter	479	1488
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0646	0.0961
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1613	0.2610
<i>S</i>	1.034	1.017
<i>shift/error</i> _{max}	0.014	0.011
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.577	1.344
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.551	-0.650

^aDie Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle B.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Fe₂b×4 1-Methylimidazol Fe1b×4,4'-Bipyridin

	Fe ₂ b×4 1-MeIm	Fe1b×BiPy
Summenformel	C ₃₁ H ₃₆ FeN ₁₀ O ₄	C ₅₆ H ₅₂ Fe ₂ N ₈ O ₉
Formelmasse/g mol ⁻¹	668.528	1092.751
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	9.5818(13)	10.47(3)
<i>b</i> /Å	13.044(3)	11.51(3)
<i>c</i> /Å	14.315(2)	23.16(12)
α /°	73.685(17)	92.17(13)
β /°	89.507(12)	98.90(14)
γ /°	85.938(12)	112.80(6)
<i>V</i> /Å ³	1712.6(5)	2526(17)
<i>Z</i>	2	2
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.2964(4)	1.437(10)
μ /mm ⁻¹	0.490	0.642
Kristallgröße/mm	0.22 × 0.17 × 0.09	0.21 × 0.10 × 0.02
Temperatur/K	300(2)	180(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.00	3.025
θ -Bereich/°	3.67–27.49	3.35–27.89
Reflexe für Metrik	15642	48856
Reflexe gemessen	10014	42284
unabh. Reflexe	7682	10588
<i>R</i> _{int}	0.1121	0.3109
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0721	0.2769
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1608	2557
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0352, 0	0.1289, 0
Verfeinerung	<i>a</i>	<i>a</i>
Parameter	423	712
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0722	0.1269
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1695	0.3586
<i>S</i>	0.750	0.978
<i>shift/error</i> _{max}	0.002	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.269	0.613
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.369	-0.453

^aDie Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle B.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von Fe1a×1,2-Bis(4-pyridyl)ethan und Fe1a× *trans*1,2-Bis(4-pyridyl)ethen

	Fe1a× BiPyan	Fe1b× BiPyen
Summenformel	C ₃₃ H ₃₈ FeN ₄ O ₇	C ₃₃ H ₃₅ FeN ₄ O ₇
Formelmasse/g mol ⁻¹	1317.045	655.499
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> ₂ /c
<i>a</i> /Å	11.7025(3)	11.5169(7)
<i>b</i> /Å	12.2137(4)	23.7546(16)
<i>c</i> /Å	12.4828(2)	12.3096(6)
α /°	72.9593(15)	90
β /°	80.6512(16)	108.522(3)
γ /°	70.5753(11)	90
<i>V</i> /Å ³	1604.57(7)	3193.2(3)
<i>Z</i>	2	4
ρ_{ber} /g cm ⁻³	1.36300(6)	1.36352(13)
μ /mm ⁻¹	0.523	0.526
Kristallgröße/mm	0.22 × 0.17 × 0.06	0.10 × 0.04 × 0.03
Temperatur/K	200(2)	125(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.4	3.025
θ -Bereich/°	3.44-27.44	3.18-27.51
Reflexe für Metrik	17212	45161
Reflexe gemessen	13747	48912
unabh. Reflexe	7275	7065
<i>R</i> _{int}	0.0310	0.4478
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0497	0.3961
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5605	2269
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0317, 1.2164	0.0649, 0
Verfeinerung	<i>a</i>	<i>a</i>
Parameter	412	414
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0428	0.0892
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1042	0.2047
<i>S</i>	1.057	0.950
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.005
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.377	0.464
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.430	-0.379

^aDie Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

C Abbildungen der Kristallstrukturen

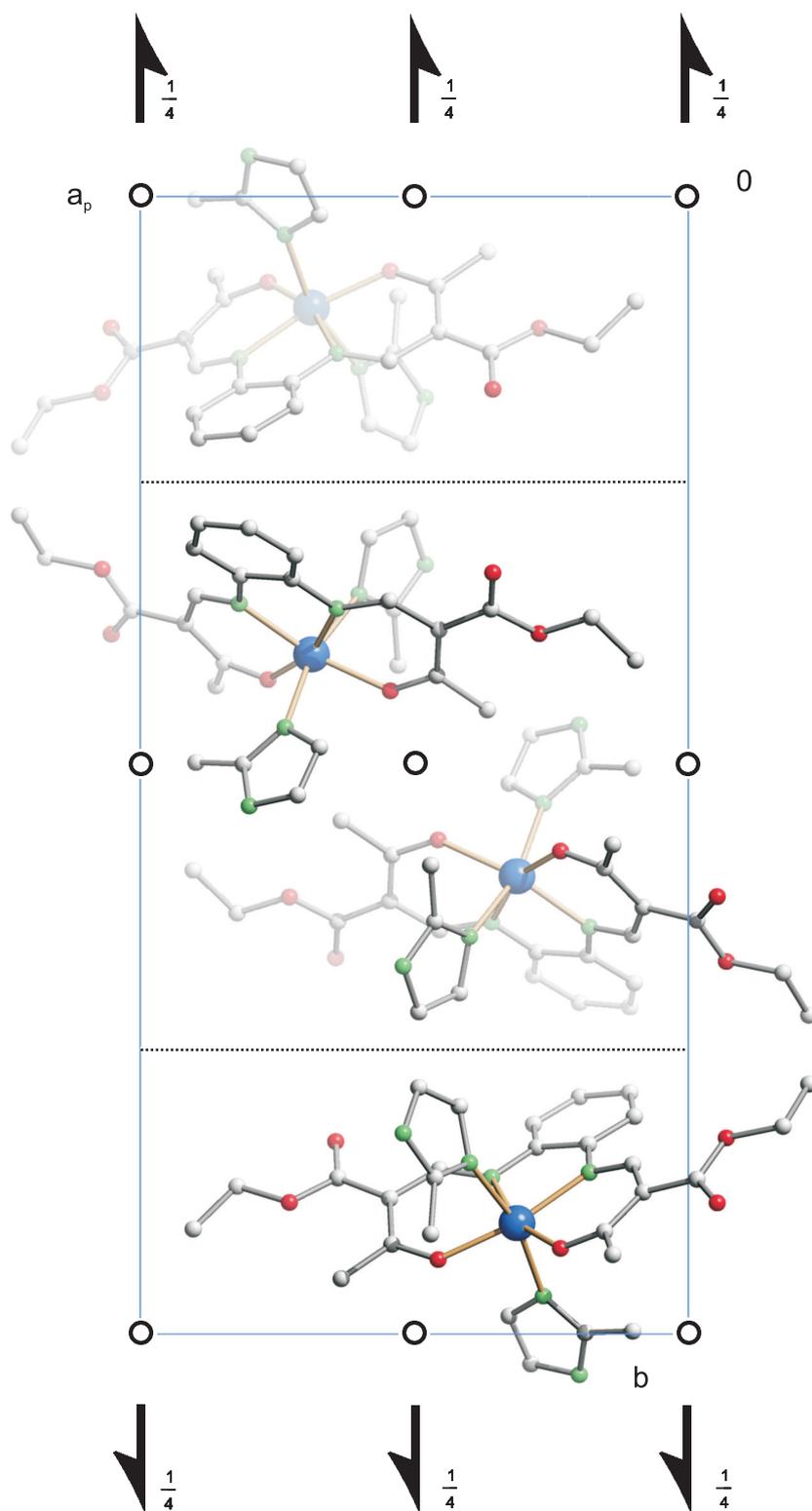


Abbildung C.1: Kristallstruktur von Fe1a×2 2-Methylimidazol mit Blickrichtung $[00\bar{1}]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

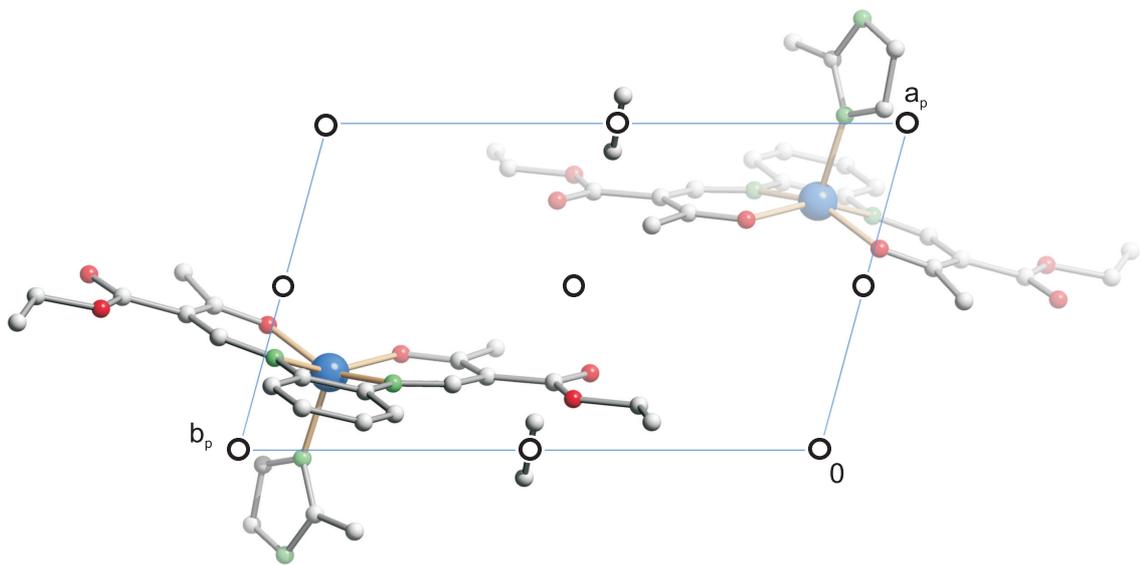


Abbildung C.2: Kristallstruktur von $\text{Fe}1\text{a} \times 1$ 2-Methylimidazol4 \times Methanol mit Blickrichtung $[00\bar{1}]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

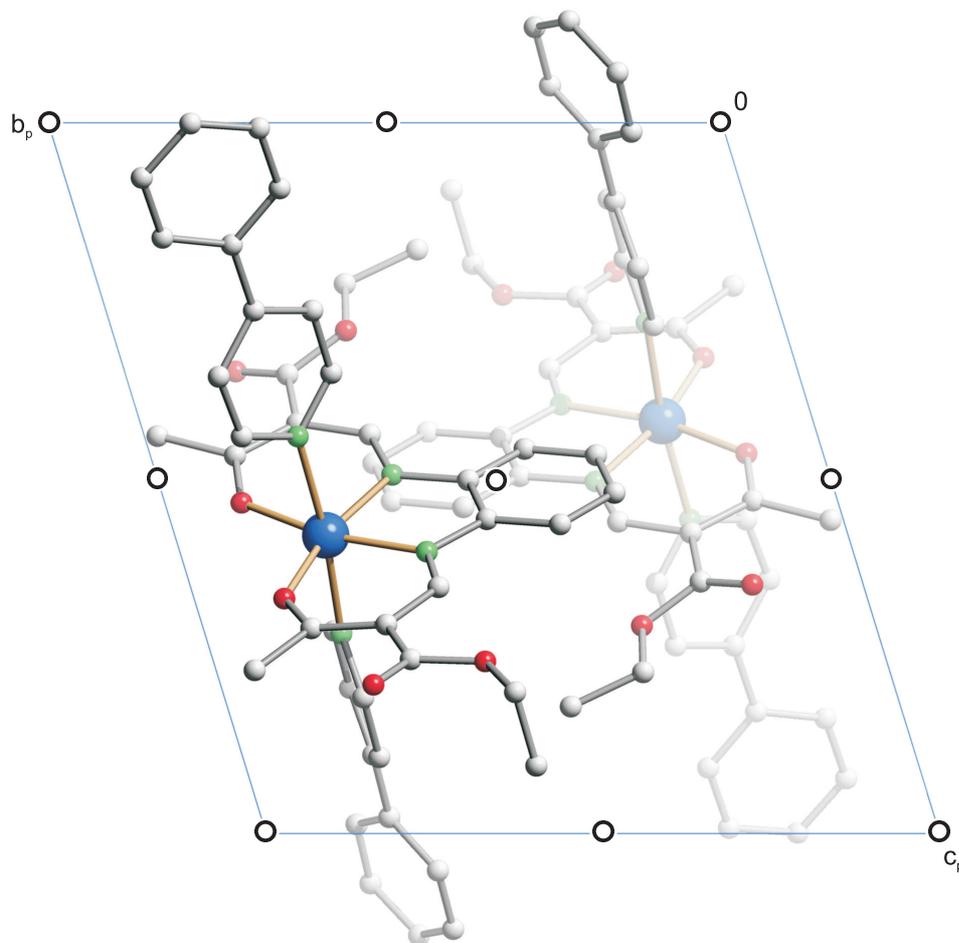


Abbildung C.3: Kristallstruktur von $\text{Fe}1a \times 2$ 4-Phenylpyridin mit Blickrichtung $[\bar{1}00]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

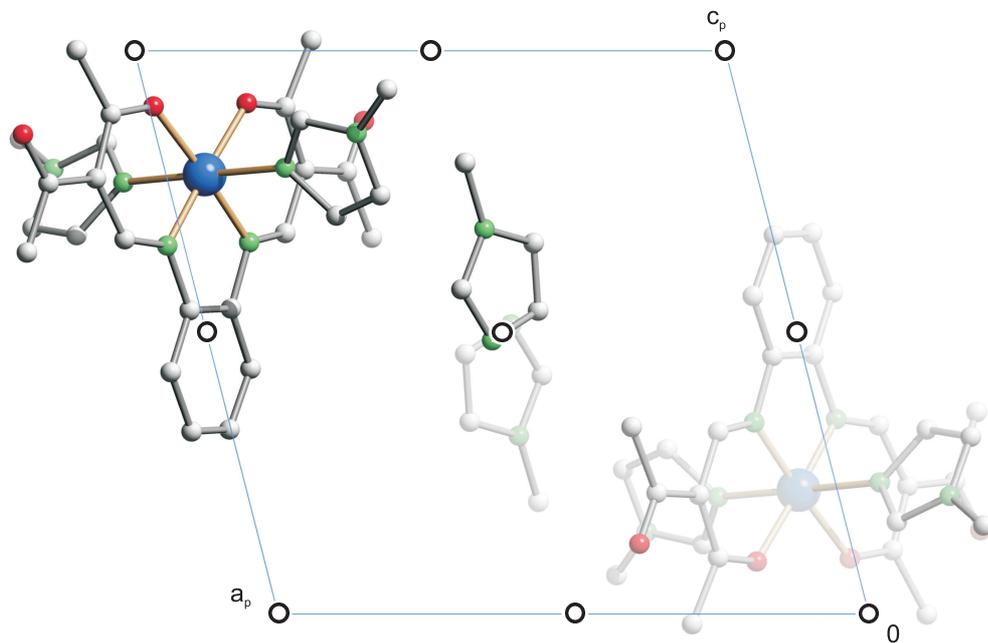


Abbildung C.4: Kristallstruktur von $\text{Fe1b} \times 3$ 1-Methylimidazol mit Blickrichtung $[0\bar{1}0]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

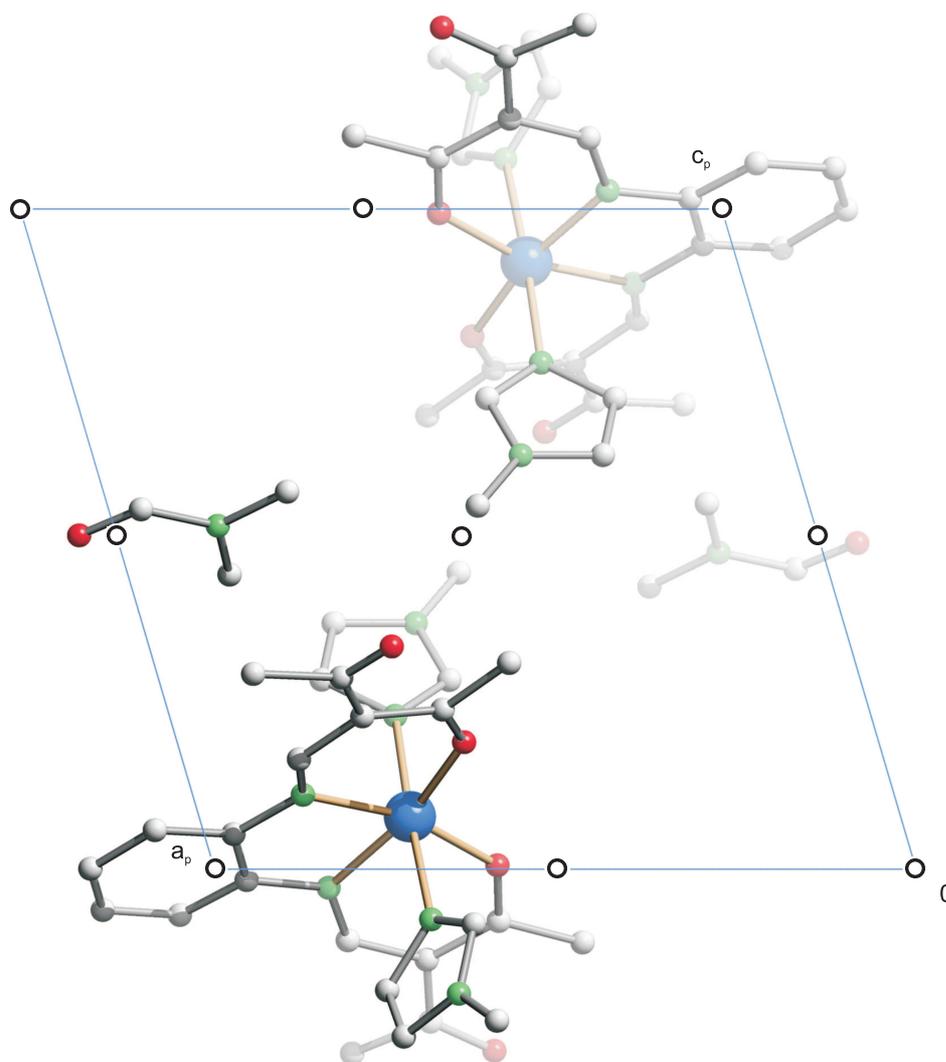


Abbildung C.5: Kristallstruktur von $\text{Fe1b} \times 2$ 1-Methylimidazol \times DMF mit Blickrichtung $[0\bar{1}0]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

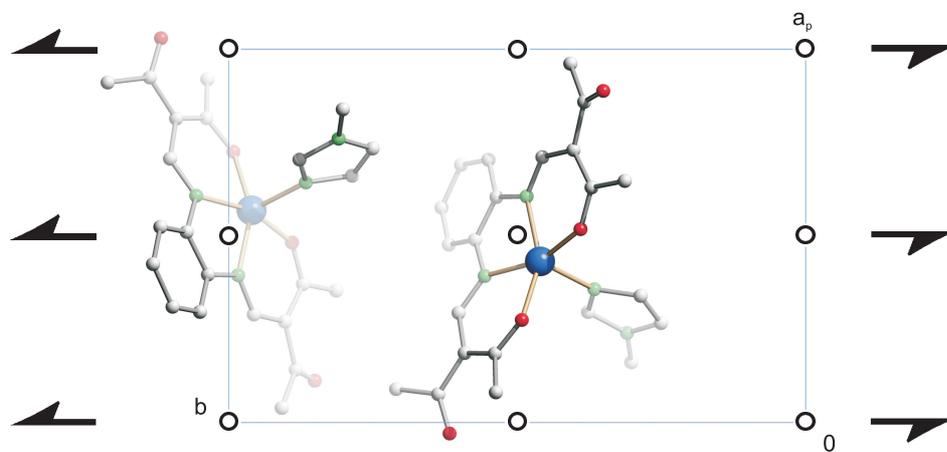


Abbildung C.6: Kristallstruktur von $\text{Fe1b} \times 1\text{-Methylimidazol}$ mit Blickrichtung $[00\bar{1}]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

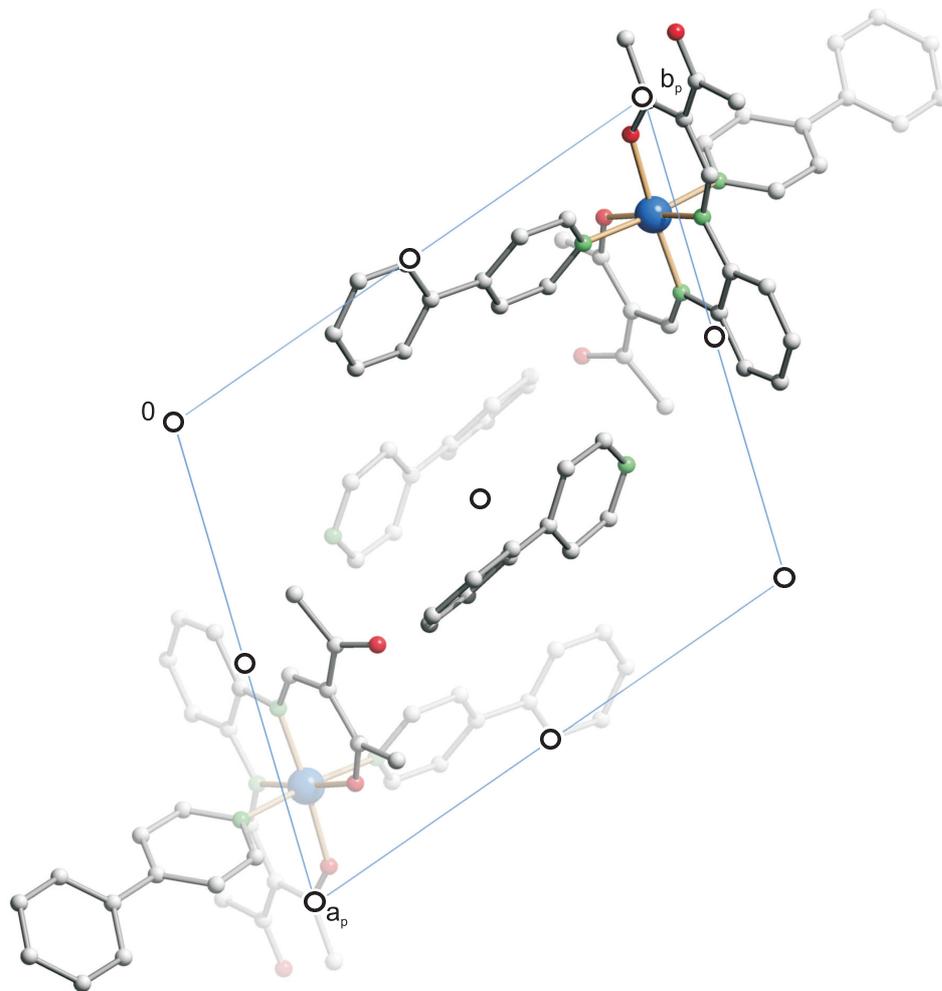


Abbildung C.7: Kristallstruktur von $\text{Fe1b} \times 3$ 4-Phenylpyridin mit Blickrichtung $[00\bar{1}]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

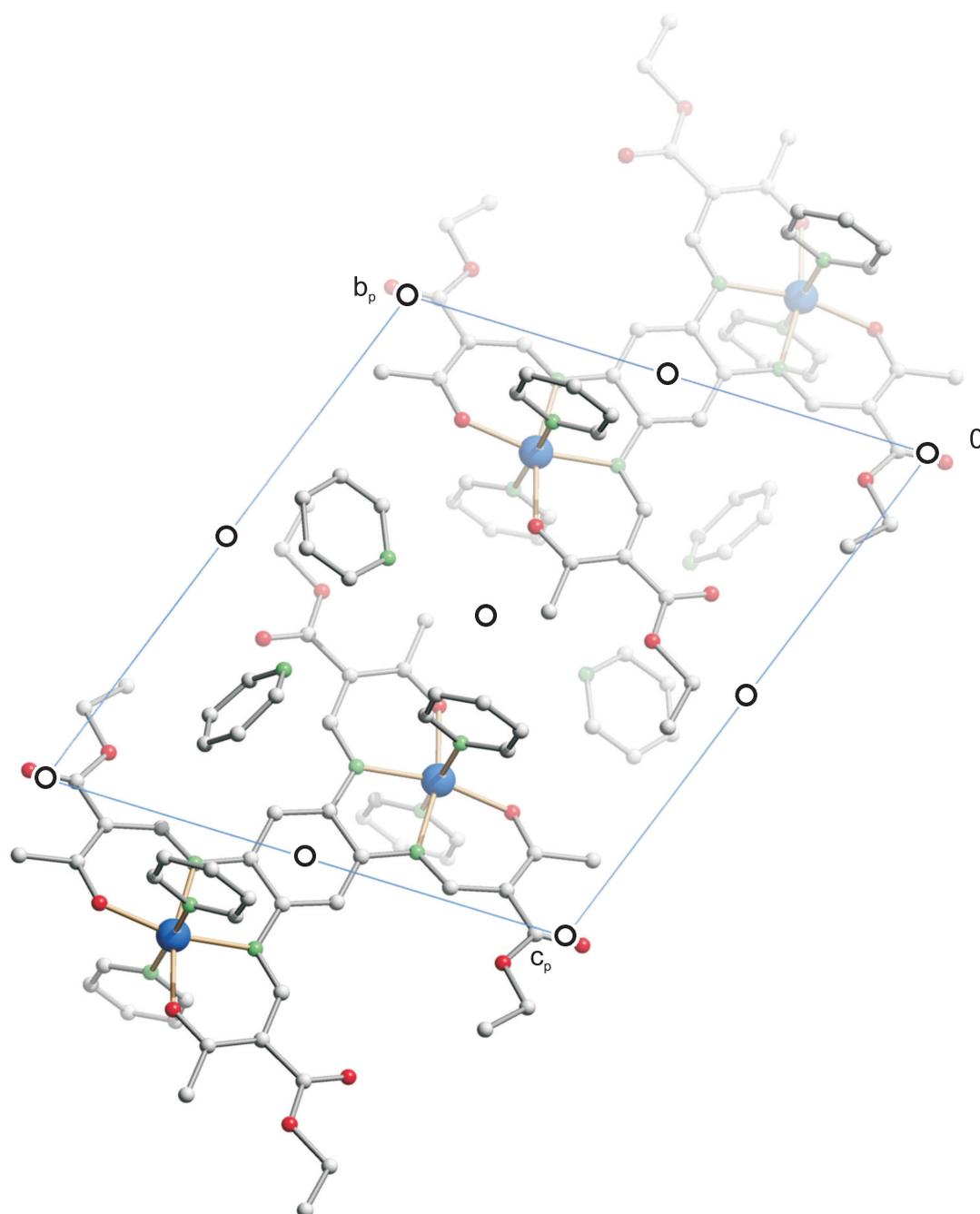


Abbildung C.8: Kristallstruktur von $\text{Fe}_22a \times 8$ Pyridin mit Blickrichtung $[\bar{1}00]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

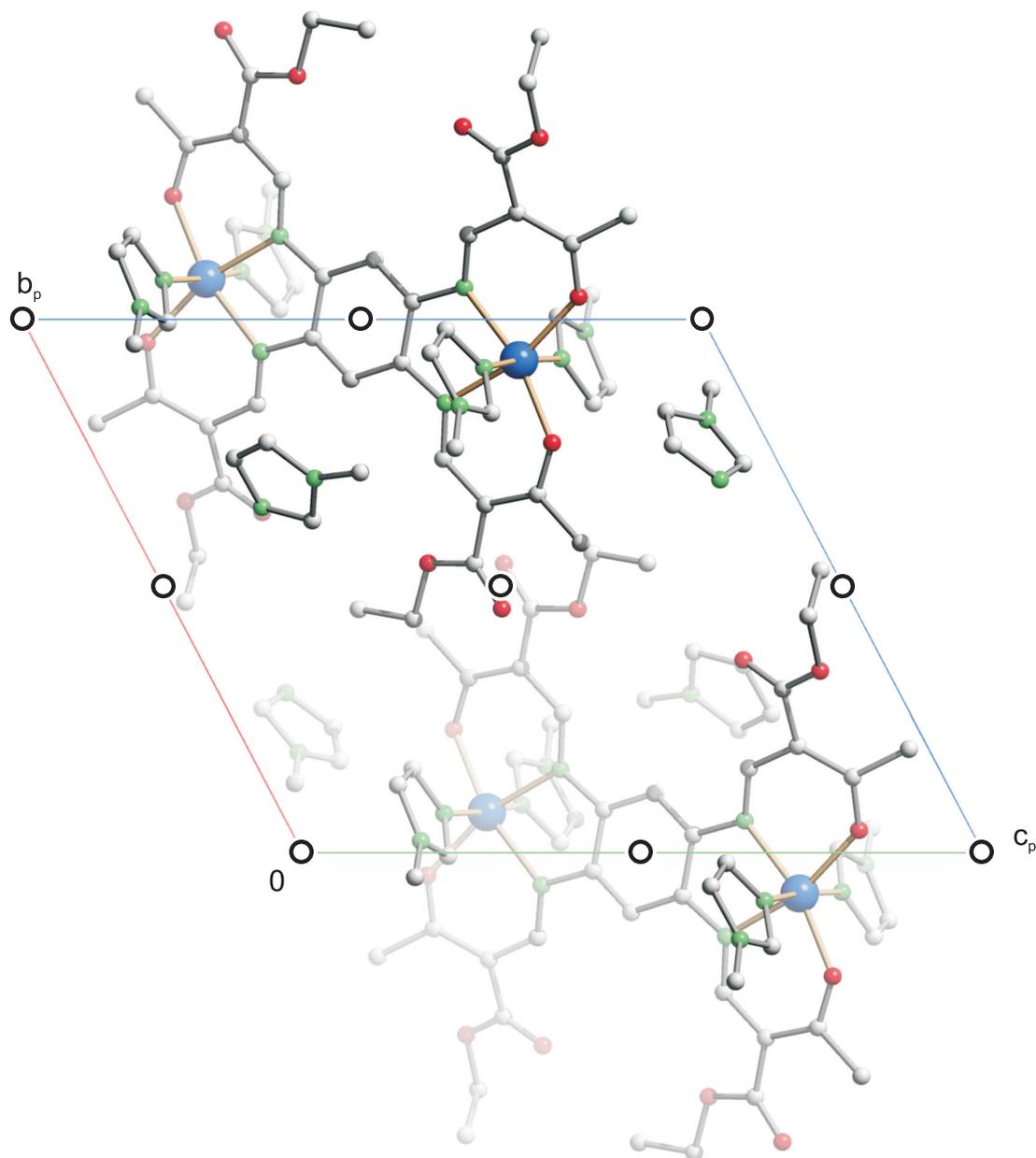


Abbildung C.9: Kristallstruktur von $\text{Fe}_22a \times 8$ 1-Methylimidazol mit Blickrichtung $[100]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

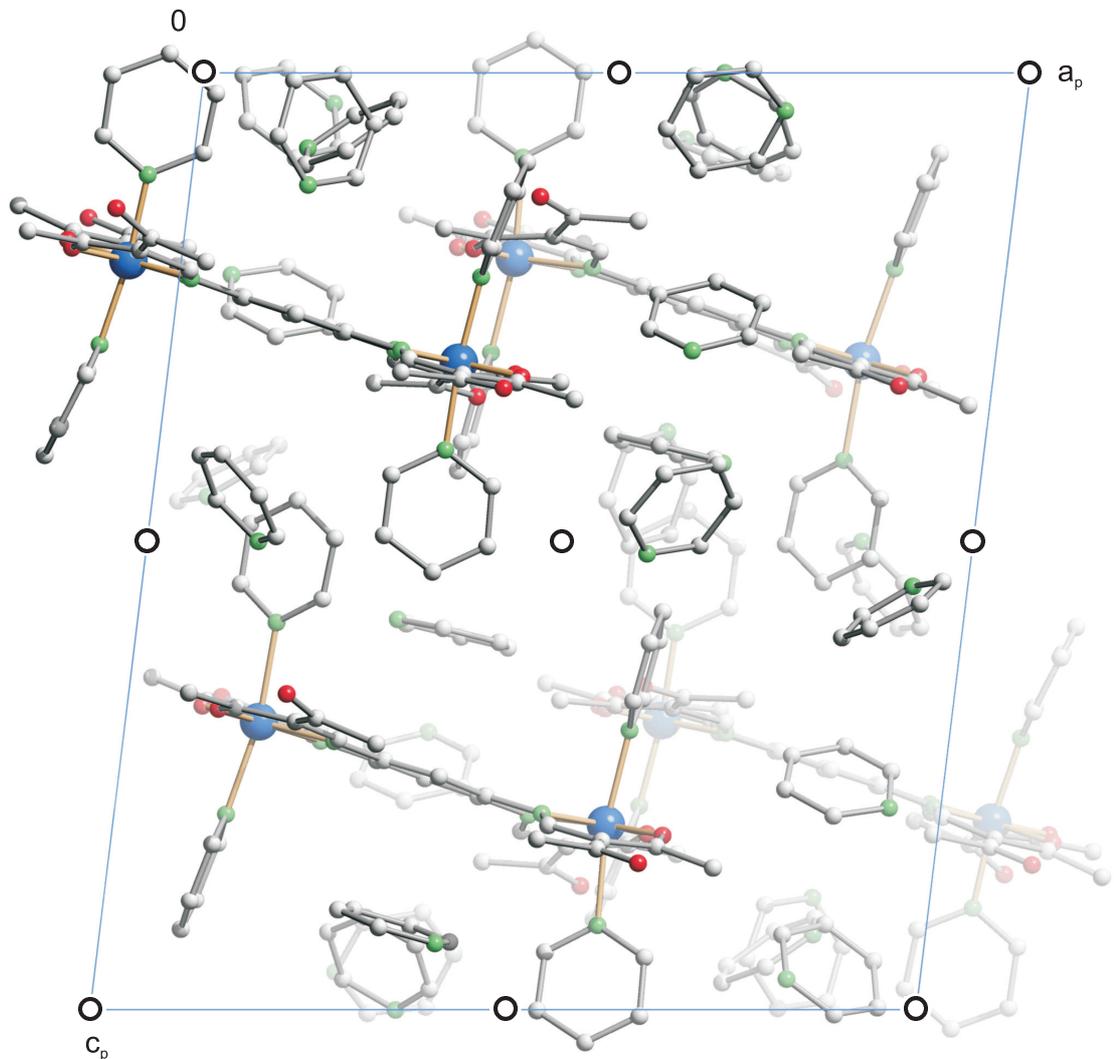


Abbildung C.10: Kristallstruktur von $\text{Fe}_2\text{b} \times 11$ Pyridin mit Blickrichtung $[0\bar{1}0]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

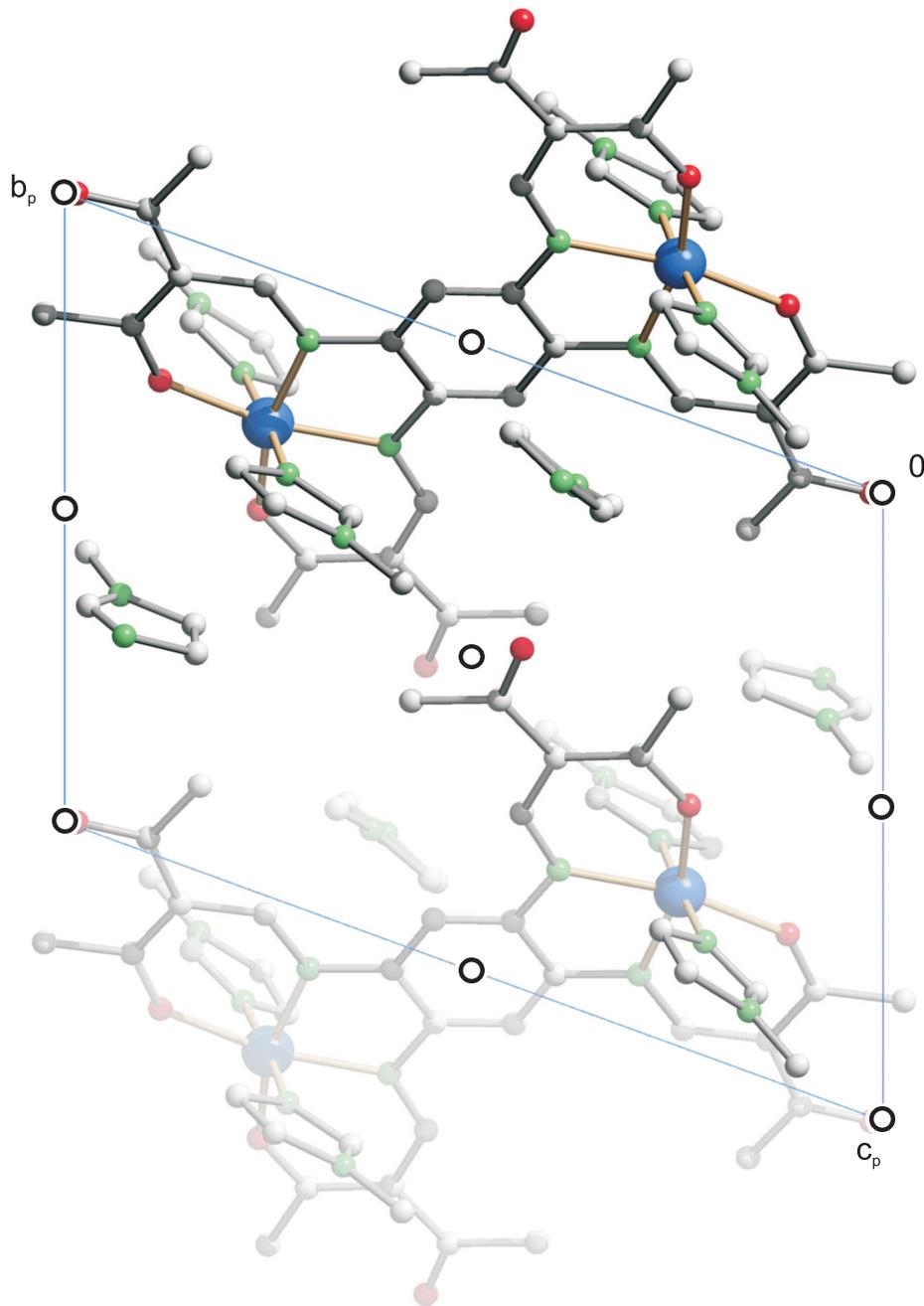


Abbildung C.11: Kristallstruktur von $\text{Fe}_2\text{b} \times 8$ 1-Methylimidazol mit Blickrichtung $[\bar{1}00]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

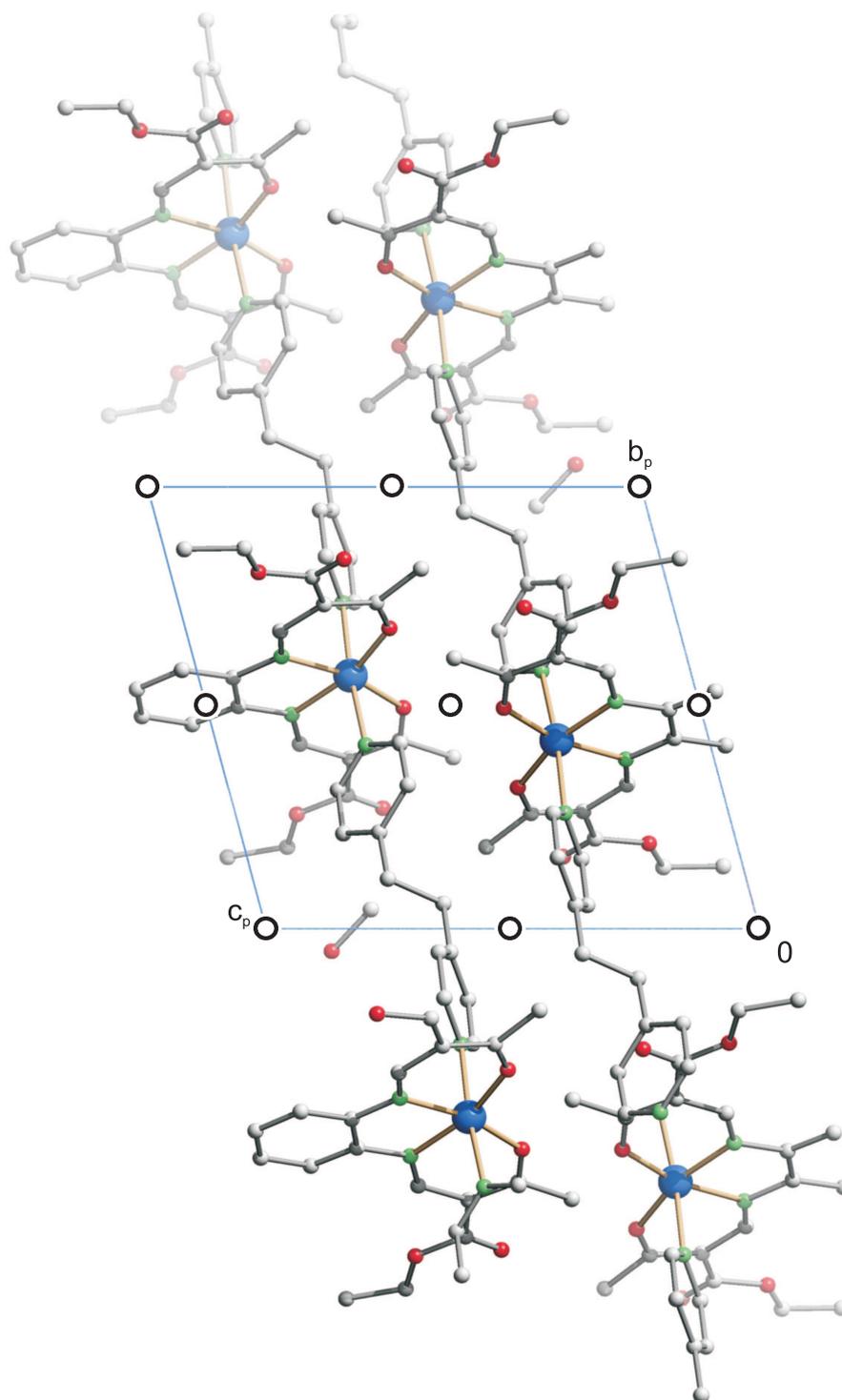


Abbildung C.12: Kristallstruktur von Fe_{1-x} 1,2-Bis(4-pyridyl)ethan mit Blickrichtung $[\bar{1}00]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

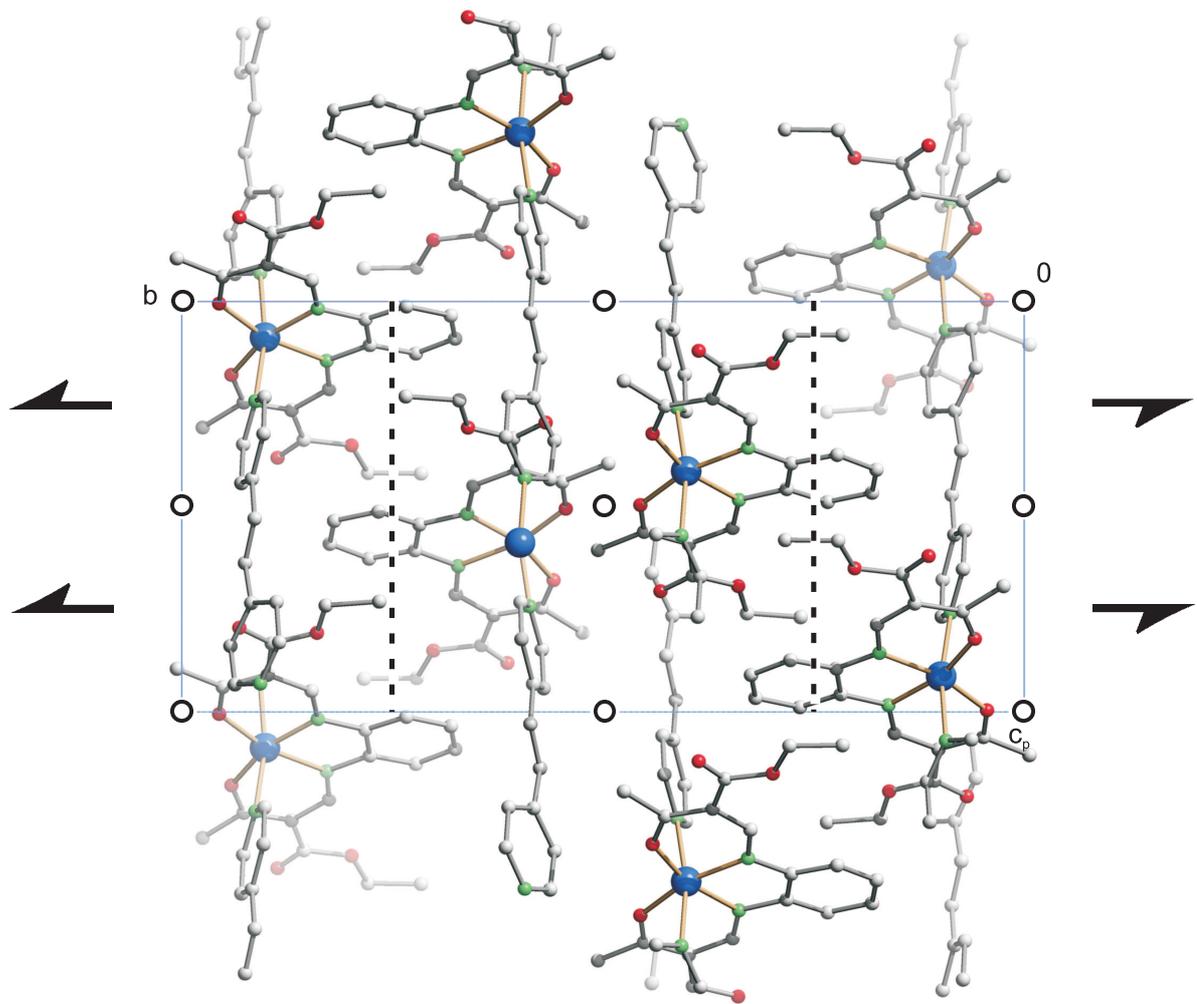


Abbildung C.13: Kristallstruktur von $\text{Fe1a} \times \text{trans-1,2-Bis(4-pyridyl)ethen}$ mit Blickrichtung $[\bar{1}00]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

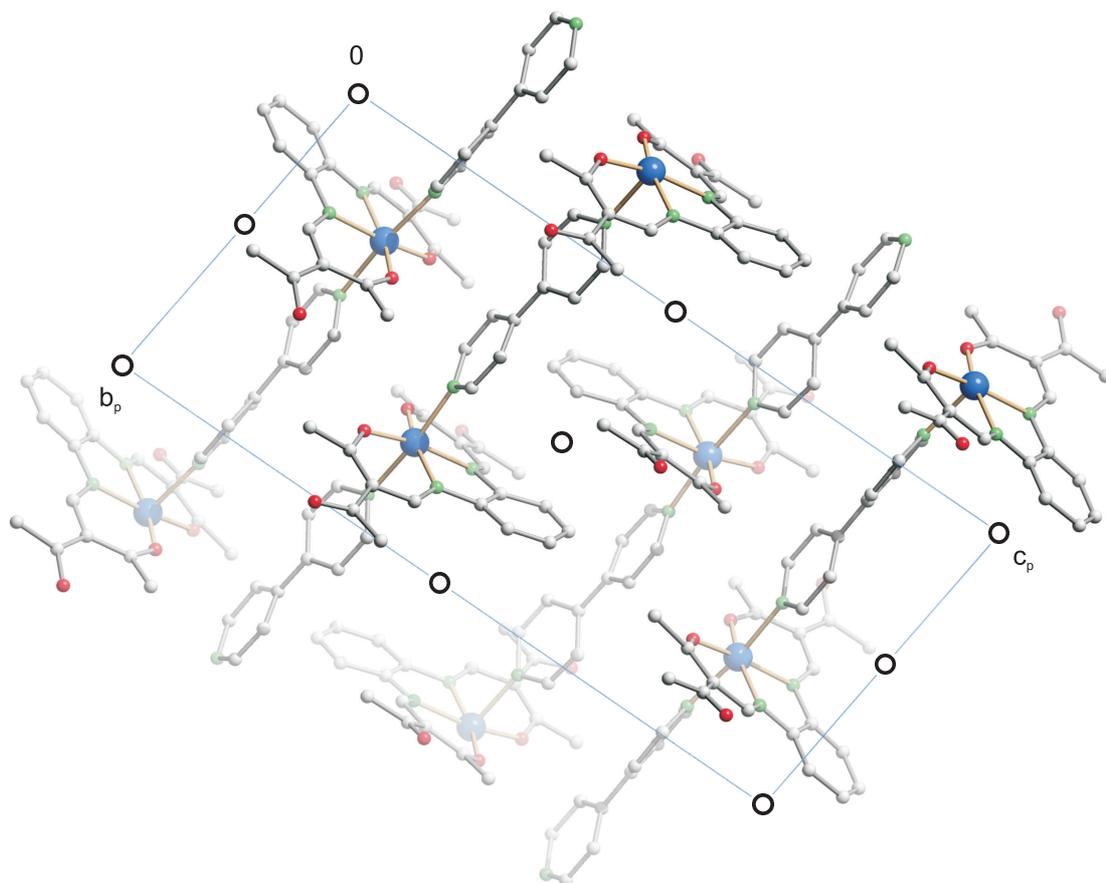


Abbildung C.14: Kristallstruktur von $\text{FeI}_2 \times 4,4'$ -Bipyridin mit Blickrichtung $[\bar{1}00]$. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ sind abgebildet. Fe (blaue Kugeln), N (grüne Kugeln), O (rote Kugeln), C (hellgraue Kugeln). Die Wasserstoffatome wurden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Literaturverzeichnis

- [1] E. Anger *Der Brockhaus*; F. A. Brockhaus Mannheim/Leipzig, **1992**, S. 502.
- [2] L. Caruso, J. Eans, P. Jones, J. Mason, S. Moore, G. Stalker, R. Tritton *Das Visuelle Lexikon*; Derling-Kindersley, **2000**, S. 215.
- [3] K. Wernicke *Brockhaus ABC der Naturwissenschaft und Technik*; VEB E. A. Brockhaus Leipzig, **1962**, S. 485.
- [4] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 399–432.
- [5] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 385–415.
- [6] C. P. Berlinguette, D. Vaughn, C. Canada-Vilalta, J. R. Galan-Mascaros, K. R. Dunbar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1523–1526.
- [7] O. Kahn, C. J. Martinez, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [8] L. Cambi, L. Szegö, *Ber. D. Deut. Chem. Gesell.* **1933**, *66*, 656–661.
- [9] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109–2141.
- [10] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [11] D. Ruiz, Z. Sun, B. Albea, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 315–318.
- [12] D. Ruiz, Z. Sun, B. Albea, K. Folting, J. Ribas, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 300–302.
- [13] Roberta Sessoli, Hui-Lien Tsai, Ann R. Schake, Sheyi Wang, John B. Vincent, Kirsten Folting, Danta Gatteschi, David N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1806.
- [14] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.

- [15] B. Barbara, L. Thomas, F. Lioni, A. Sulpice, A. Caneschi, *J. of Applied Physics* **1997**, *81*, 4608–4610.
- [16] A. J. Tasiopoulos, A. Vanislava, W. Wernsdorfer, K.I A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2169–2173.
- [17] A. J. Tasiopoulus, A. Vanislava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117–2121.
- [18] V. Niel, A. L. Thompson, C. M. Munoz, A. Galet, A. E. Goetta, J. A. Real, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3890–3893.
- [19] V. Niel, A. L. Thompson, C. M. Munoz, A. Galet, A. E. Goetta, J. A. Real, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3760–3763.
- [20] J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gülich, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 676–679.
- [21] J. Zhang, J. Ensling, V. Ksenofontov, P. Gülich, A. J. Epstein, J. S. Miller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 657–660.
- [22] G. S. Matouzenko, D. Luneau, G. Molnar, N. Ould-Moussa, S. Zein, S. A. Borsch, A. Bousseksou, F. Averseng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *18*, 2674–2682.
- [23] D. L. Reger, J. R. Gardinier, J. D. Elgin, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8862–8875.
- [24] M. Quesada, M. Monrabal, G. Aromi, V. A. de la Pena-O’Shea, M. Gich, E. Molins, O. Roubeau, S. J. Teat, E. J. MacLean, P. Gamez, J. Reedijk, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2669–2676.
- [25] N. Brefuel, S. Shova, J. Lipkowski, J.-P. Tuchagues, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5467–5479.
- [26] G. Lemerrier, N. Brefuel, S. Shova, J. A. Wolny, F. Dahan, M. Verlest, H. Paulsen, A. X. Trautwein, J.-P. Tuchagues, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7421–7432.
- [27] J. Bautz, P. Comba, L. Que Jr., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7077–7082.
- [28] S. Floquet, N. Guillou, P. Negrier, E. Riviera, M. L. Boillot, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1621–1627.

- [29] C. Carbonera, J. S. Costa, V. A. Money, J. Elhaik, J. A. K. Howard, M. A. Halcrow, J.-F. Letard, *Dalton Trans.* **2006**, 3058–3066.
- [30] H. Winkler, V. Rusanov, J. J. McGarvey, H. Toftlund, A. X. Trautwein, J. A. Wolny, *Hyperfine Interact.* **2006**, *169*, 1389–1392.
- [31] J. F. Letard, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2550–2559.
- [32] M. Seredyuk, A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, Y. Galyametdinov, W. Haase, E. Rentschler, P. Gülich, *Hyperfine Interact.* **2006**, *166*, 385–390.
- [33] A. Galet, A. B. Gaspar, G. Augusti, M. C. Munoz, G. Levchenko, J. A. Real, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3571–3573.
- [34] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Munoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [35] J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 1553–1557.
- [36] J. J. M. Amooore, C. J. Kepert, J. D. Cashion, B. Moubaraki, S. M. Neville, K. S. Murray, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8220–8227.
- [37] A. B. Gaspar, M. C. Munoz, J. A. Real, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2522–2533.
- [38] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gülich, A. L. Thompson, A. E. Goeta, M. C. Munoz, J. A. Real, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9289–9298.
- [39] S. Iijima, F. Mizutani, O. Niwa, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, M. Kojima, *Hyperfine Interact.* **2005**, *166*, 397–402.
- [40] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6642–6645.
- [41] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6484–6487.
- [42] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gülich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2563–2566.
- [43] E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gülich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2504–2507.

- [44] M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütllich, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4422–4429.
- [45] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2127–2157.
- [46] G. S. Matouzenko, G. Molnar, N. Brefuel, M. Perrin, A. Bousseksou, S. A. Borshch, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 550–556.
- [47] C. Genre, G. S. Matouzenko, E. Jeanneau, D. Luneau, *Chem. Mater.* **2006**, *30*, 1669–1674.
- [48] S. Nakashima, T. Morita, K. Yamada, K. Inoue, *Hyperfine Interact.* **2005**, *166*, 469–473.
- [49] T. Morita, S. Nakashima, K. Yamada, K. Inoue, *Chemistry Letters* **2006**, *35*, 1042–1043.
- [50] W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2971–2979.
- [51] Y. Garcia, O. Kahn, L. Rabardel, B. Chansou, L. Salmon, P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4663–4670.
- [52] K. Kuroiwa, T. Shibata, S. Sasaki, M. Ohba, A. Takahara, T. Kunitake, N. Kimizuka, *Journal of Polymer Science* **2006**, *44*, 5198–9202.
- [53] P. J. van Koningsbruggen, Y. Garcia, O. Kahn, L. Fournes, H. Kooijman, A. L. Spek, J. G. Haasnoot, J. Moscovici, K. Provost, A. Michalowicz, F. Renz, P. Gütllich, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1891–1900.
- [54] A. Absmeier, M. Bartel, C. Carbonera, G. N. L. Jameson, P. Weinberger, A. Ganeschi, K. Mereiter, J. F. Letard, W. Linert, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2235–2243.
- [55] A. Galet, M. C. Munoz, J. A. Real, *Chem. Commun.* **2006**, *41*, 4321–4323.
- [56] A. Galet, A. B. Gaspar, G. Agusti, M. C. Munoz, J. A. Real, *Chem. Phys. Letters* **2007**, *434*, 68–72.
- [57] E. G. Jäger, K. Schuhmann, H. Görls, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1643–1646.
- [58] E. G. Jäger, K. Schuhmann, H. Görls, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 295–305.

- [59] M. Rudolph, S. Dautz, E. G. Jäger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10821–10830.
- [60] G. Leibelng, *Offenkettige Eisen(II/III)-, Cobalt(II)- und Kupfer(II)- Chelatkomplexe - Bioanorganische Modelle Und Verbindungsklassen für neue magnetische Materialien auf molekularer Basis*, Dissertation, FSU Jena, **2003**.
- [61] Bernd R. Müller, Guido Leibelng, E.-G. Jäger, *Chemical Physics Letters* **2000**, *319*, 368–374.
- [62] H. Lueken *Magnetochemie*; Teubner, **1999**, S. 279 f.
- [63] D. P. E. Dickson, F. J. Berry *Mössbauer Spectroskopie*; Cambridge University Press, **1986**, S. 5 f.
- [64] E. Kunzmann, S. Nagy, A. Vertes, *Pure Appl.Chem.* **2003**, *75*, 801–858.
- [65] U. Gonser *Mössbauerspectroscopy*; Springer Verlag New York, **1975**, S. 7 f.
- [66] A. Hauser, P. Gütlich, *Comprehensive Coordination Chemistry* **2004**, *2*, 427–434.
- [67] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, *Top Curr. Chem.* **2004**, *234*, 97–128.
- [68] M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J.-F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 194–195.
- [69] P. Gütlich, H. A. Goodwin *Spin Crossover in Transition Metal Compounds*; Springer, **2004**, S. 265.
- [70] S. Decurtins, P. Gütlich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1984**, *24*, 2174–2178.
- [71] V. A. Money, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, J. Elhaik, M. A. Halcrow, J. A. K. Howard, J.-F. Létard, *Chem. Phys. Letters* **2004**, *391*, 273–277.
- [72] L. Wolf, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1966**, *346*, 76–91.
- [73] L. Claisen, *Liebig Ann. Chem.* **1897**, *297*, 1–98.
- [74] E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1967**, *349*, 139–150.
- [75] E.-G. Jäger, B. Kirchhoff, E. Schmidt, B. Remde, A. Kipke, R. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 141–172.

- [76] E.-G. Jäger *Chemistry at the Beginning of the third Millenium*; Springer Verlag Heidelberg, **2000**, S. 28 f.
- [77] C. P. Slichter, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2142–2160.
- [78] F. K. Purcell, M. P. Edwards, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2620–2625.
- [79] E. F. Hasty, T. J. Colburn, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2414–2421.
- [80] H. Vogel, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.* **1961**, *50*, 559–572.
- [81] S. W. Gordon-Wylie, W. Scott, W. B. Blanton, B. L. Claus, C. P. Horwitz, T. J. Collins, C. Boskovic, g. Christou, *Inorg. Synth.* **2002**, *33*, 1–10.
- [82] U. Beckmann, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1045–1056.
- [83] C. Lodeiro, R. Bastida, E. Bértolo, A. Macias, A. Rodrigues, *Transition Metal Chemistry* **2003**, *28*, 388–394.
- [84] E. B. Fleischer, L. Sklar, A. Kendall-Torry, P. A. Tasker, F. B. Taylor, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1973**, *9*, 1061.
- [85] F. A. Walker, B. Weber, *Inorg. Chem.* submitted.
- [86] B. Weber, E. Kaps, *Heteroatom Chem.* **2005**, *16*, 391–397.
- [87] K. Mueller, D. Seidel, E.-G. Jäger, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1988**, *561*, 38–48.
- [88] G. Heller, *Ber. D. Deut. Chem. Gesell.* **1909**, *42*, 2736–2742.
- [89] A. Göschke, J. Tambor, *Ber. D. Deut. Chem. Gesell.* **1912**, *45*, 1237–1239.
- [90] S. R. Gupta, K.K. Malik, T. R. Seshadry, *Indian J. Chem.* **1968**, *6*, 481–484.
- [91] A. A. Anderson, T. Goetzen, S. A. Shackelford, S. Tsank, *Synthetic Communications* **2000**, *30*, 3227–3232.
- [92] J. H. Chong, M. Sauer, B. O. Patrick, M. J. MacLachlan, *Organic Letters* **2003**, *5*, 3823–3826.

- [93] K. Tarantik, Synthese neuer zwölfzähliger Liganden und deren Metallkomplexe Diplomarbeit, LMU-München, **2005**.
- [94] C. Dunst, Synthese dreikerniger Metallkomplexe mit Spin-Crossover-Aktivität Diplomarbeit, LMU-München, **2005**.
- [95] Y. Dai, T. J. Katz, *J. Org. Chem.* **1997**, *65*, 1274–1279.
- [96] M. Hesse, H. Meier, B. Zech *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Georg Thieme Verlag, **2002**, S. 108.
- [97] B. Bleaney K.D. Bowers, *Proc. Roy.Soc. (London) Ser. A* **1952**, *214*, 451–465.
- [98] H. D. Hardt, W. Möller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *313*, 57–69.
- [99] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walter *Anorganische Synthesechemie*; Springer Verlag Heidelberg, **1986**, S. 1 f.
- [100] L. Wiehl, G. Kiel, C. P. Köhler, H. Spiering, P. Gütlich, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1567–1571.
- [101] M. A. Hoselton, L. J. Wilson, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1722–1729.
- [102] B. A. Katz, C. E. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6214–6221.
- [103] B. Weber, *A contribution to a deeper understanding of the nature of the ironnitrosyl bond in bioanalogue iron complexes*, Dissertation, FSU Jena, **2002**.
- [104] A. Fischer, W. J. Galloway, J. Vaughan, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3591–3596.
- [105] J. M. Essery, K. Schofield, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3939–3944.
- [106] T. C. Bruice, G. L. Schmir, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 148–156.
- [107] R. H. Linnell, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 290–295.
- [108] K. Clarke, K. Rothwell, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1885–1891.
- [109] C. B. St Pourcain, *J. Mater. Chem* **1999**, *9*, 131–135.
- [110] Autorenkollektiv *Organikum*; Johann Ambrosius Barth Verlagsgesellschaft, **1993**, S. 741 f.

-
- [111] E.-G. Jäger, E. Häussler, M. Rudolph, A. Schneider, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1985**, 525, 67–85.
- [112] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data*, Dissertation, Universität Göttingen, **1997**.
- [113] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camilli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, a. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115–119.
- [114] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: A Program for Crystal Structure Determination*, Dissertation, Universität Göttingen, **1997**.
- [115] E. Keller, *SCHAKAL-99, A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Dissertation, Universität Freiburg, **1999**.
- [116] C. K. Johnson, M. N. Burnett, *ORTEP-3 for Windows v1.075*, Dissertation, Universität of Glasgow, **1997-2002**.
- [117] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565–571.
- [118] C. Cason, T. Fröhlich, N. Kopp, R. Parker, *POVRAYTM for Windows v3.6.0.icl8.win32, Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd.* **2003–2004**, .
- [119] Olivier Kahn *Molecular Magnetism*; VCH-Weinheim, **1993**, S. 5 f.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die freundliche Aufnahme in diesem Arbeitskreis und für die stets gewährten Hilfeleistungen bei allen sich ergebenden Problemstellungen.

Frau Lida Holowatji-den Toom danke ich für ihre große Bereitschaft alle anfallenden organisatorischen Arbeiten zu erledigen und auch für die vielen Arbeiten im Hintergrund ohne die dieser Arbeitskreis nie reibungslos funktionieren könnte.

Frau Christine Neumann danke ich für ihre unermüdliche Unterstützung und ihren Einsatz im Laboralltag. Stets hatte sie wertvolle Tipps und Hinweise, was das Arbeiten im Labor betrifft parat.

Der Analytik-Abteilung unseres Hauses danke ich für die stets schnelle und zuverlässige Durchführung der Analytik.

Ich danke allen Mitarbeitern des AK-Klüfers die immer für eine angenehme Arbeitsatmosphäre gesorgt haben, mir stets bei der Lösung von Problemen jeglicher Art geholfen haben und mir immer zur Seite standen.

All meinen Forschungs- und Bachelor-Praktikanten danke ich für eine stets angenehme Atmosphäre und viele abwechslungsreiche und wissenschaftlich aufschlussreiche Stunden im Labor.

Prof. J.-F. Létard und seinem Arbeitskreis danke ich für die Anfertigung der Reflektivitätsspektren und die Untersuchung meiner Verbindungen auf den LIESST-Effekt. Ausserdem bedanke ich mich für eine schöne Zeit in Bordeaux.

Prof. Dr. F. G. Parack und seinem Arbeitskreis sowie Prof. Dr. A. X. Trautwein und seinem Arbeitskreis danke ich für die durchgeführten *Mössbauer*-Untersuchungen.

Der größte Dank jedoch gilt meinen Eltern, ohne deren Unterstützung in jeglicher Hinsicht ich es wohl niemals bis hierhin geschafft hätte.

Publikationen

- B. Weber, E. Kaps: Synthesis and Magnetic Properties of New Dinuclear Iron(II)-Complexes of a Phenylene-Bridge Schiff Base Analogue Dinucleating Ligand, *Heteroatom Chemistry* **2005**, *16*, 391–397.
- B. Weber, E. Kaps: New dinuclear iron, cobalt and copper complexes: a way towards Single Molecule Magnets, *IXth International Conference on Molecule-based Magnets* **2004**, Tzukuba, Japan (Poster).
- E. Kaps, B. Weber: Building Blocks for new polynuclear Spin Crossover Compounds, *First European conference on Molecular Magnetism* **2006**, Tomar, Portugal (Poster).

Lebenslauf

persönliche Daten

Name	Eike Stephan Kaps
Geburtstag	11. April 1979
Geburtsort	Bad Frankenhausen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Ausbildung

09/1985 – 09/1991	Polytechnische Oberschule <i>Juri Gagarin</i> Bad Frankenhausen
09/1991 – 06/1997	<i>Kyffhäuser-Gymnasium</i> Bad Frankenhausen
27.06.1997	Abschluss: Abitur
08/1997 – 09/1998	Zivildienst im <i>Manniske-Kreis</i> Krankenhaus Bad Frankenhausen
10/1998 – 11/2003	Studium Chemie (Diplom) an der FSU Jena
03. 11. 2003	Abschluss: Diplom
seit 06/2004	Anfertigung der vorliegenden Dissertation an der Chemisch-Pharmazeutischen Fakultät der LMU München

berufliche Erfahrungen

Jul. 1995 – Aug. 1995	Ferienjob in Hann. Münden im Hochbau
Jul. 1996 – Aug. 1996	Ferienjob in Hann. Münden im Hochbau
Dez. 1998 – Nov. 2001	Nebenjob im Hotel Hilton-Weimar (Tätigkeiten im Bereich Service und Catering)
Jun. 1999 – Aug. 2006	Nebenjob in der Firma RK-Event (Tätigkeiten in der Veranstaltungs- und Messebetreuung)
Apr. 2002 – Sep. 2002	Studentische Hilfskraft an der Chemisch- Geowissenschaftlichen Fakultät der FSU Jena
Jan. 2004 – Apr. 2004	Praktikum in der Firma KUTEC- Kali und Umwelttechnik