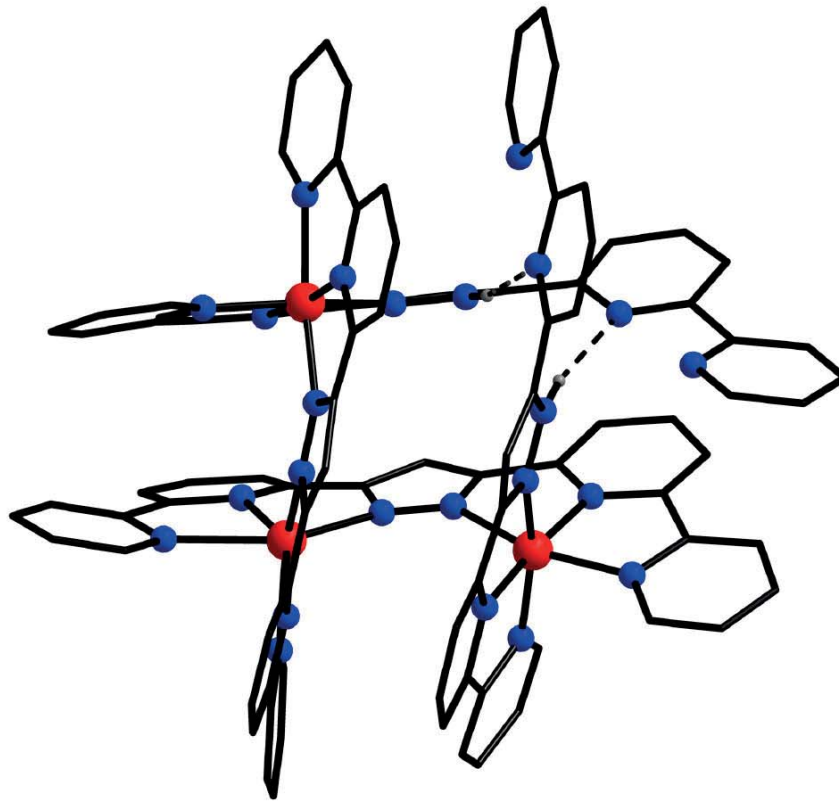


Markus Steinert

**Defektgitter und Gitterkomplexe – Einflüsse von
Gegenionen und Lösungsmitteln auf ihre
magnetischen Eigenschaften**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Defektgitter und Gitterkomplexe – Einflüsse von
Gegenionen und Lösungsmitteln auf ihre magnetischen Eigenschaften





Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultäten der
Georg-August-Universität Göttingen im Promotionsprogramm Chemie der
Georg-August University School of Science (GAUSS)

Defektgitter und Gitterkomplexe – Einflüsse von Gegenionen und Lösungsmitteln auf ihre magnetischen Eigenschaften



vorgelegt von
Diplom-Chemiker Markus Steinert
aus Braunschweig
Göttingen 2014



Betreuungsausschuss

Prof. Dr. F. Meyer, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Göttingen

Prof. Dr. S. Schneider, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent:

Prof. Dr. F. Meyer, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Göttingen

Korreferent:

Prof. Dr. S. Schneider, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. U. Diederichsen, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-
August-Universität Göttingen

Prof. Dr. D. Stalke, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Göttingen

Jun.-Prof. Dr. R. Mata, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Göttingen

Dr. I. Siewert, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität
Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung: 23.01.15





Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2016

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2015

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2016

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-9184-2

eISBN 978-3-7369-8184-3



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Moleküle als elektronische Bauteile	1
1.2	Supramolekulare Chemie.....	2
1.2.1	Allgemeines.....	2
1.2.2	Gitterkomplexe.....	2
1.2.3	Molekulare Quadrate.....	6
1.2.4	[2×2] Gitterkomplexe als Speicherbausteine	7
1.3	Spin Crossover	9
1.4	Rutheniumbasierte Lichtsammelkomplexe	15
2	Zielsetzung	19
3	Dreikernige Defektgitter mit Fe(II)	21
3.1	Ligandsynthese.....	21
3.2	Komplexsynthese.....	22
3.3	Untersuchungen in Lösung	25
3.4	Magnetische Untersuchungen und Mößbauer Spektroskopie.....	31
3.4.1	Einfluss von Gastmolekülen.....	33
3.4.2	Einfluss der Kristallgröße auf die magnetischen Eigenschaften	38
3.4.3	Weiterführende Magnetische Untersuchungen	41
3.5	Oxidation	45
3.6	Weitere Untersuchungen am Festkörper.....	48
3.6.1	Festkörper UV/vis Spektroskopie	48
3.6.2	Raman Spektroskopie.....	49
3.7	Defektgitter mit Methylsubstituent	51
3.7.1	Untersuchungen in Lösung.....	53
3.7.2	Magnetische Untersuchungen und Mößbauer Spektroskopie	59
3.8	Fazit.....	60
4	[2×2]-Gitterkomplexe	61
4.1	Bromsubstituierte [2×2] Gitter mit Fe(II)	62
4.1.1	Ligand- und Komplexsynthese.....	62
4.1.2	Untersuchungen in Lösung.....	65
4.1.3	Einfluss kokristallisierter Lösungsmittel sowie Gegenionen auf den Spinzustand	71
4.1.4	Strukturelle Eigenschaften	79
4.1.5	Unterschiede zwischen kristallinem und polymorphem Material	87
4.1.6	Fazit.....	88
4.2	Iodsubstituierte [2×2] Gitter mit Fe(II)	89
4.2.1	Ligand- und Komplexsynthese.....	90
4.2.2	Untersuchungen in Lösung.....	93



4.2.3	Untersuchungen am Festkörper.....	100
4.3	Vergleich der Brom- und Iodsubstituierten Gitterkomplexe	108
4.4	Komplexe mit Co(II) oder Mn(II)	112
4.4.1	Komplexe vom Typ $[M_4L^{Br}_4](ClO_4)_4$ und $[M_4L^I_4](ClO_4)_4$	112
4.4.2	Vergleich mit Fe_4 Gittern	120
4.5	Fazit	121
5	Rutheniumbasierte Lichtsammelkomplexe	125
5.1	Motivation.....	125
5.2	Komplexsynthesen	126
5.2.1	Versuchte Funktionalisierung von HL^{Br}	126
5.2.2	Funktionalisierung von HL^I	128
5.2.3	Funktionalisierung von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$	128
5.2.4	Kopplung von Ligand und Lichtsammelkomplex.....	129
5.3	Erste Komplexe mit Eisen(II) und Kobalt(II)	137
5.4	Ausblick	144
6	Zusammenfassung.....	145
7	Materialien und Methoden.....	149
7.1	Arbeitstechniken	149
7.2	Analytik.....	150
8	Experimentalteil	153
8.1	Liganden	153
8.2	Gitter- und Gitterähnliche Komplexe.....	160
8.3	Rutheniumkomplexe und Vorläufer	167
9	Literaturverzeichnis.....	175
10	Anhang	187
10.1	Kristallographie	192
10.2	Liste wissenschaftlicher Beiträge.....	200
10.3	Abkürzungsverzeichnis	202
10.4	Formelübersicht	205
10.5	Danksagung	210
10.6	Lebenslauf.....	212





1 Einleitung

1.1 Moleküle als elektronische Bauteile

Die Technologisierung der Gesellschaft schreitet stetig voran, was einen immer größer werdenden Bedarf an Speicher- und Rechenleistung mit sich bringt. Sowohl im Alltag als auch in der Industrie und in der Forschung wird immer mehr bezahlbare, platzsparende Informationstechnologie benötigt.^[1] Bisher wird dieser Bedarf dadurch gestillt, dass elektronische Bauteile immer weiter miniaturisiert werden. Beispielsweise gilt für Transistoren *Moore's Law* welches besagt, dass sich die Anzahl dieser Bauteile pro Fläche etwa alle zwei Jahre verdoppelt. Dieses Gesetz, aufgestellt zu einer Zeit, in der weniger als 50 Transistoren auf einem Chip Platz fanden, ist bis heute gültig. Ähnliche Entwicklungen der Bauteilgröße gibt es auch für andere elektronische Elemente. Doch ein Ende der fortschreitenden Miniaturisierung ist bereits abzusehen.^[2] Neben den immer komplexer werdenden Problemen der Umsetzung zu kleineren Bauteilen^[3,4] treten ab einer bestimmten Grenze Quantenphänomene auf, die den klassischen Aufbau von Transistoren unterbinden.^[5] Ein weiterer Limitierungsfaktor ist die Energiedissipation klassischer Bauteile, bei der elektrische Energie hauptsächlich in Wärme umgewandelt wird und sich die effektive Leistung pro Fläche somit verringert. Dieser Faktor verstärkt sich dadurch, dass die Anzahl der Bauteile pro Fläche insgesamt zunimmt, wodurch fortgeschrittene Kühltechniken angewandt werden müssen, weshalb bei z.B. Rechenzentren schon mehr als die Hälfte des Stroms für Kühltechnik verbraucht wird.^[6] Ähnliche Probleme gibt es auch für Speicherbausteine, klassischerweise ferromagnetische Partikel, die ab einer bestimmten Größe aufgrund von Brown- und Néel-Relaxation ihre Magnetisierung nicht aufrechterhalten können.^[7]

Um die benötigte Steigerung der Speicher- und Rechendichten beibehalten zu können muss man also Alternativen zu der, auf Miniaturisierung großer Bauteile beruhenden, *top-down* Strategie finden. Einige, in dieser Arbeit nicht weiter behandelte, Möglichkeiten sind Quantencomputer,^[8] die sich die Verschränkung von Quantenzuständen zu Nutze machen, Spintronics,^[9-11] bei dem der Elektronenspin statt eines Stromflusses zur Informationsübertragung genutzt wird, sowie neue Materialien wie beispielsweise Graphen, bei denen man sich Quanteneffekte zu Nutze macht.^[12,13] Ein weiteres, großes Forschungsfeld, in das auch diese Arbeit einzuordnen ist, bietet die *bottom-up* Strategie, bei der einzelne Moleküle oder kleine Molekülverbände die Aufgaben der elektronischen Bauteile übernehmen sollen.^[14-16]

1.2 Supramolekulare Chemie

1.2.1 Allgemeines

Das Forschungsfeld der Supramolekularen Chemie wurde maßgeblich von *Lehn* geprägt, der hierfür 1986 den Chemienobelpreis gemeinsam mit *Cram* und *Pedersen* erhielt.^[17] Die Supramolekulare Chemie behandelt Aggregate von Molekülen, die sich durch nichtkovalente Wechselwirkungen, namentlich Ion-Ion- (200-300 kJ/mol), Ion-Dipol- (50-200 kJ/mol) und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen (5-50 kJ/mol) sowie Wasserstoffbrückenbindungen (4-120 kJ/mol), π - π Wechselwirkungen (bis 50 kJ/mol) und *van-der-Waals*-Kräfte (kleiner 5 kJ/mol) ausbilden.^[18-20] Diese aus mehreren Molekülen bestehenden Überstrukturen sind dabei thermodynamisch und kinetisch stabil, verhalten sich also wie diskrete Teilchen. In der Natur sind derartige Verbindungen allgegenwärtig und übernehmen wichtige und komplexe Aufgaben.^[21] Dabei wird oft vereinfacht vom Schlüssel-Schloss Prinzip gesprochen.^[22] Da aus molekularen Bausteinen gezielt funktionelle Architekturen mit neuartigen physikalischen Eigenschaften hergestellt werden können, kann die Supramolekulare Chemie als interdisziplinärer Forschungszweig aufgefasst werden.^[23] In der synthetischen Chemie macht man sich die Selbstaggregation, das sogenannte *self-assembly*, zunutze um zumeist aus organischen Liganden und (Metall-)Kationen oder kleinen Anionen Überstrukturen mit neuen Eigenschaften herzustellen.^[24] Die möglichen Anwendungen sind beispielsweise Ionentransport^[25], templatierte Reaktionsführung und Katalyse^[26,27], Sensoren^[28] und Wirt-Gast Systeme,^[29] aber auch Einzelmolekülmagneten^[30] und Gitterkomplexe (Kapitel 1.2.2).

1.2.2 Gitterkomplexe

Bei Gitterkomplexen ordnen sich zumeist organische Liganden in einer $[n \times m]$ Matrix an, wobei die Kreuzungspunkte von Metallionen besetzt werden (Abbildung 1.1 am Beispiel von $[2 \times 2]$ Gitterkomplexen). Daneben gibt es noch die mit den Gitterkomplexen verwandten molekularen Quadrate,^[31,32] die am Ende dieses Kapitels kurz vorgestellt werden sollen.

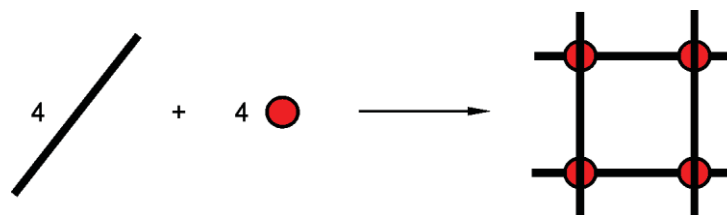


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Synthese von $[2 \times 2]$ Gitterkomplexen.

Die für Gitterkomplexe verwendeten Liganden basieren meist auf aromatischen Untereinheiten mit *N*-Donoratomen, wie pyrimidin-^[33] pyridazin-^[34] oder pyrazolverbrückten^[35] Pyridyleinheiten, aber auch Ligandsysteme mit (hydrazonbasierten) O/N Donorsets^[36,37] oder S/N Donorsets^[38] sind bekannt (siehe Abbildung 1.2). Gemeinsam haben alle Gitter, dass sie sich in einem *self-assembly* Prozess bilden, da die Liganden durch ihre klar definierten Koordinationstaschen und ihre Starrheit die Gitterbildung gegenüber möglichen Nebenreaktionen bevorzugen. Weiterhin ist die Bildung von Oligo- und Polymeren benachteiligt, sowohl enthalpisch, da sich unbesetzte Enden, sogenannte *sticky-ends* ausbilden, als auch entropisch, da sich weniger diskrete Teilchen ausbilden würden.^[39] Der Gitterbildung entgegen wirkt allerdings, dass die energetisch günstigste Konformation der Liganden zumeist die *all-trans* Stellung ist, bei der alle Donoratome in *trans* Stellung zu den benachbarten Donoratomen stehen. Für die Komplexierung ist es notwendig, die Donoratome in eine *all-cis* Konformation zu bringen, um überhaupt die notwendige Koordinationsumgebung zu erhalten. Die Energiedifferenz zwischen *cis*- und *trans*-Konformation beträgt bei 2,2'-Bipyridin ca. 25 kJ/mol,^[40] für einen Liganden mit beispielsweise zwei terpy-Einheiten kann also eine Energie von etwa 100 kJ/mol für die notwendige Konformationsänderung abgeschätzt werden.

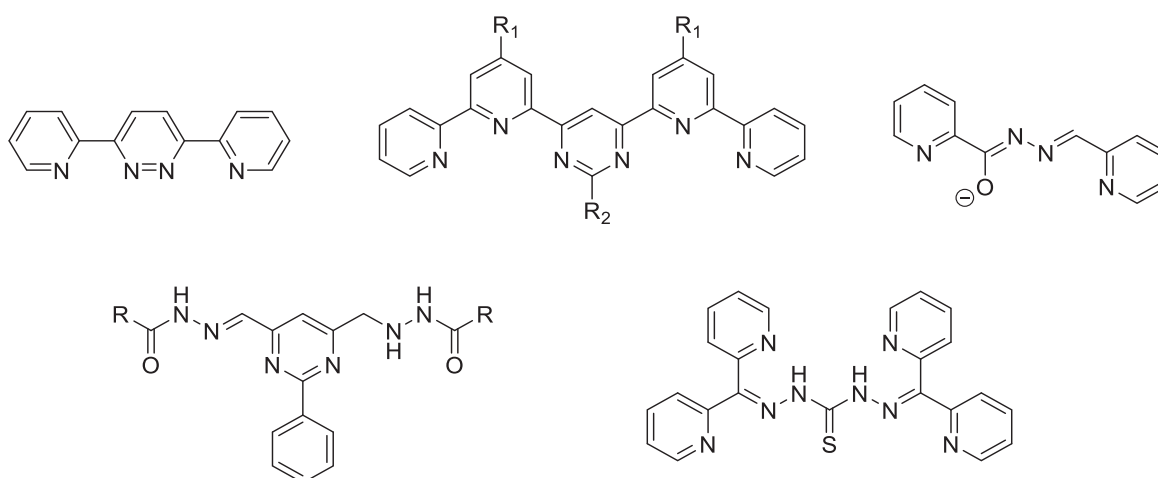


Abbildung 1.2: Auswahl der für [2×2] Gitter verwendeten Liganden.

Das erste synthetisierte Gitter wurde 1992 von *Youinou* dargestellt.^[41] Vier 3,5-Bis(2-pyridyl)-pyridazin Liganden koordinieren vier Cu^{I} Ionen in einer tetraedrischen $\{\text{N}_4\}$ Umgebung, wobei zwei Liganden jeweils parallel zueinander und senkrecht zu dem zweiten Ligandenpaar angeordnet sind. Cyclovoltammetrische Untersuchungen ergaben vier reversible Einelektronenoxidationen der Kupferionen, womit ein Grundstein für die Nutzung der Gitter als multistabile Informationsträger gelegt wurde. Die Redox Eigenschaften von Gitterkomplexen wurde weiter untersucht^[42] und kann auch mit gravierenden strukturellen Änderungen verbunden sein.^[43] Gitterkomplexe beschränken sich dabei nicht auf die bisher



vorgestellten $[2 \times 2]$ -Gitter, auch größere $[n \times n]$ -Gitter^[44–46] oder rechteckige Verbindungen vom Typ $[n \times m]$ sind bekannt.^[32,47] Gitterkomplexe können mit einer Reihe von Metallionen synthetisiert werden, so sind z.B. Gitter mit den 3d Übergangsmetallionen Mn^{II} , Fe^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , $\text{Cu}^{\text{I/II}}$, Zn^{II} , den 4d Metallionen Ag^{I} , Ru^{II} , Os^{II} und Cd^{II} sowie mit Pb^{II} , Dy^{III} und Tb^{III} synthetisiert worden.^[48–55] Neben den homometallischen Gitterkomplexen können außerdem heterometallische Gitterkomplexe synthetisiert werden. Die Spannweite reicht von $[2 \times 2]$ -Gittern mit zwei Arten Metallionen im Verhältnis 1:3^[56] oder 2:2 (dabei sind gegenüberliegende Bindungstaschen mit der gleichen Art Metallion besetzt)^[57] bis zu $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexen mit drei verschiedenen Metallionen.^[58] Die Synthese kann über zwei Routen erfolgen: zunächst kann ein sogenannter *corner*-Komplex synthetisiert werden, bei dem zwei Liganden ein Metallzentrum koordinieren, dieser kann dann mit einem zweiten Metallion zu einem Gitter umgesetzt werden (siehe Route a) in Abbildung 1.3);^[59] eine andere Möglichkeit besteht darin, einen unsymmetrischen Liganden der unterschiedliche Koordinationsgeometrien unterstützt in einer Eintopfreaktion mit beiden Metallionen umzusetzen (siehe Route b) in Abbildung 1.3).^[60]

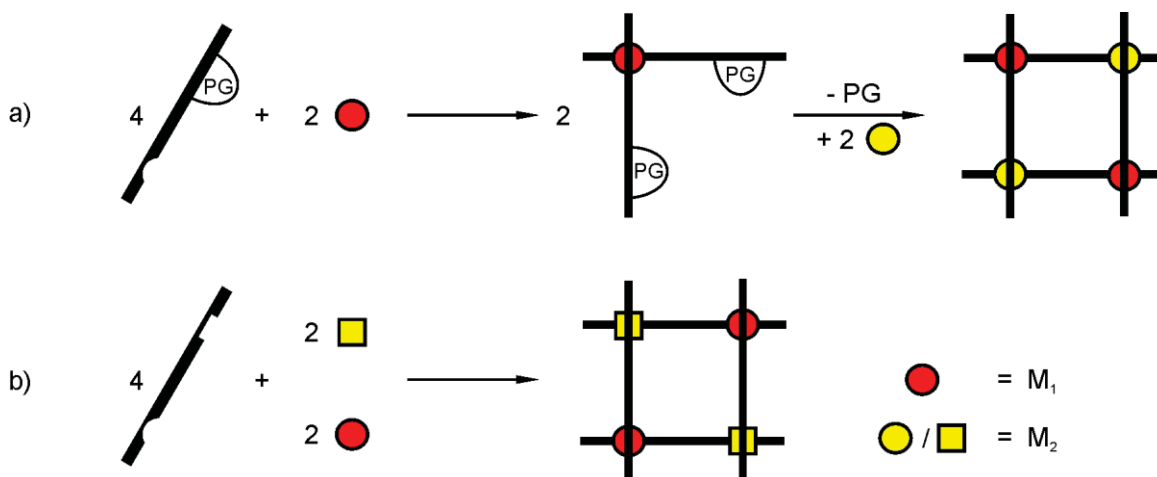


Abbildung 1.3: Möglichkeiten zur Synthese heterometallischer Gitter. a) Über den *corner*-Komplex; b) Über einen ditopen Liganden mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien.

Die Bildung eines Gitterkomplexes in einem *self assembly* Prozess ist dabei keineswegs immer so selektiv wie es bisher dargestellt wurde. Oft reichen kleine Änderungen in der Reaktionsführung aus um statt Gitterkomplexe andersartige Strukturen wie Di- oder Hexamere zu erhalten. So wurde berichtet, dass eine Änderung der Konzentration von Ligand und Metallion (bei gleichbleibendem Verhältnis) zu einem Hexamer statt eines Gitterkomplexes führt,^[61] eine Änderung der sterischen Eigenschaften des Liganden^[62] oder eine Reaktionsführung in Acetonitril statt Methanol in Dimeren statt Gitterkomplexen

resultiert (Abbildung 1.5).^[63] Es wurde außerdem berichtet, dass sich die Eigenschaften der Gitterkomplexe durch Austausch der Gegenionen oder im Kristallgitter vorhandenem Lösungsmittel grundsätzlich verändern können.^[64,65] So berichteten *Kou et al.* 2013 von einem $[2 \times 2]Fe_4$ -Gitterkomplex, der zunächst im $[1HS-3LS]$ Zustand vorliegt. Oberhalb von ca. 350 K lässt sich ein Spinübergang in den $[3HS-1LS]$ Zustand beobachten, der mit dem Verlust von neun Molekülen Wasser aus dem Kristallgitter einhergeht. Beim Abkühlen auf 2 K ändert sich der Spinzustand zu $[2HS-2LS]$, und erst nach erneuter Hydratation (durch simples eintauchen in Wasser) zeigt sich wieder das Verhalten der Ausgangssubstanz (Abbildung 1.4).

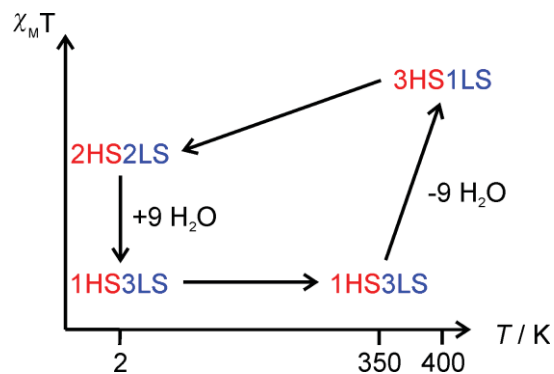


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Spinzustände des $[2 \times 2]Fe_4$ -Gitters von *Kou et al.* Zwischen 2 und 400 K.^[64]

Grundsätzlich eignet sich die Massenspektrometrie hervorragend um zu überprüfen, ob das gewünschte Gitter gebildet wurde,^[66] wobei zu beachten ist, dass die zu beobachtende Spezies auch von der Probenvorbereitung abhängen kann.^[67] Neben den bereits erwähnten elektrochemischen Eigenschaften weisen $[2 \times 2]$ Gitter weitere interessante Eigenschaften auf, die sie für Anwendungen als molekulare Speicherbausteine prädestinieren (Kapitel 1.2.4). Da das Forschungsfeld der Gitterkomplexe sehr umfangreich ist, sei hier auf einige Übersichtsartikel zum Thema Gitterkomplexe verwiesen.^[68–70]

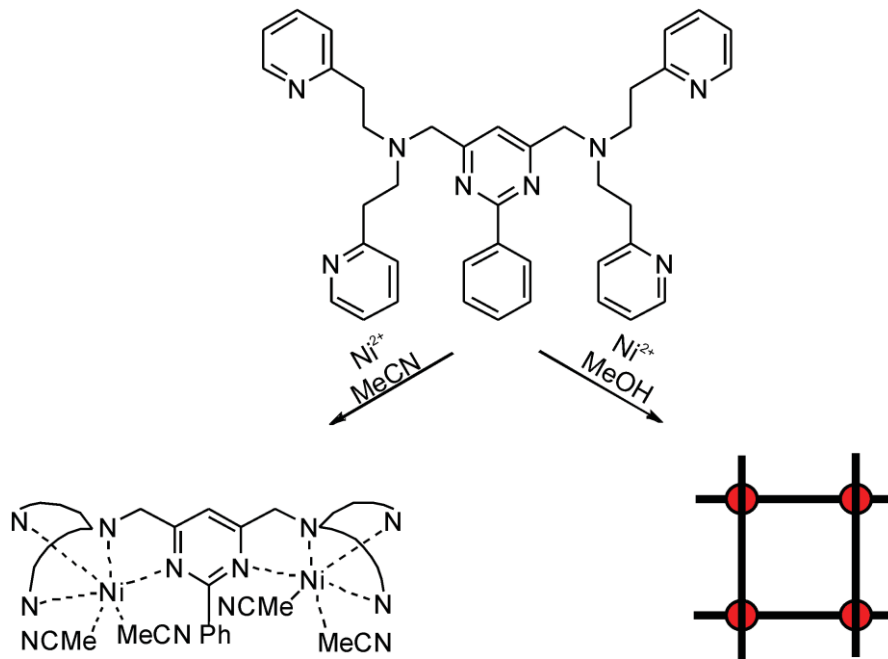


Abbildung 1.5: Von *Brooker* berichtete Abhängigkeit der Formation des Gitterkomplexes vom verwendeten Lösungsmittel.^[63]

1.2.3 Molekulare Quadrate

Eng mit den Gitterkomplexen verwandt sind die Molekularen Quadrate. Anders als bei $[2 \times 2]$ -Gittern sind diese nicht über große organische Liganden, sondern über kleine, lineare Moleküle verbrückt. Die Metallionen sind koordinativ mit Kappenliganden gesättigt, die jeweils nur ein Metallion koordinieren. Am häufigsten sind cyanidverbrückte Quadrate mit Fe^{II}_4 - oder $\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Co}^{\text{III}}_2$ -Motiv anzutreffen, aber auch Dicyanamid-, 4,4'-Bipyridin-, Azopyridin- oder Dipyridylethylenverbrückte Quadrate sind bekannt,^[71] ebenso Quadrate bei denen zwei Ecken mit Fe^{II} Ionen besetzt sind, die verbleibenden Ecken mit Mn^{II} oder Cu^{II} .^[72] Die Fe_4 -Quadrate weisen häufig interessante Spincrossovereigenschaften auf, wobei entweder zwei Eisenionen ihren Spinzustand ein-^[73] oder zweistufig^[74] wechseln oder alle vier Eisenionen einen Spincrossover durchlaufen.^[75] Letzteres kann bei tiefen Temperaturen auch photoinduziert stattfinden. Ausführliche DFT-Rechnungen haben ergeben, dass die Metallionen wenig miteinander wechselwirken, und die mehrstufigen, kooperativen Übergänge durch Kristalleffekte zustande kommen.^[76] Das Thema Spincrossover wird in Kapitel 1.3 genauer erläutert.

Von besonderem Interesse sind cyanidverbrückte Fe_2Co_2 -Quadrate, da sie häufig Elektronentransfer induzierte Spinübergänge (ETCST) und (teilweise photoinduzierte) Charge-Transfer gekoppelte Spinübergänge (CTIST, siehe Abbildung 1.6) aufweisen.^[77,78]

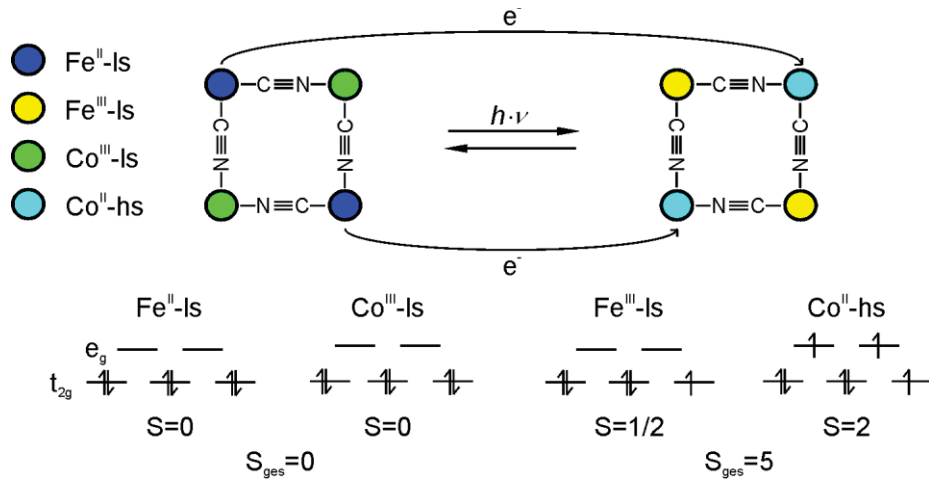


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung eines CTIST.

1.2.4 [2×2] Gitterkomplexe als Speicherbausteine

Um Gitterkomplexe oder gitterähnliche Komplexe als molekulare Speicherbausteine nutzen zu können müssen einige Anforderungen erfüllt sein. Um Information speichern zu können werden zunächst bi- oder multistabile Verbindungen benötigt. Die Schaltbarkeit zwischen den verschiedenen stabilen Zuständen kann dabei durch Druck, Licht, Änderung der Redoxzustände oder Temperatur stattfinden.^[79] Im Falle eines thermischen Übergangs ist dabei eine Übergangstemperatur nahe der Raumtemperatur bevorzugt, ebenso eine Hysterese um die Anwendung im Alltag vereinfachen zu können. Mögliche Verbindungen sind beispielsweise redoxaktive Moleküle mit zwei stabilen, voneinander unterscheidbaren Zuständen,^[80] photoschaltbare Konformationsisomere^[81,82] oder Verbindungen mit thermisch schaltbarer Valenztautomerie.^[83–86] Spincrossoververbindungen (Kapitel 1.3) besitzen zwei oder mehr stabile Spinzustände die sich thermisch und/oder optisch schalten lassen und eignen sich ebenfalls zur Informationsspeicherung. Ein weiteres Konzept zur Verwendung einzelner Moleküle zur Informationsverarbeitung sind die zellulären Quantenautomaten (QCA).^[87,88] Hier werden beispielsweise Moleküle mit vier quadratisch angeordneten Punkten (wie es bei [2×2] Gitterkomplexen der Fall ist), die zwei stabile und unterscheidbare Zustände einnehmen können, als binäre Information 0 und 1 interpretiert. Obwohl dieses Modell zunächst nur für einzelne Quantenpunkte gedacht und umgesetzt war^[89,90] wurde es weiterentwickelt und auf Moleküle als Zellen ausgeweitet.^[91] Nachdem

erste zweipunktige QCA's entwickelt wurden und erfolgreich auf Oberflächen angebracht werden konnten,^[92,93] wurden bald darauf vierkernige Verbindungen in Betracht gezogen.^[94] Hierbei werden zwei energetisch entartete Zustände „0“ und „1“ dadurch realisiert, dass sich zum Beispiel zwei diagonal gegenüberliegende Metallzentren in einem, die anderen Metallzentren einem anderen Spin- oder Redoxzustand befinden (siehe Abbildung 1.7). Ordnet man diese Zellen zu einem Draht an und schaltet die Zelle an einem Ende, so kann sich der Schaltvorgang durch Coulomb-Wechselwirkungen fortpflanzen und die Information somit übertragen werden.

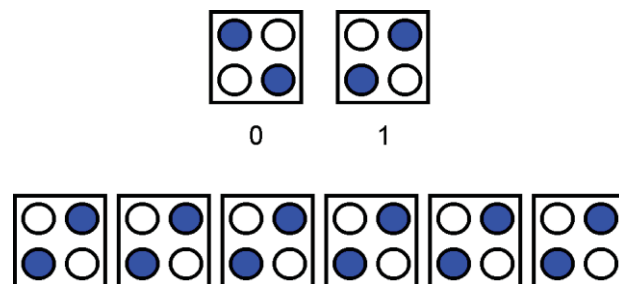


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung vierpunktiger QCA's mit den energetisch entarteten Zuständen „0“ und „1“ (oben) und ihre Anordnung zu einem molekularen Draht (unten).

Notwendig für die Informationsspeicherung ist außerdem die Adressierbarkeit einzelner Moleküle. Das verbreitetste Werkzeug hierfür ist die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*; STM) und die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscope*; AFM). Beide Verfahren sind in der Lage Oberflächen mit atomarer Auflösung zu kartographieren. Zusätzlich können mit der Rastertunnelmikroskopie die elektronischen Eigenschaften untersucht und manipuliert werden.^[95,96] STM wird bereits vielfach bei der Untersuchung von Einzelmolekülmagneten (*single molecule magnets*; SMM)^[97–101] und Spincrossoververbindungen,^[102] aber auch von Gitterkomplexen eingesetzt.^[103,104] Diese ordnen sich unter geeigneten Kristallisationsbedingungen in äquidistanten Abständen zueinander entlang der stets auf dem Substrat vorhandenen Stufen in einer Kette an und kommen den molekularen Drähten schon sehr nahe.^[105] Das Aufbringen von Gitterkomplexen auf Oberflächen ist mittlerweile gut untersucht.^[101,104,106] Die favorisierte Methode zum Aufbringen der Gitter auf Substrate ist die Tauchbeschichtung in stark verdünnten Lösungen der Gitterkomplexe. So konnten neben den zuvor erwähnten molekularen Ketten auch zweidimensionale einlagige Beschichtungen erreicht werden.^[107–109] Eine weitere Möglichkeit definierte Oberflächen herzustellen ist die *in-situ* Darstellung der Gitterkomplexe an einer Phasengrenze, mit der ca. 15 Å dicke kristalline Schichten erhalten werden.^[34,110]

1.3 Spin Crossover

Das Phänomen Spin Crossover (SCO), bei dem ein Übergangsmetallion durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Druck oder Licht seinen Spinzustand ändert, wurde erstmals 1931 von *Cambi* an Eisen(III)-tris(dithiocarbamaten) entdeckt.^[111] Dieser Effekt ist prinzipiell bei allen (pseudo)oktaedrischen 3d-Übergangsmetallionen mit einer d^4 - d^7 Elektronenkonfiguration denkbar. Mittlerweile wurde er zwar vereinzelt an verschiedenen Metallionen wie beispielsweise Kobalt(III),^[112,113] Mangan(III),^[114,115] Chrom(II)^[116,117] und selten Nickel(II)^[118] beobachtet, wesentlich häufiger jedoch begegnet man ihm bei Kobalt(II),^[119,120] Eisen(III)^[111,121] und am häufigsten bei Eisen(II). Interessanterweise sind allerdings über 30 Jahre von der Entdeckung des SCO-Phänomens bis zum ersten Eisen(II) SCO-Komplex vergangen,^[122] seitdem wird stets mit großem Eifer versucht immer neue SCO Verbindungen herzustellen und diese eingehend zu untersuchen. Da das Gebiet des SCO sehr groß ist, sei hier lediglich auf eine Reihe Übersichtsartikel verwiesen, während im Folgenden nur jeweils einige Beispiele aufgezählt werden sollen.^[123–135]

Um das Phänomen des SCO zu verstehen, kann die Ligandfeldaufspaltungstheorie zu Rate gezogen werden. Nach dieser Theorie spalten sich die energetisch zunächst entarteten d -Orbitale im Ligandfeld eines (idealen) Oktaeders in drei t_{2g} - und zwei e_g -Orbitale auf. Ionen mit der Elektronenkonfiguration d^4 - d^7 können nun zwei verschiedene Spinzustände annehmen. Am Beispiel des Fe(II) mit der Elektronenkonfiguration d^6 sind das der low-spin (LS) Zustand t_{2g}^6 ($^1A_{1g}$) und der high-spin (HS) Zustand $t_{2g}^4e_g^2$ ($^5T_{2g}$), wie in Abbildung 1.8 gezeigt. Entscheidend für den Spinzustand ist, ob die für den LS Zustand benötigte Spinpaarungsenergie größer oder kleiner ist als die Energie, die zur Besetzung der energetisch ungünstigeren e_g Orbitale aufgewendet werden muss. Sind diese Energien ähnlich, sozusagen „auf der Kippe“ (*on the edge*) kann durch äußere Einflüsse wie Temperatur, Druck oder Licht ein Übergang von einem in den anderen Zustand erfolgen. Der Energieunterschied der beiden Zustände befindet sich dann in der Größenordnung der thermischen Energie $k_B T$. Dies ist nur für einige 3d Übergangsmetallionen der Fall, weswegen dieses Phänomen auch nur für so wenige Ionen beobachtet wurde. Der Spinübergang geht mit einer Reihe von Änderungen einher: durch die Besetzung der antibindenden Orbitale werden die Metallion-Ligand Bindungslängen signifikant größer, im Fall von Fe(II) ca. 10%.^[136] Weiterhin ist der Koordinationspolyeder von HS-Fe(II) deutlich stärker verzerrt als der von LS-Fe(II). Das Volumen der Elementarzelle nimmt beim Übergang von LS- zu HS-Fe(II) bis zu 5% zu, im Falle von abruptem SCO häufig auch unter Änderung der Raumgruppe.^[137]

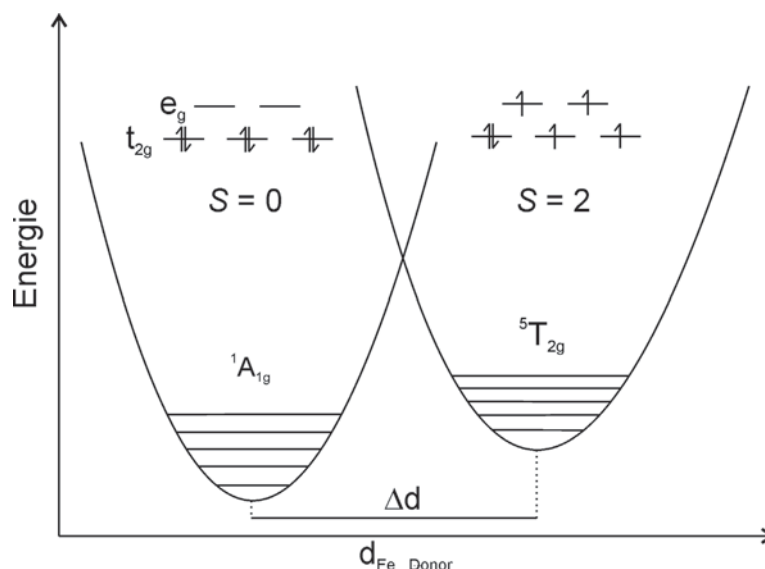


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der Potentialkurven der für den SCO relevanten Zustände eines d^6 -Ions.

Zur Untersuchung von SCO Komplexen kann eine ganze Reihe von Methoden herangezogen werden. Da ein SCO zwangsläufig mit einer Änderung des Gesamtspins einer Verbindung und damit einer Änderung der Magnetisierbarkeit einhergeht sind alle Methoden welche die Magnetisierbarkeit bestimmen geeignet. Dazu zählen z.B. eine Faraday-Waage, ein Foner-Magnetometer oder ein SQUID-Magnetometer. Für Messungen in Lösung ist außerdem die NMR Spektroskopie gut geeignet. Mit Hilfe der Evans Methode^[138,139] kann die Magnetisierbarkeit sämtlicher Komplexe bestimmt werden, und bei Fe(II) und Co(III), die im LS Zustand diamagnetisch sind, kann eine qualitative Aussage über den Spinzustand durch eine NMR Routinemessung erfolgen, da paramagnetische Anteile zu einer starken Peakverbreiterung führen und sich diese Spektren deutlich von denen diamagnetischer Verbindungen unterscheiden. Für Fe(II) und Fe(III) ist die Mößbauer Spektroskopie ein potentes Werkzeug um Änderungen des Spinzustands zu beobachten. Für LS-Fe(II) und HS-Fe(II) sind die Relaxationszeiten lang genug, um scharfe Peaks mit deutlich zu unterscheidenden Parametern zu bestimmen.^[140] Für Fe(III) sind die Relaxationszeiten deutlich länger, in der Regel sind jedoch auch hier scharfe und gut zu unterscheidende Peaks für LS-Fe(III) und HS-Fe(III) zu erkennen. Eine weitere Methode ist die Schwingungsspektroskopie. Besonders die Metallion-Donoratom Bindungen ändern sich durch einen SCO signifikant, was man durch FIR-Spektroskopie gut beobachten kann, und im Falle von koordinierten Liganden wie CN^- , NCS^- oder NCSe^- lässt sich eine deutliche Verschiebung der C-N Streckschwingung im IR-Bereich beobachten. Ebenfalls durch Röntgenstrukturanalyse kann eine Unterscheidung der Spinzustände stattfinden, da HS-Ionen größere Metallion-Donoratom Abstände besitzen als ihre LS-Analoga. Auch ist die Verzerrung der Koordinationsoktaeder im HS Fall stärker als im LS Fall.

Der Spinübergang kann durch Temperaturänderung, Druck oder Licht ausgelöst werden. Der thermische Übergang sollte durch Boltzmann Statistik bestimmt sein, da durch Temperaturerhöhung $k_B T$ erhöht wird, und energetisch ungünstigere Zustände mehr und mehr besetzt werden (Abbildung 1.9 links). Dies ist jedoch nur für Verbindungen ohne Kooperativität sowie für Lösungen der Fall.^[141,142] Durch Kooperationseffekte innerhalb eines Festkörpers kann es zu abruptem SCO kommen, sehr häufig trifft man aber auch auf Systeme, die sich zwischen Boltzmannverteilung und abruptem SCO bewegen. Die Art der Kooperativität ist vielfältig. So werden Elektron-Phonon Wechselwirkungen zwischen den Komplexen diskutiert, die durch intermolekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen, *Van-der-Waals*- oder π - π Wechselwirkungen verstärkt werden. Auch langreichweitige, elastische Wechselwirkungen über den gesamten Kristall kommen zum Tragen.

Die Änderung des Spinzustandes durch Druck kommt dadurch zu Stande, dass die Metallion-Ligand Bindung bei Druckerhöhung geringfügig verkürzt, und die Ligandfeldstärke dabei stark erhöht wird. Die Energielücke zwischen t_{2g} und e_g wird größer und der LS Zustand somit favorisiert (Abbildung 1.9 rechts). Die SCO Temperatur (die Temperatur, bei der 50 % der Verbindung den Spinzustand gewechselt haben) vom LS zum HS Zustand steigt mit zunehmendem Druck an, da hierdurch die M-Ligand Bindungen verkürzt werden. Die antibindenden e_g Orbitale werden angehoben und die Energiedifferenz zwischen LS und HS Zustand ΔE vergrößert sich. Die benötigten Drücke haben die Größenordnung von etwa 1 kbar pro 10 K, sind aber von Verbindung zu Verbindung deutlich unterschiedlich.^[143] Die Verschiebung der SCO Temperatur hin zu höheren Temperaturen ist dabei nicht notwendigerweise linear. Auch Hysteresenverbreiterungen des SCO wurden beobachtet. Diese und weitere Beobachtungen deuten darauf hin, dass neben der reinen Volumenverringerung durch Druck noch weitere, bisher unverstandene Festkörpereffekte die Druckabhängigkeit eines SCO beeinflussen.^[144,145]

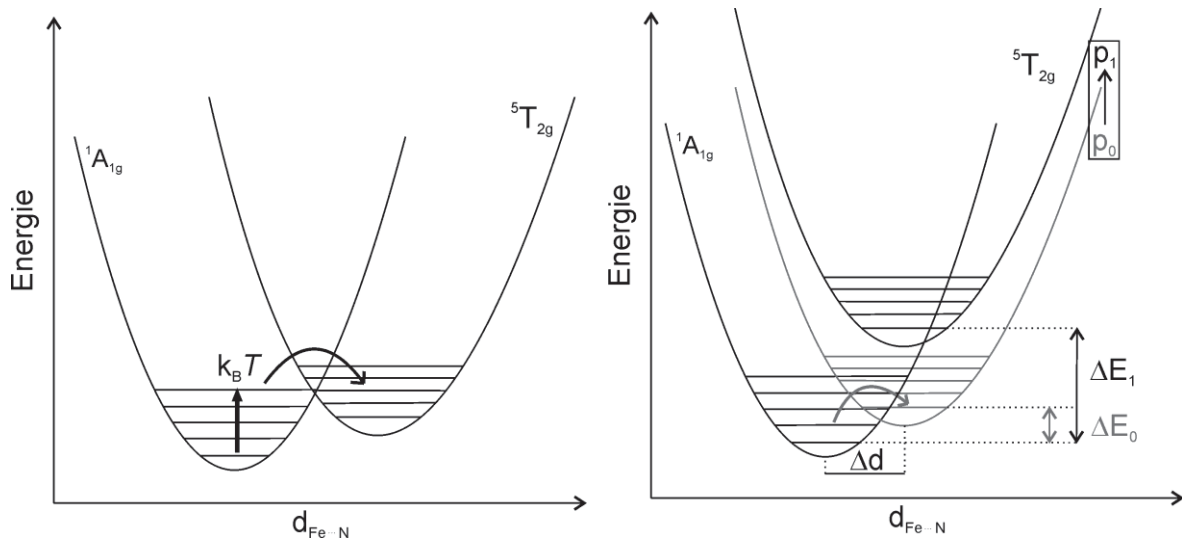


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der Änderungen des Spinzustandes durch Temperatur (links) und Druck (rechts; $p_1 > p_0$).

Ein durch Licht induzierter SCO wird als *Light Induced Exited Spin State Trapping* (LIESST) bezeichnet. Bei ausreichend tiefen Temperaturen können die LS Ionen durch Licht geeigneter Wellenlänge (in der Regel grünes Licht) in energetisch höhere Zustände angeregt werden (Abbildung 1.10); genaue theoretische Untersuchungen wurden hierzu von *Gütlich et al.* durchgeführt.^[146] Aus diesen angeregten Zuständen können die Ionen sowohl in den energetisch günstigeren $^1A_{1g}$ Grundzustand zurückfallen, als auch in den metastabilen $^5T_{2g}$ Zustand. Reicht die thermische Energie nicht aus, um von hier wieder in den Grundzustand zurückzukehren, werden nach und nach alle Ionen in den metastabilen Zustand „gepumpt“. Da zum optischen Anregen des $^5T_{2g}$ Zustands Licht größerer Wellenlänge (für gewöhnlich rotes Licht) benötigt wird, findet ein „zurückpumpen“ in den Grundzustand nicht statt. Der LIESST Effekt konnte mittlerweile an vielen Beispielen von Fe-haltigen Verbindungen gezeigt werden.^[147–153] Ein besonderes Beispiel liefern zwei Verbindungen von *Clérac et al.* die bei tiefen Temperaturen sowohl in den HS-Zustand als auch wieder zurückgepumpt werden können, wobei die HS-Verbindung aufgrund der größeren magnetischen Anisotropie Eigenschaften eines Einzelmolekülmagneten (single molecule magnet, SMM) aufweist.^[137,154] Dies erlaubt das An- und Abschalten der SMM-Eigenschaften der Verbindung durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge.

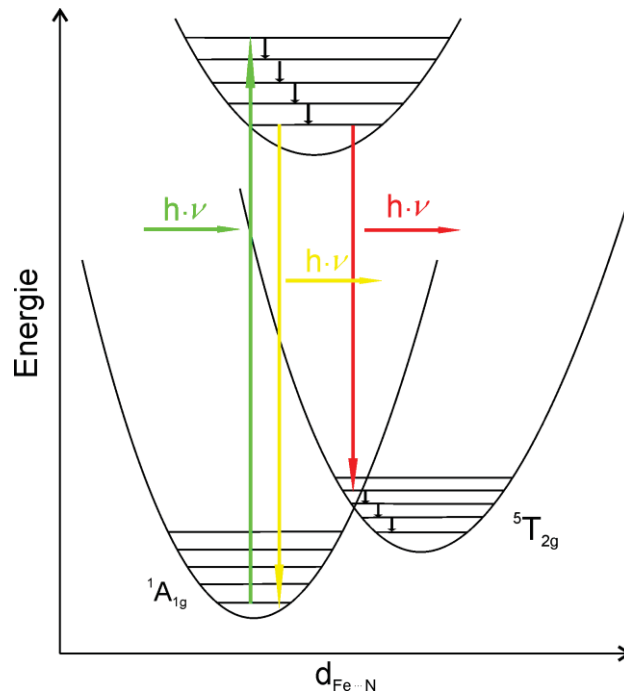


Abbildung 1.10: Schematische Darstellung des LIESST Effekts, bei dem mit einem grünen Laser angeregt wird.

Das besondere Interesse an SCO Verbindungen liegt an ihrer möglichen Anwendung als molekulare Schalter oder Speicherbausteine. Die notwendigen Voraussetzungen der Bi- oder Multistabilität und der Schaltbarkeit sind gegeben. Die ebenfalls nötige Adressierbarkeit der Moleküle ist Gegenstand aktueller Forschung, wobei bereits vielversprechende Fortschritte gemacht wurden. Am geeignetsten zur Adressierung und Manipulation ist die Rastertunnelmikroskopie (STM), mit der verschiedene potentielle molekulare Schalter wie Einzelmolekülmagnete,^[98–100] die in Kapitel 1.2.2 behandelten Gitterkomplexe^[101,104] und SCO Komplexe^[102] bereits erfolgreich adressiert und manipuliert wurden. Im Falle von SCO Komplexen ist sogar das gezielte Auslesen des Spinzustandes gelungen.^[102] Die Schaltung selbst kann wie oben gezeigt auf verschiedenen Wegen realisiert werden. Eine druckabhängige Schaltung ist dabei aufgrund der benötigten hohen Drücke, die gezielt auf einzelne Moleküle ausgeübt und gehalten werden müssen, für Anwendungen kaum geeignet. Eine optische Schaltbarkeit wäre am einfachsten zu realisieren, jedoch findet das thermische Quenching des metastabilen angeregten Zustands schon bei ca. 50 K statt, was eine praktische Anwendung deutlich erschwert. Von Vorteil ist hier, dass nach Bestrahlung der metastabile Zustand über lange Zeiträume besetzt bleibt, sofern die Temperatur niedrig genug ist. Da der angeregte $^5T_{2g}$ Zustand im Regelfall durch Licht größerer Wellenlänge angeregt werden kann, ist es sehr einfach möglich, zwischen den beiden Spinzuständen hin und her zuschalten. Die dritte Möglichkeit, das Schalten durch Temperaturänderung, kann prinzipiell ebenfalls Anwendung finden, sofern einige zusätzliche Voraussetzungen erfüllt



sind: der SCO sollte abrupt und vollständig sein, eine Hysterese aufweisen und bei annähernd Raumtemperatur stattfinden.

Die Spinzustände und SCO Eigenschaften einer Verbindung hängen dabei nicht allein vom Metallkomplex selbst ab, sondern zusätzlich von einer Reihe von Faktoren wie etwa der Anordnung der Moleküle im Kristall bzw. der Modifikation, oder der Art der koordinierten Gegenionen^[155–158] und Lösungsmittel im Kristallgitter.^[159–164] Als besonderes Beispiel soll der lange bekannte Tris-Picolylamin-Eisen(II)-Dichlorid Komplex dienen, der 1976 von *Gütlich et al.* mit verschiedenen Lösungsmitteln kristallisiert wurde.^[165] Mit Ethanol kristallisiert beobachtet man einen SCO bei $T = 120$ K, die SCO Temperatur verschiebt sich mit kokristallisiertem Methanol zu $T = 150$ K. Eine Modifikation mit einem Molekül Wasser pro Komplexmolekül weist einen SCO mit einer extrem breiten Hysterese von etwa 100 K auf. Eine Modifikation mit zwei Molekülen Wasser hingegen zeigt überhaupt keinen SCO mehr im Messbereich bis 310 K. Bei einigen Verbindungen ist es möglich, reversibel Moleküle, zumeist Lösungsmittel, in das Kristallgitter einzubringen.^[166–170] In diesem Fall spricht man von *Host-Guest* Wechselwirkungen. Der Austausch von Gastmolekülen kann hierbei den Spinzustand der Verbindung ändern, was für potentielle Anwendungen von Vorteil sein kann.

Den Großteil der bekannten SCO Verbindungen bilden mononucleare Fe(II) Komplexe,^[171–174] die oftmals 1D Ketten,^[175,176] 2D Netzwerke^[177–180] sowie 3D Netzwerke und Polymere^[172,181,182] ausbilden. Durch die Ausbildung dieser Überstrukturen wird Kooperativität zwischen den Metallzentren ermöglicht, was scharfe Übergänge und hysteretisches Verhalten unterstützt.

Beispiele für mehrkernige Komplexe sind hingegen seltener anzutreffen.^[183–186] Diese tendieren weniger dazu übergeordnete Strukturen auszubilden, andererseits können aber intramolekulare Wechselwirkungen einen scharfen und hysteretischen SCO begünstigen. Die Anzahl bekannter dreikerniger SCO Komplexe ist sehr gering,^[187–194] und es gibt nur einen Komplex, der eine Hysterese ($\Delta T = 14$ K) bei ca. 350 K aufweist.^[195] Bei den höherkernigen Komplexen sind vor allem die vierkernigen Quadrate^[73,75,196–198] und $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe^[42,64,120,199–203] dazu in der Lage einen SCO zu durchlaufen. In Quadratkomplexen besetzen vier Metallzentren die Ecken des Quadrats und sind über kleine negativ geladene Liganden wie z.B. CN^- , SCN^- oder $\text{N}(\text{CN})_2^-$ miteinander verbunden und ihre Koordinationssphäre wird mit Kappenliganden abgesättigt. Bei den verwandten $[2 \times 2]$ Gitterkomplexen besetzen ebenfalls vier Metallzentren die vier Ecken eines Quadrats, von denen jeweils zwei durch einen Ligand mit zwei Koordinationstaschen verbrückt sind. Diese Komplexe wurden in Kapitel 1.2.2 genauer behandelt.

1.4 Rutheniumbasierte Lichtsammelkomplexe

Langreichweitiger intramolekularer Elektronentransfer spielt eine wichtige Rolle in einer Reihe von biologischen Systemen. Der wohl wichtigste biologische Vorgang ist dabei die Photosynthese, bei der effizient Lichtenergie in chemische Energie umgewandelt wird. Auf der Suche nach künstlichen Systemen, die einen lichtangeregten Elektronentransfer induzieren können, haben sich die 4d- und 5d-Metallionen Ir^{I} ,^[204] Pt^{II} ,^[205] (beide in d^8 -Konfiguration und quadratisch planarer Koordinationsgeometrie) sowie Ir^{III} ,^[206] Os^{II} ,^[207] Re^{I} ,^[208] und Ru^{II} ,^[209] (alle vier in d^6 -Konfiguration und oktaedrischer Koordinationsgeometrie) als besonders geeignet erwiesen. Im oktaedrischen Fall werden als Liganden bevorzugt Di- oder Triamine verwendet, die ein relativ starkes Ligandenfeld besitzen. Zusammen mit der (im Vergleich zur 3d-Reihe) großen räumlichen Ausdehnung der Metallionen führt dies dazu, dass das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) nicht wie gewohnt ein e_g -Orbital ist, sondern ein antibindendes π^* -Orbital der Liganden (Abbildung 1.11).^[210]

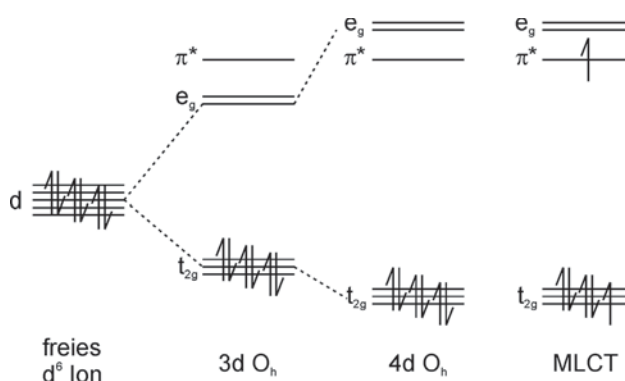


Abbildung 1.11: Schematische Darstellung der Orbitalaufspaltung und -besetzung eines freien d^6 Ions, eines oktaedrisch koordinierten 3d Metallions, eines oktaedrisch koordinierten 4d Metallions und der erste angeregte Zustand eines 4d Metallions.

Die bei Weitem am häufigsten verwendeten Verbindungen sind dabei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und seine Derivate. In seinem Grundzustand besitzt $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dabei ein Oxidationspotenzial von -1.3 V gegen SCE und ein Reduktionspotenzial von +1.3 V gegen SCE (Abbildung 1.12, unten).^[211] Durch Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von ca. 450 nm wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) t_{2g} in das LUMO π^* angeregt (Abbildung 1.11, rechts), dies ist somit ein Metall-Ligand-Charge-Transfer Übergang (MLCT). Dieser angeregte Zustand $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ besitzt gegenüber dem Grundzustand sowohl ein deutlich höheres Oxidationspotential (+0.8 V gegen SCE), da nun ein t_{2g} Orbital unvollständig besetzt ist, als auch ein höheres

Reduktionsvermögen (-0.8 V gegen SCE), da ein antibindendes π^* Orbital besetzt ist (Abbildung 1.11, rechts).

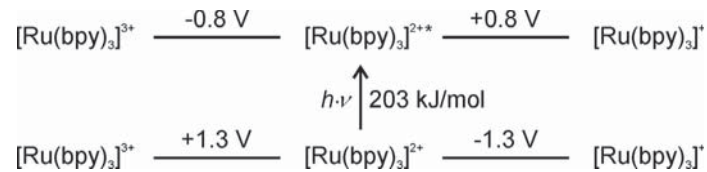


Abbildung 1.12: Schematische Darstellung der Redoxpotenziale von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ im Grund- und im ersten angeregten Zustand.

Das angeregte Elektron kann dabei an einem Liganden lokalisiert sein, über alle Liganden delokalisiert sein oder anteilig beide Zustände aufweisen.^[212] Im Falle des lokalisierten Elektrons findet aber ein *electron hopping* statt, bei dem das Elektron im Bereich von Pikosekunden von einem Liganden zum nächsten hüpft, sodass es über längere Zeitskalen über die Liganden gemittelt erscheint.^[213] Dies ist einer der Gründe dafür, dass angeregte Zustände der Familie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ lange Lebensdauern im Bereich von 100 ns haben, wodurch es möglich wird, inter- und intramolekularen Elektronentransfer zu beobachten. So kann die Reaktion des Methylviologendikations (MV^{2+}) mit 10-Methylphenothiazin (10-MePTZ), die thermodynamisch um ca. 125 kJ/mol benachteiligt ist, nach Zugabe von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und Bestrahlung mit Licht stattfinden (Abbildung 1.13).^[214] Dabei wird $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zunächst, wie oben beschrieben, angeregt und anschließend das Elektron im π^* -Orbital in einer Reaktion zweiter Ordnung von MV^{2+} abstrahiert. Die oxidierte Spezies $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ oxidiert nun 10-MePTZ, sodass wieder die Ursprungsspezies $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ vorliegt.

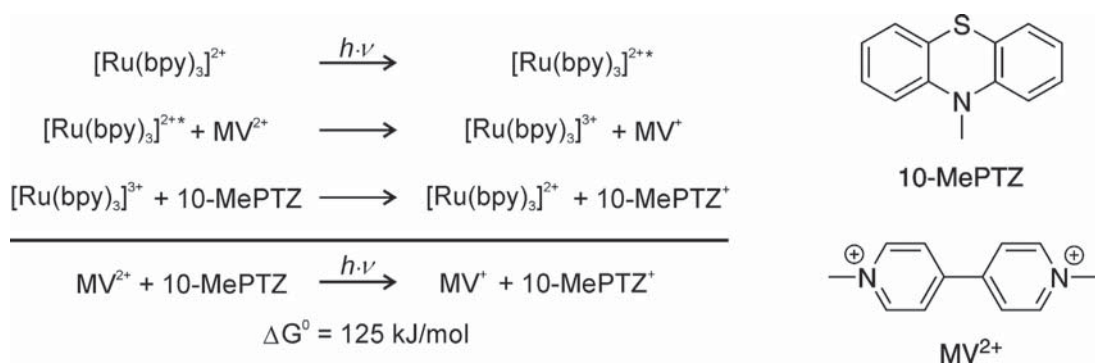


Abbildung 1.13: Links: Schematische Darstellung der lichtinduzierten Oxidation von 10-MePTZ durch MV^{2+} mit Hilfe von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Rechts: 10-MePTZ und MV^{2+} .

Die Effektivität des Elektronentransfers kann verbessert werden, indem man den Lichtrezeptor $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (*sensitizer*, S), den Akzeptor MV^{2+} (A) und den Donor 10-MePTZ (D) in einem Molekül vereint, sodass die Elektronentransfers intramolekular ablaufen können (Abbildung 1.14). Bei diesen, Triaden genannten, Verbindungen muss, noch stärker als bei der intramolekularen Reaktion, auch die Rekombination berücksichtigt werden. Die Reaktionsreihenfolge (Anregung, Elektronentransfer von S zu A, Elektronentransfer von D zu S) bleibt dabei erhalten.

Eng mit den Triaden verwandt sind die Diaden (Abbildung 1.14), bei denen für gewöhnlich Donor (D) und Lichtrezeptor (S) in einem Molekül vereint sind. In diesem Fall muss ein Akzeptor (beispielsweise MV^{2+}) zugefügt werden, welcher intramolekular das angeregte Elektron abstrahiert.



Abbildung 1.14: Schematische Darstellung von Diaden und Triaden.

Die Effektivität des Elektronentransfers hängt von einer Reihe Faktoren ab: Am wichtigsten ist, dass der Elektronentransfer über kovalente- oder Wasserstoffbrückenbindungen stattfindet. Ein Elektronentransfer über *Van-der-Waals* Kontakte ist um mehrere Größenordnungen weniger effektiv. Intramolekulare Elektronentransfers sind also besser geeignet als intermolekulare Elektronentransfers, besonders wenn es sich um ein konjugiertes System handelt.^[215] Dies liegt daran, dass es sich bei dem Elektronentransfer sowohl um ein *electron hopping*, als auch einen Tunnelprozess handeln kann. Bei dem Tunnelprozess muss dabei also von einem Lochtunneln anstatt eines Elektronentunnels gesprochen werden.^[216] Wenn es sich um einen Tunnelprozess handelt, hängt die Effizienz des Elektronentransfers auch von der Höhe und Breite der Tunnelbarriere,^[217] sowie von der Konformation des π -Systems ab, wobei um 90° gegeneinander verdrehte π -Systeme genauso hohe Elektronentransferraten ermöglichen wie planare Systeme.^[218] Ein weiteres, sehr wichtiges Kriterium für schnellen Elektronentransfer ist der Metallion-Metallion Abstand. Die Rate des Elektronentransfers ist proportional zu $\exp(\text{M}\cdots\text{M})^{-1}$, nimmt also exponentiell mit der Entfernung ab. Dennoch sind auch viele Verbindungen mit $\text{M}\cdots\text{M}$ Abständen von ca. 15 \AA ^[219] bis zu ca. 24 \AA ^[217] und für Anwendungen geeigneten Elektronentransferraten bekannt.



2 Zielsetzung

Der Bedarf an immer kleineren elektronischen Bauteilen wächst kontinuierlich, da in der voranschreitenden Technologisierung der Gesellschaft immer größere Rechenleistungen und Speicherkapazitäten benötigt werden. Bisher ist es stets gelungen, elektronische Bauteile nach dem *top-down* Verfahren immer weiter zu miniaturisieren, sodass dieser Bedarf erfüllt werden konnte. Auch wenn ein Ende dieser Entwicklung noch nicht unmittelbar abzusehen ist, muss man sich dennoch vergegenwärtigen, dass dieser Miniaturisierung technische Grenzen gesetzt sind. Um auch langfristig das benötigte Wachstum der Speicher- und Rechenleistungsdichte aufrecht zu erhalten sind daher neue Ansätze von Nöten, wie beispielsweise Spintronics oder Quantencomputer. Ein anderer Ansatz, auf den in dieser Arbeit eingegangen wird, ist das *bottom-up* Verfahren, bei dem einzelne Moleküle oder kleine Molekülverbände die Aufgabe elektronischer Bauteile übernehmen sollen. Sowohl für Speicher- als auch Rechenbausteine sind dafür bistabile, ansteuerbare Moleküle mit klar unterscheidbaren und schaltbaren Zuständen, die als ‚0‘ und ‚1‘ interpretiert werden können notwendig. Vorangegangene Arbeiten haben gezeigt, dass [2×2] Gitterkomplexe häufig Multistabilität hinsichtlich ihrer Spin- und Redoxzustände besitzen, und auch auf Oberflächen aufgebracht und angesteuert werden können. Um solche Verbindungen langfristig zur Anwendung bringen zu können ist jedoch ein grundlegendes Verständnis notwendig. In dieser Arbeit soll dieses Verständnis vertieft werden, indem der bekannte Ligand HL^{H} funktionalisiert, und die Auswirkungen der Substituenten auf die Gittereigenschaften untersucht wird.

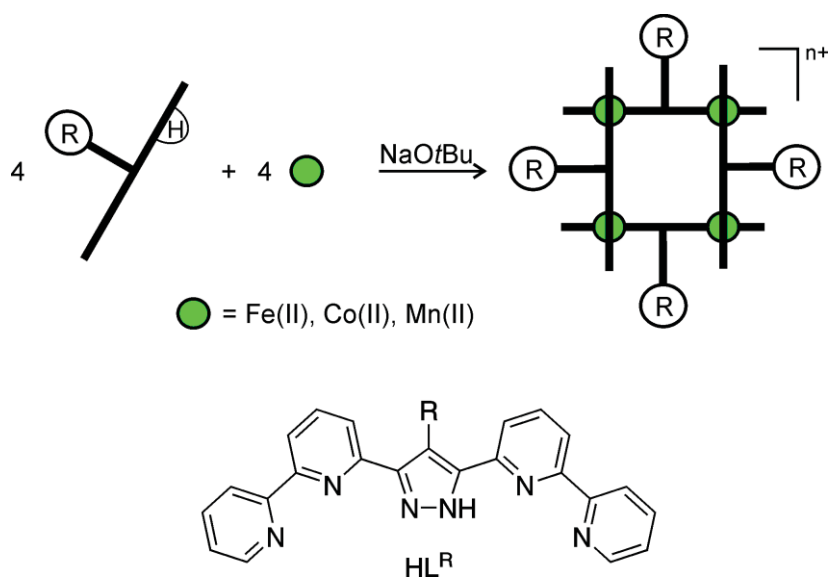


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Synthese von [2×2] Gitterkomplexen (oben) und der verwendete Ligand HL^{R} (unten).



Zunächst soll der bereits von *B. Schneider* synthetisierte dreikernige Komplex $[\text{Fe}_3\text{L}_4](\text{BF}_4)_4$ untersucht werden. Dieser gitterähnliche, Defektgitter genannte, Komplex zeigte bereits interessante magnetische Eigenschaften, die ihn als potentiellen Speicherbaustein ausweisen. Als erstes soll die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sichergestellt werden, um dann die Eigenschaften im Detail zu untersuchen und zu verstehen.

Weiterhin soll der Ligand HL^{H} funktionalisiert werden, um die Auswirkungen verschiedener Substituenten auf die Eigenschaften der $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe zu untersuchen und ein besseres Verständnis dieser Verbindungen zu erhalten. Im Hinblick auf weitergehende Funktionalisierung zu ausgeweiteten Ligandsystemen soll der synthetische Fokus auf Halogensubstituenten liegen, die durch Kreuzkupplung weiterfunktionalisiert werden können.

Im letzten Teil sollen die bereits funktionalisierten Liganden mit einem Lichtrezeptor des Typs $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ gekoppelt werden. Mit diesem Rutheniumkomplex als Liganden sollen dann $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe gebildet werden, um untersuchen zu können, ob die Gitterkomplexe hinsichtlich ihrer Redoxzustände mit Licht schaltbar sind.

3 Dreikernige Defektgitter mit Fe(II)

3.1 Ligandsynthese

Die Synthese des in diesem Kapitel verwendeten Liganden **HL^H** orientiert sich an dem literaturbekannten Syntheseweg ausgehend von 2,2'-Bipyridin **I**.^[105,220] Zur Optimierung wurden einige Syntheseschritte abgewandelt, das verwendete Syntheschema wird in Abbildung 3.1 gezeigt. Der finale Ligand besitzt im deprotonierten Zustand sechs Stickstoffdonoren, die zwei dreizählige Taschen ausbilden. Weiterhin ist er vollständig konjugiert, daher relativ starr und geeignet, [2×2]-Gitterkomplexe zu bilden.

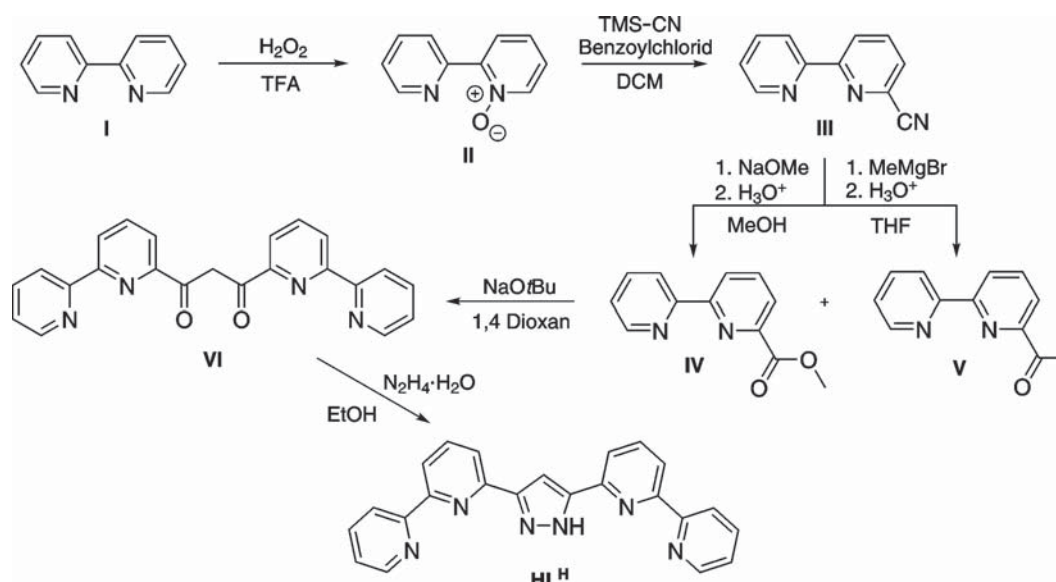


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der sechsstufigen Ligandsynthese von **HL^H**, ausgehend von 2,2'-Bipyridin **I**.

Zunächst wird kommerziell erhältlichliches 2,2'-Bipyridin **I** durch Wasserstoffperoxid in Trifluoressigsäure selektiv zum einfach oxidierten *N*-Oxid **II** umgesetzt.^[221] Die nun in 6-Position aktivierte Verbindung kann mit Trimethylsilylcyanid und Benzoylchlorid in Dichlormethan zu 6-Cyano-2,2'-bipyridin **III** umgesetzt werden, welches als Ausgangsverbindung für die beiden Folgestufen dient. Zum einen reagiert die Verbindung durch basische Methanolyse unter inerten Bedingungen in Methanol mit Natriummethanolat zum Ester 6-(2,2'-Bipyridyl)methylcarboxylat **IV**. Zum anderen wird durch eine *Grignard*-Reaktion mit kommerziell erhältlichlichem Methylmagnesiumbromid 6-Acetyl-2,2'-bipyridin **V** erhalten. Die beiden Verbindungen **IV** und **V** werden nun in einer



Enolreaktion mit Hilfe von Natriummethanolat in 1,4-Dioxan und anschließender saurer Aufarbeitung zum 1,3-Diketon **VI** umgesetzt.^[222] Im letzten Schritt wird durch eine Ringschlussreaktion mit Hydrazin in Ethanol der verbrückende Pyrazolring aufgebaut und **HL^H** erhalten.

3.2 Komplexsynthese

Wie in Abbildung 3.2 ersichtlich, gibt es zwei Wege das gewünschte, dreikernige Defektgitter $[\text{Fe}_3(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2](\text{BF}_4)_4$ **1**(BF_4)₄ zu erhalten. In der ersten Variante werden die benötigten Komponenten im stöchiometrischen Verhältnis in einer Eintopfreaktion in Acetonitril bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Das Verhältnis Ligand zu $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ zu Base beträgt dabei 4:3:2. In einem *self-assembly* Prozess ordnen sich die teilweise deprotonierten Liganden und die Fe(II) Ionen zum matrixartigen Komplex **1**(BF_4)₄ an. Die Hälfte der Liganden bleibt dabei protoniert. Die Kristallisation erfolgt fast quantitativ durch Überschichten der filtrierten Reaktionsmischung mit Diethylether.

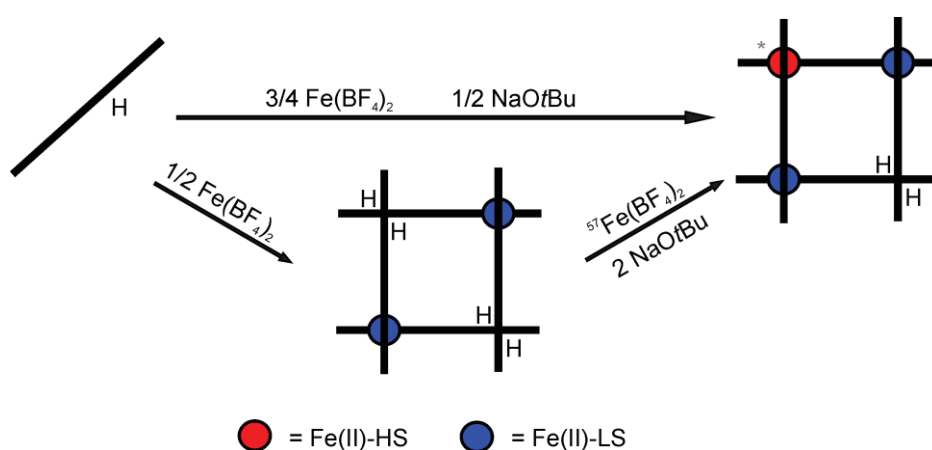


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Komplexsynthese als Eintopfreaktion bzw. über den *corner*-Komplex als Zwischenstufe zur gezielten Isotopenmarkierung.

Für weiterführende Untersuchungen mittels Mößbauer-Spektroskopie (siehe Kap. 3.4.3) war es notwendig, eine zweite Syntheseroute mit dem bereits bekannten *corner*-Komplex als Zwischenstufe zu etablieren. Zunächst wird der *corner*-Komplex, wie von *B. Schneider* gezeigt, in einer Eintopfsynthese aus **HL^H** und $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ im Verhältnis 2:1 in Acetonitril erhalten und anschließend durch Überschichtung mit Diethylether als Dimer kristallisiert.^[105] Durch Zugabe zweier Äquivalente Base und eines Äquivalents Eisen-Salz (bezogen auf das Dimer) bildete sich der gewünschte Komplex. Arbeitet man dabei mit $^{57}\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ bei Temperaturen unterhalb von -40°C , so kann man eine teilweise ^{57}Fe -Anreicherung am mittleren Eisen(II) Ion erreichen.

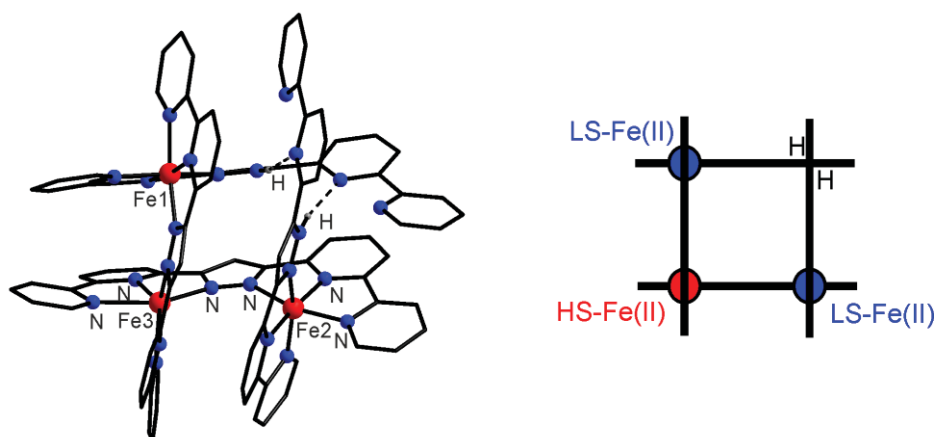


Abbildung 3.3: Links: Molekülstruktur des Komplexkations 1^{4+} bei 133 K. Gegenionen, Lösungsmittelmoleküle und die meisten Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Rechts: Schematische Darstellung von 1^{4+} .

Die Molekülstruktur des Komplexkations ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Nicht gezeigt sind vier BF_4^- Gegenionen und mindestens zwei kokristallisierte Moleküle Acetonitril. Die Struktur zeigt wie erwartet eine matrixartige [2x2] Anordnung von jeweils zwei Liganden die senkrecht zu den anderen beiden Liganden stehen. Dadurch ergeben sich vier $\{\text{N}_6\}$ Taschen, von denen drei mit Fe(II) Ionen besetzt sind. In der vierten Tasche befinden sich zwei Protonen, die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Pyridinstickstoffatomen des gegenüberliegenden Liganden ausbilden. Es wird angenommen, dass diese Wasserstoffbrückenbindungen auch in Lösung vorliegen, wodurch diese Anordnung weiter stabilisiert und die fast quantitative Umsetzung zum Produkt erst ermöglicht wird. Des Weiteren fungieren die Protonen hier als Schutzgruppe, welche die Bildung eines vierkernigen [2x2] Gitterkomplexes verhindern. Die durchschnittlichen Bindungslängen $d(\text{Fe-N})$ der kristallographisch unterschiedlichen Fe(II) Ionen betragen 1.96 (Fe1-N und Fe2-N) und 2.18 Å (Fe3-N). Die Koordinationsgeometrie weicht von einer idealen oktaedrischen Koordination ab. Um dies quantitativ zu erfassen, wird die *continuous symmetry measures* (CSM) genannte Methode angewandt.^[223–225] Dadurch erhält man aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse einen Zahlenwert $S(\text{O}_h)$ zwischen 0 und 100, wobei ein Wert von 0 einem idealen Oktaeder entspricht und dessen Größe die Abweichung vom idealen Oktaeder wiedergibt. Die für diesen Komplex erhaltenen Zahlen sind $S(\text{O}_h) = 2.18$ für Fe1, 2.19 für Fe2 und 6.08 für Fe3. Man kann erkennen, dass die beiden äußeren Metallionen Fe1 und Fe2 kristallographisch zwar unterschiedlich, aber dennoch sehr ähnlich sind. Außerdem weisen sowohl die Bindungslängen als auch die Verzerrung sehr deutlich auf eine [LS-HS-LS] Konfiguration mit dem HS-Fe(II) Ion in der Mitte hin.^[226]



Tabelle 3.1: Mittlere Fe-N Bindungslängen, mittlerer Fe...Fe Abstand, Spinzustand und Abweichung vom idealen Oktaeder nach CSM von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$.^[223–225]

	$d / \text{Å}$	HS/LS	S(O_h)
Fe1-N	1.96	LS	2.18
Fe2-N	1.96	LS	2.19
Fe3-N	2.18	HS	6.08
Fe...Fe	4.56		

In einem nicht verzerrten $[2 \times 2]$ Gitter sollten die Liganden planar, senkrecht zu den benachbarten Liganden und parallel zum gegenüberliegenden Liganden stehen. Die drei Fe(II) Ionen und die unbesetzte Tasche sollten die vier Ecken eines Quadrates besetzen. Um die Verzerrung von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ zu bestimmen wurden die Torsionswinkel der terminalen Pyridinebenen zu den Pyrazolebenen bestimmt (Abbildung 3.4, graue Werte) sowie der Fe-Fe-Fe Winkel und die Fe...Fe Abstände.

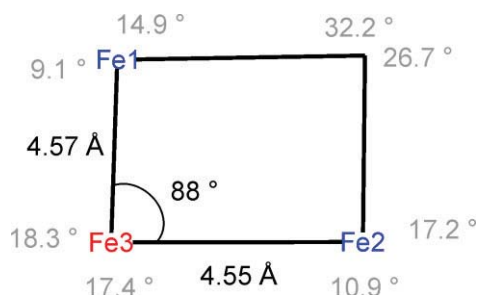


Abbildung 3.4: Fe...Fe Abstände (schwarz), Fe-Fe-Fe Winkel (schwarz), und Torsionswinkel der Ebenen des terminalen Pyridins zum Pyrazol (grau) von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$.

Die Fe...Fe Abstände sind ähnlich lang wie die später gezeigten vollständigen $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe (Kapitel 4). Die Verdrillung der Liganden an den LS-Fe(II) Zentren ist relativ gering im Vergleich zu den Liganden am HS-Fe(II), besonders auffällig ist jedoch die starke Verdrillung von ca. 30° an der unbesetzten Koordinationstasche. Dies deutet auf eine große Flexibilität des Komplexes an dieser Stelle hin.

3.3 Untersuchungen in Lösung

Massenspektrometrie

Zur Untersuchung des Verhaltens von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ in Lösung wurde ein Massenspektrum mittels positiver Elektrosprayionisation in Acetonitril aufgenommen (Abbildung 3.5). Der intensivste Peak bei $m/z = 417.9$ entspricht dem Komplexkation $\mathbf{1}^{4+}$. Des Weiteren können die Peaks bei $m/z = 556.7$ der einfach deprotonierten Spezies $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{HL}^{\text{H}})(\text{L}^{\text{H}})_3]^{3+}$ und der Peak bei 807.2 dem einfach deprotoniertem *corner*-Komplexkation $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{H}})\text{L}^{\text{H}}]^{2+}$ zugeordnet werden. Der Anteil des letzten Peaks ist hierbei konzentrationsabhängig und nimmt mit zunehmender Konzentration von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ ab. Diese Messungen zeigen, dass das Komplexkation auch in Lösung stabil ist und erst bei sehr starker Verdünnung teilweise in den *corner*-Komplex zerfällt. Der Peak bei $m/z = 433.1$ entspricht der Verbindung $[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{CuL}^{\text{H}}_4]^{4+}$ die im Gerät selbst durch die stets vorhandenen Spuren von Cu(II) gebildet wird. Die verbleibenden Peaks konnten dem Hintergrund zugeordnet werden.

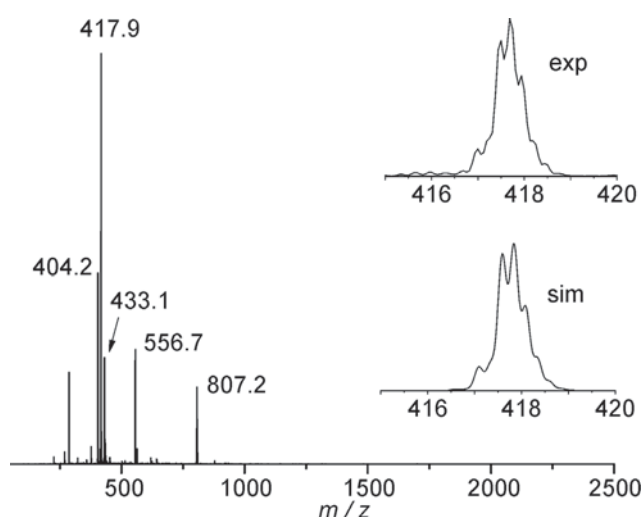


Abbildung 3.5: ESI MS (MeCN, m/z) von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$: $\mathbf{1}^{4+}$ 417.9 (100%), $[\text{Fe}^{\text{II}}_3\text{CuL}^{\text{H}}_4]^{4+}$ 433.1 (25%), $[\text{Fe}^{\text{II}}_3(\text{HL}^{\text{H}})(\text{L}^{\text{H}})_3]^{3+}$ 556.7 (30%), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{H}})\text{L}^{\text{H}}]^{2+}$ 807.2 (20%). Inset: Vergleich experimenteller mit simulierten Daten des Hauptpeaks.



Elektrochemie

Die elektrochemischen Eigenschaften von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ wurden mittels Cyclovoltammetrie in Acetonitril untersucht (Abbildung 3.6). Im positiven Bereich sieht man zwei Wellen bei 688 mV und 1111 mV gegen die Kalomelektrode (SCE). Die Peakseparation der ersten Welle ist mit 220 mV sehr hoch, die der zweiten Welle beträgt 126 mV. Weiterhin ist bei der ersten Welle eine Schulter zu erkennen, woraus sich schließen lässt, dass die erste Welle einen Zweielektronenprozess darstellt, die zweite Welle einen Einelektronenprozess. Dies wird durch *square-wave* Voltammetrie unterstützt (Abbildung 3.7 rechts), deren erster Peak die doppelte Fläche des zweiten aufweist.

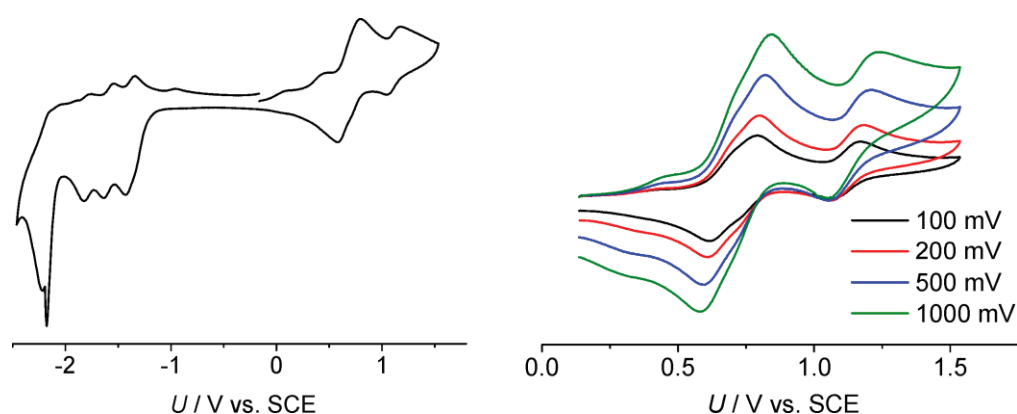


Abbildung 3.6: Links: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1 M NH_4PF_6 als Leitsalz. Rechts: Vergrößerte Darstellung der Oxidation.

Da die Struktur des Metallclusters in Lösung erhalten bleibt (siehe Massenspektrometrie) kann davon ausgegangen werden, dass zunächst die beiden äußeren, sehr ähnlichen LS-Fe(II) bei ähnlichen Potentialen oxidiert werden, wodurch sich die zugehörigen Peaks überlagern. Für die Oxidation des HS-Fe(II) benötigt man ein deutlich höheres Potential, da dieses nun zwei bereits oxidierte Nachbarn besitzt.

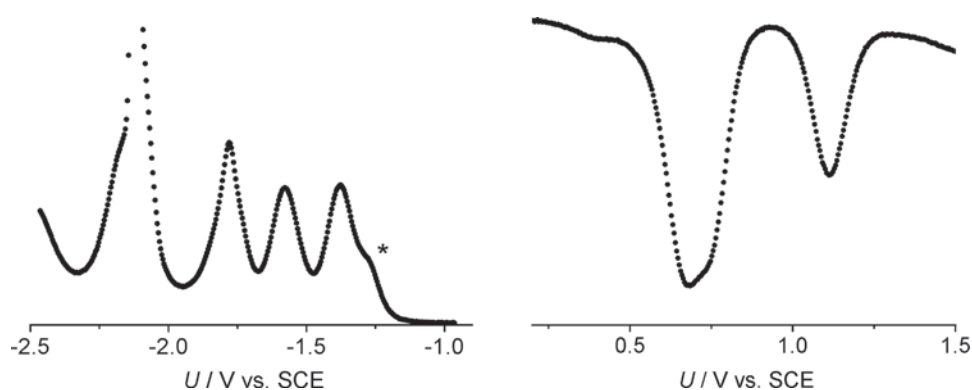


Abbildung 3.7: Square wave Voltammetrie von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$. Die mit einem Stern gekennzeichnete Schulter kann nicht erklärt werden.

In der Reduktion sind zunächst vier reversible Signale zu sehen, bei -1378 mV, -1580 mV, -1780 mV und -2144 mV gegen SCE. Diese vier Signale können der schrittweisen Reduktion der vier Liganden zugeordnet werden und sind mit Peakseparationen von ca. 90 mV als reversibel zu betrachten. Des Weiteren wird das vierte Signal durch einen intensiven, nicht reversiblen Peak überlagert, der an *Silber-* bzw. *Kupfer stripping* erinnert, jedoch nicht weiter zugeordnet werden konnte. Eine eventuelle Erklärung wäre analog zum *Silber stripping* eine plötzliche Abnahme der Löslichkeit die zu einem Niederschlag von Substanz auf der Elektrode und damit einer kurzzeitigen Steigerung der Spannung führt.

Tabelle 3.2: Elektrochemische Parameter (gegen SCE) der Oxidationsprozesse von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$. Der Potentialabstand zwischen zwei Prozessen wird mit ΔE gekennzeichnet.

Ox#	$E_{1/2}$ / mV	ΔE_p / mV	ΔE / mV	Spezies
1+2 ^{a)}	688	220		$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{H}})_2 \text{L}^{\text{H}_2}]^{6+}$
3	1111	126	423	$[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{HL}^{\text{H}})_2 \text{L}^{\text{H}_2}]^{7+}$

a) Diese Werte berücksichtigen nicht, dass es sich hierbei um zwei sich überlappende Wellen handelt.

UV/vis Spektroskopie

UV/vis Spektren von verschiedenen konzentrierten Lösungen von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ in Acetonitril zwischen 200 und 800 nm sind in Abbildung 3.8 oben links gezeigt. Zu sehen sind drei sehr intensive Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 233$ ($\epsilon_{\text{M}}/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 121000$), 263 (88700) und 310 (73100) nm. Diese Banden können vermutlich ligandbasierten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen zugeordnet werden. Zusätzlich gibt es im sichtbaren Bereich zwei weniger intensive Banden bei 551 (10100) und 625 (2920) nm die vermutlich Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT) Banden zugeordnet werden können.



Spektroelektrochemie

Um die Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften durch Oxidation oder Reduktion bestimmen zu können, wurde eine Kombination aus *constant potential Coulometrie* und UV/vis Spektroskopie, die sogenannte Spektroelektrochemie, durchgeführt. Dazu wurde eine ca. 10^{-4} M Lösung von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ und 0.1 M NH_4PF_6 als Leitsalz in Acetonitril hergestellt um die Veränderungen im sichtbaren Bereich verfolgen zu können. Eine Spannung von 1.0 V gegen SCE wurde angelegt, um die beiden äußeren Fe(II) Ionen zu oxidieren. Die aufgenommenen UV/vis Spektren (Abbildung 3.8) zeigen, dass die Intensität der Bande bei 551 nm über die Messzeit abnimmt, während eine neue breite Bande bei 850 nm entsteht. Nachdem sich der Kurvenverlauf nicht mehr weiter änderte wurde eine Spannung von 0.0 V gegen SCE angelegt was zur Ausgangsverbindung führen sollte. Die Bande bei 551 nm nimmt dabei wieder ihre Ursprungsform an, die Bande bei 850 nm verschwindet ganz.

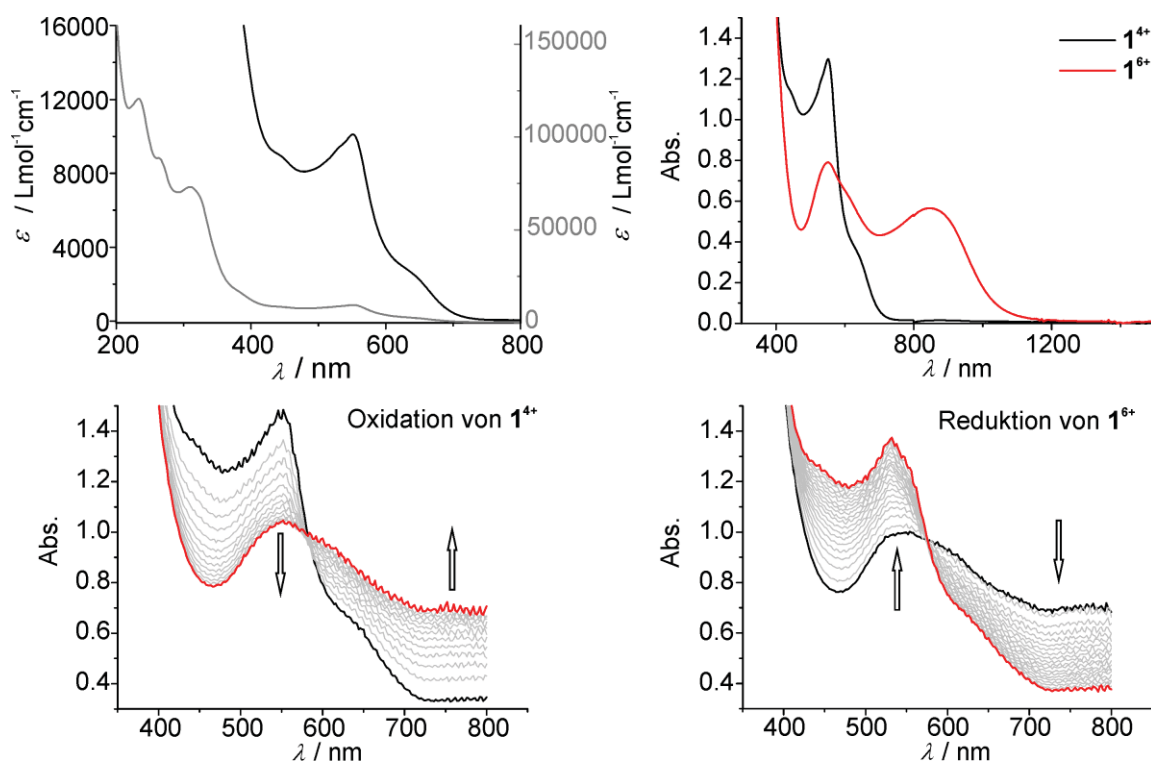


Abbildung 3.8: Oben links: UV/vis Spektren von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ bei verschiedenen Konzentrationen. Oben rechts: Sichtbare Banden von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_3]^{4+}$ (schwarz) und $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{6+}$ (rot). Unten: UV/vis Spektren während der zweifachen Oxidation von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{4+}$ (links) und während der zweifachen Reduktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{6+}$ (rechts).

Zusätzlich wurde die schrittweise vollständige Oxidation spektroskopisch zwischen 200 und 1000 nm verfolgt. Dazu wurde an die Probe zunächst eine Spannung von 1.0 V gegen SCE

angelegt bis die zweifache Oxidation beendet war (blaue Kurve in Abbildung 3.9 links). Anschließend wurde das Potential auf 1.6 V gegen SCE erhöht um die dreifach oxidierte Spezies zu erhalten. Dabei nahm die Bande bei 551 nm weiter ab, die breite Bande bei 850 nm weiter zu. Zur Überprüfung der Reversibilität dieses Vorgangs wurde danach wieder ein Potential von 1.0 V gegen SCE angelegt, bis die Probe keine nennenswerte Veränderung mehr zeigte (blaue Kurve in Abbildung 3.9 rechts) und das Spektrum dem Erwarteten der zweifach oxidierten Spezies glich. Nun wurde wieder eine Spannung von 0.0 V angelegt und das Ausgangsspektrum von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ wurde erhalten. Dies zeigt, dass auch die vollständige Oxidation zu $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{7+}$ zumindest elektrochemisch reversibel ist.

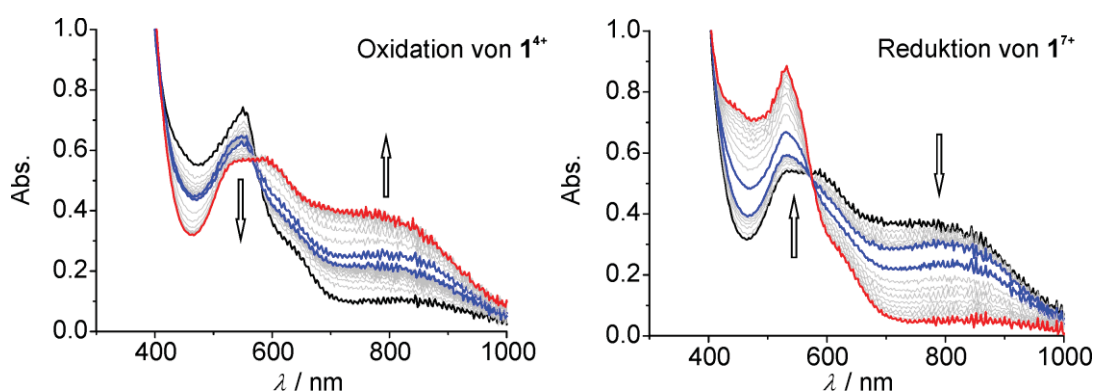


Abbildung 3.9: Links: Schrittweise Oxidation von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ (schwarz) zu $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{6+}$ (blau) weiter zu $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{7+}$ (rot). Rechts Schrittweise Reduktion von $[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{7+}$ (schwarz) über $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{6+}$ (blau) zu $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ (rot).

Hier ist zu beachten, dass die finalen Spektren einer Oxidation/Reduktion nicht Deckungsgleich sind mit den Anfangsspektren der folgenden Oxidation/Reduktion. Dies kam zustande da die Prozesse im verwendeten Aufbau sehr schnell abliefen (Sekundenbereich) und sich die Aufnahme der UV/vis Spektren zeitlich etwas verzögerte.

Änderungen im Bereich der UV-Banden waren minimal und sind nicht gezeigt. Spektroelektrochemische Untersuchungen dieser Schritte wurden aufgrund der Irreversibilität nicht angestrengt.



Mößbauer Spektroskopie in Lösung

Genaue Untersuchungen der Spinzustände im Festkörper durch Mößbauer Spektroskopie sind in Kapitel 3.4 gezeigt. Eine Messung in gefrorener Lösung in Acetonitril (Abbildung 3.10) zeigt zwei Dubletts, eines mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.35 \text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 0.92 \text{ mms}^{-1}$, das andere mit $\delta = 1.06 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.87 \text{ mms}^{-1}$ (Tabelle 3.3). Ersteres kann LS-Fe(II) zugeordnet werden, Letzteres HS-Fe(II). Die Signale liegen in einem Verhältnis LS zu HS von 2:1 vor. Da aus massenspektrometrischen Messungen bekannt ist, dass das Komplexkation in Lösung intakt bleibt, kann aus diesem Spektrum geschlossen werden, dass auch die Spinzustände in Lösung denen im Festkörper gleichen.

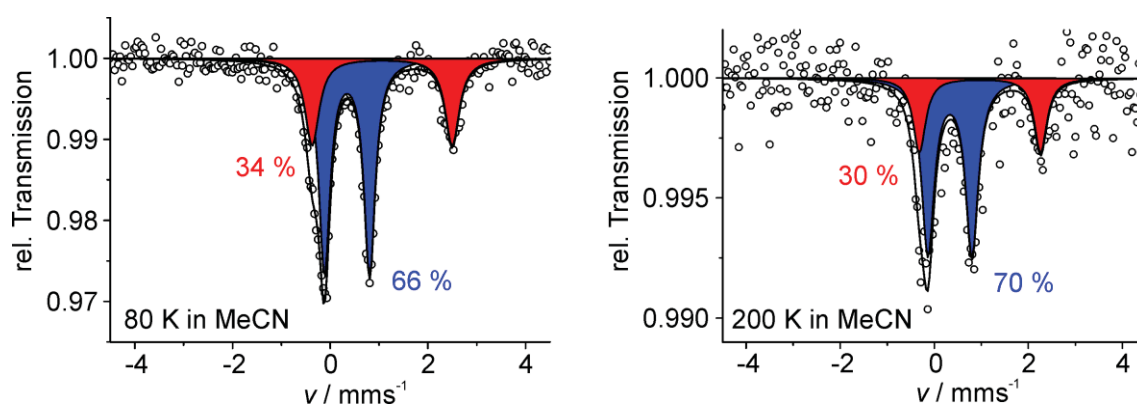


Abbildung 3.10: Mößbauerspektrum von $1(\text{BF}_4)_4$ gemessen als gefrorene Lösung in Acetonitril bei 80 K (links) und 200 K (rechts).

3.4 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer Spektroskopie

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von $1(\text{BF}_4)_4$ wurde einkristallines Material verwendet und in einem SQUID Magnetometer im Temperaturbereich von 2 bis 400 K untersucht (Abbildung 3.11). Sämtliche Mößbauer Parameter sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Bei Raumtemperatur bis hinunter zu ca. 100 K beträgt das Produkt $\chi_M T$ $3.11 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ was in Übereinstimmung mit der Molekülstruktur durch eine [1HS-2LS] Konfiguration erklärt werden kann. Bis 20 K steigt die Magnetisierbarkeit an bis zu einem Maximum von $\chi_M T = 4.04 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, was auf Orientierungseffekte zurückzuführen ist. Unterhalb von 20 K fällt die Kurve stark bis auf $\chi_M T$ fast null ab, was aufgrund der Nullfeldaufspaltung des HS-Fe(II) Ions nicht verwundert. Beim Aufheizen wird wieder der [1HS-2LS] Zustand angenommen, der bis zu einer Temperatur von ca. 350 K erhalten bleibt.

Misst man bis 400 K und wieder zurück bis Raumtemperatur, so beobachtet man einen vollständigen, scharfen und hysteretischen Spincrossover (SCO) mit $T\uparrow = 360$ K und $T\downarrow = 338$ K. Die Magnetisierbarkeit $\chi_M T$ bei hohen Temperaturen beträgt $6.34 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$.

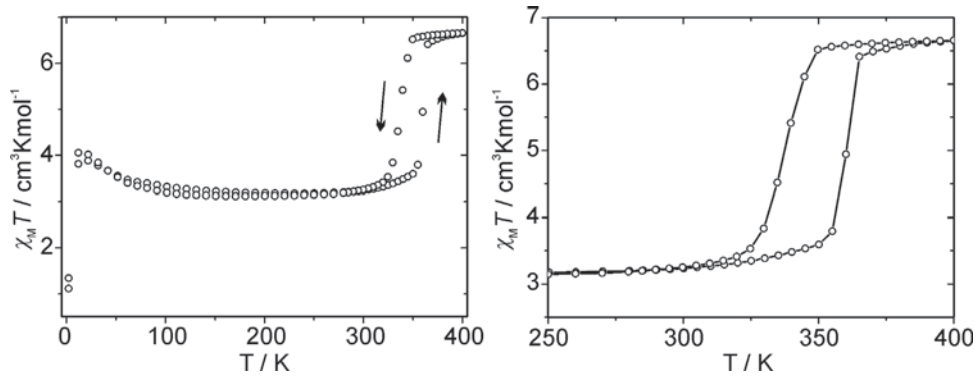


Abbildung 3.11: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$, links: Von 2 bis 400 K. Rechts: Ausschnitt von 250 bis 400 K. Die Linien dienen als optisches Hilfsmittel.

Um einen direkten Einblick in die Spinstruktur der beteiligten Fe(II)-Ionen zu erhalten wurden diverse Mößbauer Messungen durchgeführt. In Abbildung 3.12 ist eine Messung der Verbindung bei 80 K (vor dem SCO) und 400 K (nach dem SCO) gezeigt. Die Probe bei 400 K wurde mit ^{57}Fe angereichert um ein aussagekräftiges Spektrum zu erhalten. Man erkennt, dass bei 80 K zwei Dubletts vorliegen, von denen eines Fe(II)-LS zugeordnet werden kann ($\delta = 0.35 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta E_Q = 0.91 \text{ mms}^{-1}$, blaues Unterspektrum), das andere Fe(II)-HS(A) ($\delta = 1.03 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta E_Q = 2.93 \text{ mms}^{-1}$, rotes Unterspektrum). In Übereinstimmung mit der Molekülstruktur und den SQUID-Daten liegen LS zu HS im Verhältnis 2:1 vor. Bei 400 K entsteht ein zusätzliches Dublett, welches Fe(II)-HS(B) zugeordnet wird ($\delta = 0.86 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta E_Q = 1.31 \text{ mms}^{-1}$, rot-schwarzes Unterspektrum). Das LS:HS(A):HS(B) Verhältnis beträgt 44:28:28, die Abweichung vom erwarteten 1:1:1 Verhältnis lässt sich durch signifikant unterschiedliche *Lamb-Mößbauer* Faktoren für Fe(II)-LS und Fe(II)-HS bei hohen Temperaturen erklären.

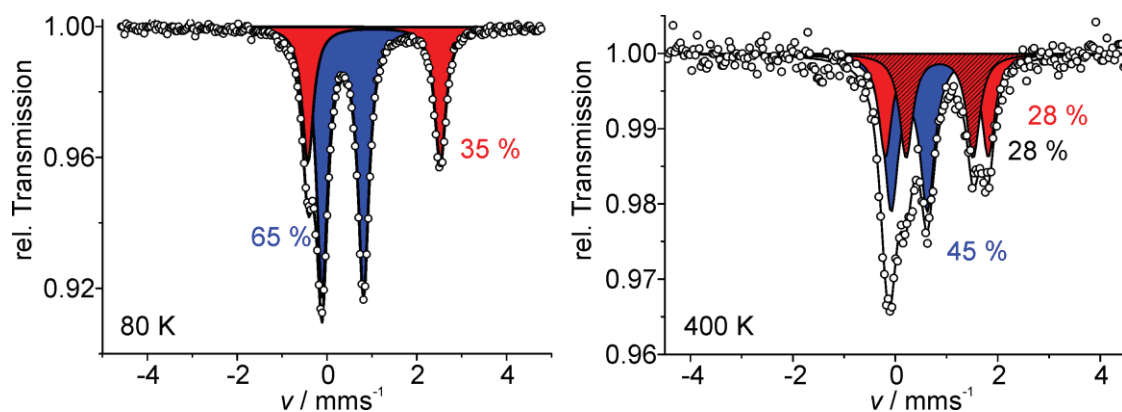


Abbildung 3.12: Mößbauerspektren von $1(\text{BF}_4)_4$. Links: Gemessen bei 80 K. Rechts: ^{57}Fe angereicherte Probe, gemessen bei 400 K.

Alle bisher gezeigten Messungen waren Routinemessungen und es wurde nicht besonders auf die Probenvorbereitung geachtet. Da im verwendeten SQUID Magnetometer aber ein starker Unterdruck von unter 3 mbar Heliumatmosphäre herrscht, und die verwendeten Probenhalter nicht gasdicht sind, musste davon ausgegangen werden, dass die Verbindung ihre Gitterlösungsmittel (laut Molekülstruktur mindestens zwei Moleküle Acetonitril) verlieren kann. Um das Verhalten von intaktem $1(\text{BF}_4)_4$ zu untersuchen wurde daher eine frisch kristallisierte Probe mit einer kleinen Menge Mutterlauge in einem NMR-Röhrchen abgeschmolzen und von 2 bis 380 K gemessen (Abbildung 3.13, geschlossene Kreise). Die intakte Verbindung mit Gitterlösungsmittel inhibiert den SCO bis 380 K vollständig, was ein wenig überrascht, da Lösungsmittel für gewöhnlich die Kooperativität zwischen den Molekülen erhöhen und damit die Voraussetzung für SCO verbessern (siehe Kap.1.3). Der Einfluss von Gastmolekülen auf dieses einzigartige System soll im nächsten Abschnitt behandelt werden.

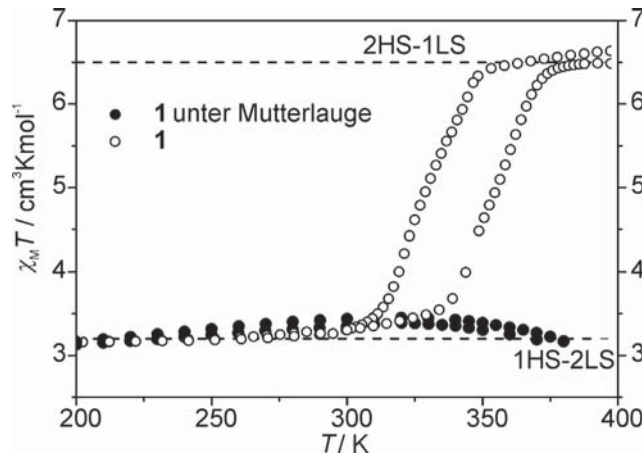


Abbildung 3.13: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von frisch kristallisiertem $1(\text{BF}_4)_4$ unter Mutterlauge, in abgeschmolzenem NMR-Röhrchen (schwarze Kreise) im Vergleich zu einer offenen Probe (offene Kreise) bei 200 bis 400 K.

Messungen in NMR-Röhrchen führen häufiger zu Messartefakten oberhalb von 300 K, da zum Beispiel Lösungsmittel die Verbindung verlassen kann oder, wie in diesem Fall, mehr und mehr Mutterlauge beim Erhitzen in die Gasphase übergeht und die Magnetisierbarkeit des NMR-Röhrchens verändert. Dies führt dazu, dass bei allen Experimenten im geschlossenen NMR-Röhrchen die Magnetisierbarkeit zu hohen Temperaturen abnimmt. Auf dieses Phänomen wird im Folgenden nicht weiter eingegangen.

3.4.1 Einfluss von Gastmolekülen

Es zeigte sich, dass auch ausgeheizte Proben, die unter „normalen“ Bedingungen einen SCO aufweisen, dies nicht mehr tun wenn man sie in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen misst. Um festzustellen ob noch Lösungsmittel in diesen Proben vorhanden war wurden thermogravimetrische Messungen durchgeführt. Zum einen wurden frisch isolierte Kristalle verwendet (Abbildung 3.14, links), eine weitere Probe wurde für 2 h an Luft gelagert (mitte), eine dritte im Vakuum bei ca. 425 K ausgeheizt und für 1 h an Luft gelagert (rechts).

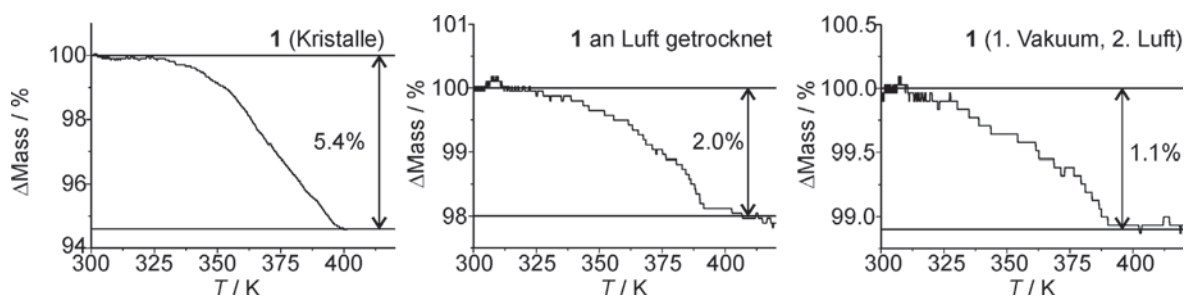


Abbildung 3.14: Thermogravimetrische Messungen einer frisch kristallisierten Probe (links), einer 2 h an Luft gelagerten Probe (mitte) und einer ausgeheizten und 1 h an Luft gelagerten Probe (rechts).

Anhand dieser Messungen konnten den Verbindungen folgende Lösungsmittelgehalte zugeordnet werden: Drei Acetonitrilmoleküle pro Gitterkation für die frisch kristallisierte Probe (Masseverlust Δm gef. 5.4 %, ber. 5.9 %), ein Acetonitril pro Gitterkation für die an Luft gelagerte Probe (Δm gef. 2.0 %, ber. 2.0 %) sowie ein Wasser pro Gitterkation für die ausgeheizte und anschließend an Luft gelagerte Probe (Δm gef. 1.1 %, ber. 0.9 %). Um den Austausch der Lösungsmittel weiter zu untersuchen wurden IR spektroskopische Untersuchungen unternommen. Dazu wurden weitere Proben der Verbindung $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ in einer Glovebox ausgeheizt und anschließend entweder einer Atmosphäre von Acetonitril, Ethanol, Methanol oder Wasser ausgesetzt um $\mathbf{1}\cdot\text{MeCN}$, $\mathbf{1}\cdot\text{EtOH}$, $\mathbf{1}\cdot\text{MeOH}$ und $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten (die Gegenionen sind der Übersicht halber weggelassen). Eine Probe wurde nicht weiter bearbeitet, eine weitere Probe wurde für zwei Minuten Luft ausgesetzt. Anschließend wurden diese Proben in Nujol verrieben und ihre Absorption im IR Bereich mittels Transmissionsspektroskopie gemessen (Abbildung 3.15). Man sieht, dass die ausgeheizte Probe im Bereich von $3500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ keinerlei Banden aufweist, ebenso wie $\mathbf{1}\cdot\text{MeCN}$. Im Gegensatz hierzu weisen $\mathbf{1}\cdot\text{MeOH}$ (nicht gezeigt) und $\mathbf{1}\cdot\text{EtOH}$ eine scharfe Bande bei 3555 cm^{-1} auf, $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ eine weitere scharfe Bande bei 3622 cm^{-1} . Diese scharfen Banden weisen auf O-H Bindungen mit stark wasserstoffverbrückten Protonen, und damit lokalisierten Lösungsmittelmolekülen hin. Interessanterweise gleicht die Probe, die lediglich für zwei Minuten der Luft ausgesetzt war der Probe $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$, was zeigt, dass die Aufnahme von Lösungsmittelmolekülen, z.B. Wasser aus der Luft, schnell erfolgt.

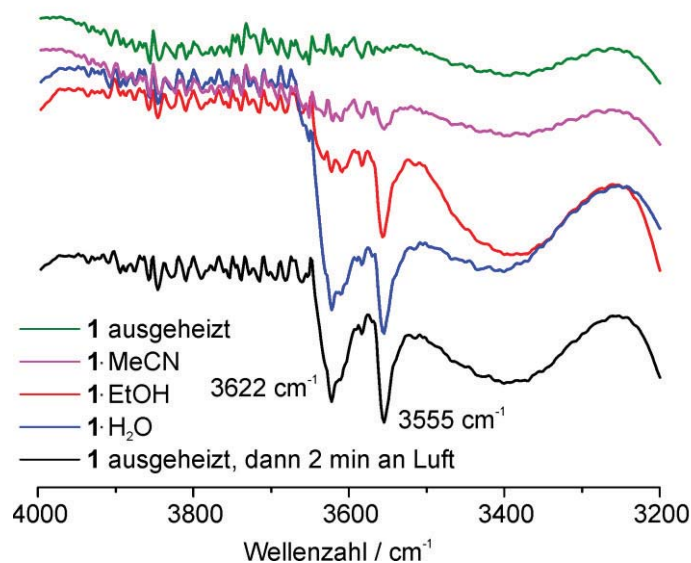


Abbildung 3.15: IR-Spektrum von **1**, **1**·MeCN, **1**·EtOH, **1**·H₂O und einer ausgeheizten und 2 min an Luft gelagerten Probe von 4000 bis 3200 cm⁻¹.

In Abbildung 3.16 sind zwei IR Spektren, die mit einem IR-Spektrometer in einer Glovebox aufgenommen wurden, gezeigt. Eine ausgeheizte Probe **1**(BF₄)₄ wurde hier einer Wasseratmosphäre ausgesetzt und zügig gemessen (rote Kurve). Analog zur vorherigen Messung werden zwei scharfe Banden bei 3620 und 3563 cm⁻¹ gefunden, die auf wasserstoffverbrückte Wassermoleküle hindeuten. Wird die Probe für 20 min in der wasser- und lösungsmittelfreien Glovebox gelagert und erneut gemessen, sieht man dass die Banden vollständig verschwunden sind (grüne Kurve). Dies unterstreicht, dass Lösungsmittelmoleküle recht einfach ausgetauscht werden können.

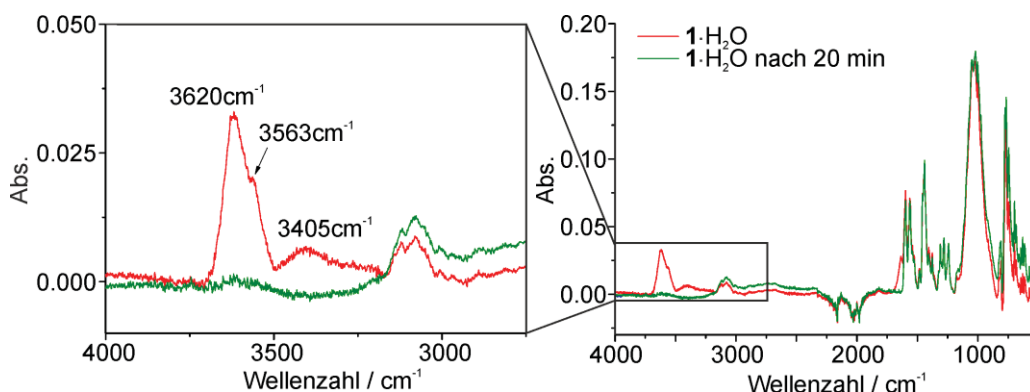


Abbildung 3.16: IR-Spektren von **1**·H₂O sofort gemessen (rot) und nach 20 min in Lösungsmittelfreier Argonatmosphäre (grün).



Um weitere Aussagen über die Wirt-/Gast Wechselwirkungen zu erhalten, wurde systematisch der Einfluss verschiedener Lösungsmittelmoleküle auf $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ untersucht. Um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten wurde eine große Charge von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ frisch kristallisiert. Von dieser wurden für jede Messung je 20 mg in ein NMR-Röhrchen gefüllt und locker mit einem zur Kugel gerollten Teflonband verschlossen. Die Probe wurde dann im Vakuum bei ca. 375 K für 30 min ausgeheizt. Anschließend wurde ein zuvor evakuierter Kolben mit trockenem und entgastem Lösungsmittel zur Apparatur geöffnet, woraufhin sich in dieser eine Lösungsmittelatmosphäre ausbildete, mit einem Druck der gerade dem Dampfdruck des Lösungsmittels bei Raumtemperatur entspricht (Abbildung 3.17). Nachdem die Probe für 30 min der Lösungsmittelatmosphäre ausgesetzt wurde, konnte das NMR-Röhrchen mit Hilfe einer Lötlampe abgeschmolzen und ins SQUID Magnetometer eingesetzt werden.

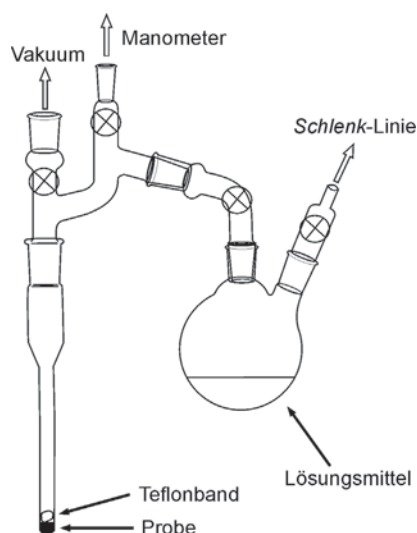


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Einflusses von Lösungsmittelmolekülen als Gast in $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$.

Die verwendeten Lösungsmittel waren Wasser, Methanol, Ethanol, Aceton, Acetonitril und Benzol. Außerdem wurde eine Probe nicht weiter behandelt. Die magnetischen Daten der repräsentativen Beispiele $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$, $\mathbf{1}\cdot\text{MeOH}$ und $\mathbf{1}\cdot\text{Benzol}$ sind in Abbildung 3.18 gezeigt, die übrigen Spektren befinden sich im Anhang.

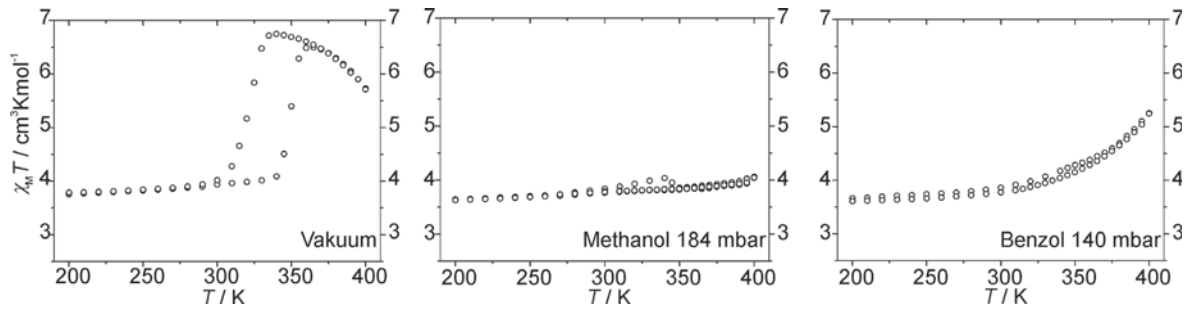


Abbildung 3.18: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ zwischen 200 und 400 K für eine ausgeheizte Probe von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ (links), $\mathbf{1}\cdot\text{MeOH}$ (mitte) und $\mathbf{1}\cdot\text{Benzol}$ (rechts), alle abgeschmolzen im NMR-Röhrchen.

Allen Lösungsmitteln gemeinsam ist die Unterbindung des SCO, wenn auch unterschiedlich stark. Die Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen scheint hierbei mit der Unterdrückung des SCO zu korrelieren: $\mathbf{1}\cdot\text{MeOH}$, $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{1}\cdot\text{EtOH}$ und $\mathbf{1}\cdot\text{Aceton}$, die alle in der Lage sind Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen, lassen (in dieser Reihenfolge) einen SCO von 4 %, 7 %, 8 % bzw. 17 % zu. Für Lösungsmittel die weniger dazu neigen Wasserstoffbrückenbindungen einzugehen findet ein stärkerer, aber immer noch gradueller und unvollständiger SCO von 33 % ($\mathbf{1}\cdot\text{Benzol}$) und 38 % ($\mathbf{1}\cdot\text{MeCN}$) statt.

Als abschließenden Beweis, dass erst der Verlust von Lösungsmittel einen SCO ermöglicht, wurde eine ausgeheizte und an Luft gelagerte Probe $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ in einem nicht gasdichten Probenhalter in das SQUID Magnetometer eingebaut, die Heliumatmosphäre aber diesmal bei Umgebungsdruck belassen, anstatt wie üblich Vakuum anzulegen. Das Produkt $\chi_M T$ beträgt bei 200 K $3.04 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ und steigt bis 370 K lediglich um 23 % auf $\chi_M T = 3.76 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ an (Abbildung 3.1). Die Temperatur wurde nun für 15 min konstant bei 370 K gehalten, wobei die Magnetisierbarkeit nicht zunahm. Legt man nun ein Vakuum von ca. 3 mbar an, steigt $\chi_M T$ schlagartig an. Nach 10 min wurde die Temperatur auf 400 K erhöht, wodurch der SCO vollständig wurde.

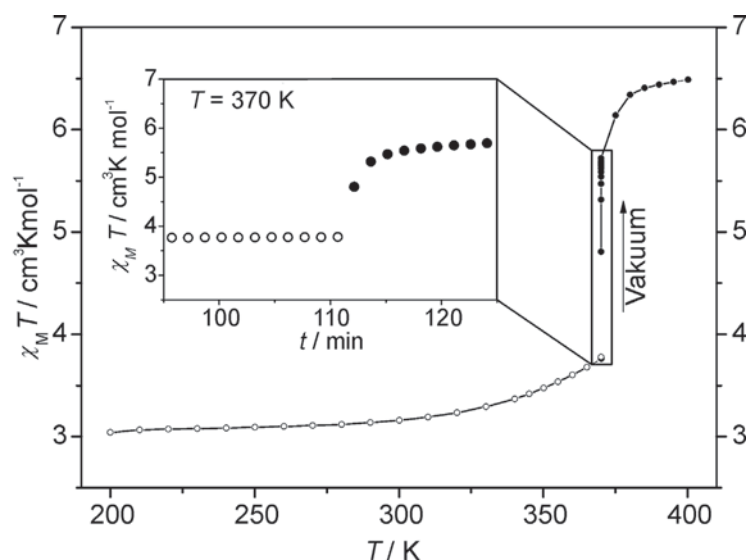


Abbildung 3.19: *In situ* Desolvatisierung von $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Gezeigt sind Messungen in Heliumatmosphäre (offene Kreise) und unter Vakuum (geschlossene Kreise). Die Vergrößerung zeigt die isotherme Magnetisierbarkeit $\chi_M T$ gegen die Zeit bei 370 K.

Es konnte gezeigt werden, dass lediglich der Lösungsmittelfreie Komplex $1(\text{BF}_4)_4$ einen scharfen, vollständigen und hysteretischen SCO zeigt. Der Komplex nimmt schnell (z.B. innerhalb von 2 min an Luft) Lösungsmittel auf, was den SCO wirksam inhibiert. Thermogravimetrische Messungen deuten darauf hin, dass es sich dabei um ein Lösungsmittelmolekül pro Defektgitter handelt. IR-Messungen und eine eingehende Untersuchungen des Einflusses verschiedener Lösungsmittel deuten darauf hin, dass Wasserstoffbrückenbindungen, am wahrscheinlichsten zwischen den Lösungsmitteln und den nicht protonierten Pyridin-Stickstoffatomen in der metallionfreien Tasche, oder zwischen protoniertem Pyridin-Stickstoffatom und dem Lösungsmittelmolekül gebildet werden. Es wird gefolgert, dass diese Tasche sehr flexibel ist und daher den (bei oligonuclearen Komplexen) seltenen hysteretischen SCO überhaupt erst ermöglicht. Wird diese Flexibilität jedoch von Lösungsmittelmolekülen unterbunden, kann die mit einem SCO einhergehende strukturelle Änderung nicht mehr stattfinden.

3.4.2 Einfluss der Kristallgröße auf die magnetischen Eigenschaften

Ein Problem, das lange bestand, war die variierende Breite der Hysterese. Wie sich herausstellte war die Vorgeschichte der gemessenen Probe von entscheidender Bedeutung. Um einen ersten Einblick zu erhalten wurde eine frisch kristallisierte, ausgeheizte und an Luft gelagerte Probe insgesamt neun Mal im SQUID Magnetometer über den Temperaturbereich von 200 bis 400 K gemessen (Abbildung 3.20, grüne bis violette Kurven). Es ist ersichtlich, dass die anfänglich 25 K breite Hysterese mit jeder Messung

breiter wird, wobei die stärkste Verbreiterung mit 9 K zwischen erstem und zweitem Zyklus auftritt, bei jedem weiteren Zyklus verbreitert sich die Hysterese um weitere ca. 2 K, mit einer Hysteresenbreite von $\Delta T = 49$ K während des neunten Zyklus. Um einen Endzustand zu erreichen, in dem sich die Hysterese nicht weiter verbreitert, wurde die Probe außerhalb des SQUID Magnetometers unter Vakuum insgesamt 15 Mal auf 400 K erhitzt und wieder auf 200 K abgekühlt. Anschließend wurden zwei weitere Messungen am SQUID Magnetometer durchgeführt (rote Kurven in Abbildung 3.20), überraschenderweise zeigen beide Messungen eine Verbreiterung der Hysterese um 2 bzw. 3 K, was zu einer Gesamtbreite von $\Delta T = 54$ K führt. Der SCO ist nun allerdings gradueller als bei den vorherigen Messungen. Weiterhin muss erwähnt werden, dass sich bei allen Messungen lediglich die Übergangstemperatur während der Abkühlung verschiebt, die Temperatur $T \uparrow$ dagegen bleibt nahezu konstant bei ca. 355 K.

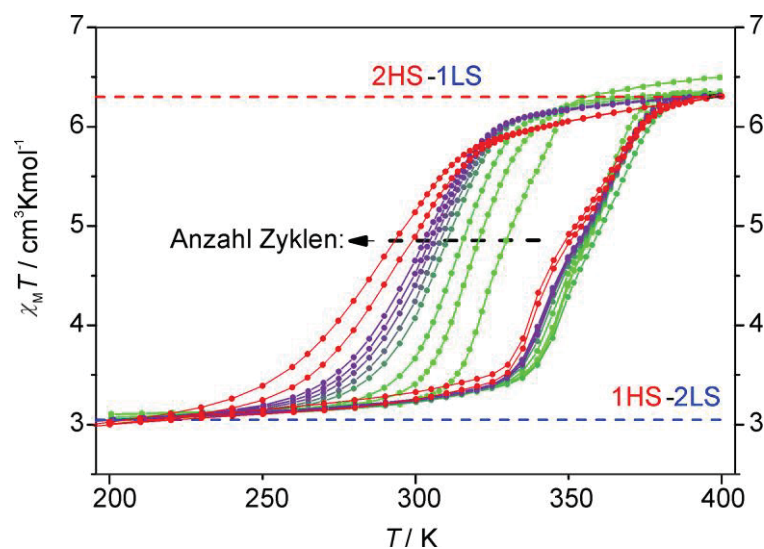


Abbildung 3.20: Aufweitung der Hystereseschleife während neun Messungen im Bereich von 200 bis 400 K im SQUID Magnetometer (grüne bis violette Kurven) sowie weitere Verbreiterung nach 15 Zyklen außerhalb des SQUID Magnetometers (rote Kurven).

Auffällig war, dass nach den SQUID-Messungen die Probe, die vormals aus ca. 1 mm großen Einkristallen bestand, als mikrokristallines Pulver vorlag, welches umso feiner war, je öfter der SCO durchlaufen wurde. Um die vermutete Korrelation zwischen Kristallgröße und Hysteresenbreite zu überprüfen, wurde eine frisch kristallisierte Probe in zwei Teile geteilt. Ein Teil wurde ohne weitere Vorbereitung gemessen (Abbildung 3.21, links, offene Kreise), die andere Probe zuvor vorsichtig gemörsert und dann gemessen (geschlossene Kreise). Die gemörserte Probe zeigt hierbei mit 33 K eine signifikant breitere (wenngleich auch graduellere) Hysterese als die unbehandelte Probe mit 24 K.

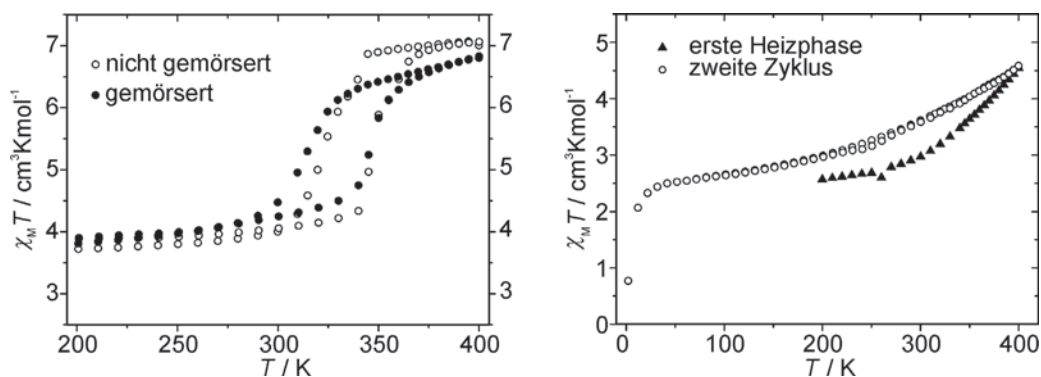


Abbildung 3.21: Links: Vergleich einer nicht weiter präparierten Probe (offene Kreise) und einer gemörserten Probe (geschlossene Kreise) von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ aus demselben Ansatz. Rechts Pulverspektrum von mit Et_2O gefälltem $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$.

Obwohl die Hysterese breiter wird, je kleiner die Einkristalle sind, ist dennoch intermolekulare Kooperativität von Nöten. Eine durch Fällung mit Diethylether erhaltene Pulverprobe – die diese Kooperativität nicht aufweist – zeigt wie in Abbildung 3.21 rechts dargestellt lediglich graduellen und unvollständigen Spincrossover.

Eine weitere Beobachtung die gemacht werden konnte, war, dass Wirt-Gast Wechselwirkungen mit unterschiedlich großen Molekülen zu einer unterschiedlich starken Verbreiterung der Hysterese führt. Zwei Proben wurden nach dem in Abbildung 3.17 beschriebenen Schema in einem NMR-Röhrchen ausgeheizt, dann Wasser- bzw. Acetonitrildampf ausgesetzt und abgeschmolzen. Nachdem die erfolgreiche Unterdrückung des SCO durch eine Messung im SQUID Magnetometer bestätigt wurde (Abbildung 3.22, geschlossene Kreise), wurde das NMR-Röhrchen geöffnet um die Reversibilität dieses Vorgangs zu zeigen. Die nun entstandene Hysterese ist bei der aus $\mathbf{1} \cdot \text{H}_2\text{O}$ hervorgegangenen Probe wie aufgrund der vorherigen Messungen erwartet ca. 22 K breit. Die aus $\mathbf{1} \cdot \text{MeCN}$ entstandene Probe weist hingegen eine mit 47 K mehr als doppelt so breite Hysterese auf. Zuvor wurde bereits gezeigt, dass zum einen die Hysterese breiter wird, je kleiner die Kristalle sind, zum anderen dass die Kristalle durch das Ein- und wieder Austreten von Gastmolekülen kleiner werden. Die Vermutung ist nun, dass größere Moleküle einen größeren Schaden an der makroskopischen Kristallstruktur anrichten als kleine, und daher die Hysterese nach der einmaligen Aufnahme von Acetonitril (Abbildung 3.22 rechts) deutlich breiter ist als nach einmaliger Aufnahme von Wasser (Abbildung 3.22 links).

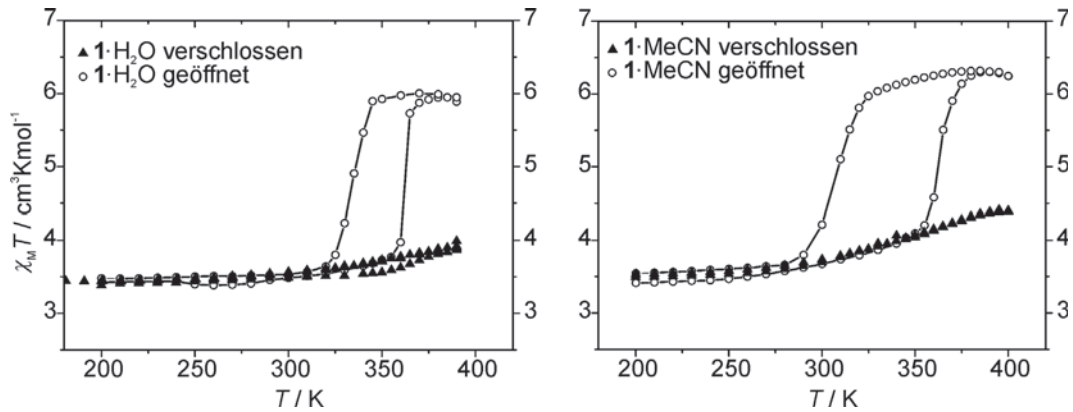


Abbildung 3.22: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ zwischen 200 und 400 K von $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (links) und $1 \cdot \text{MeCN}$ (rechts). Vergleich zwischen Messung im abgeschmolzenem NMR-Röhrchen (geschlossene Dreiecke) und geöffneter Probe (offene Kreise).

Alle in diesem Unterkapitel gezeigten Messungen deuten auf eine Korrelation zwischen Kristallgröße und Hysteresenbreite hin. Je kleiner die vorliegenden Kristalle sind, desto breiter wird die Hysterese. Sowohl die Verkleinerung der Kristalle durch SCO (Alterung oder Ermüdung genannt)^[227] als auch eine Korrelation zwischen SCO und Kristallgröße sind in der Literatur nur selten beschrieben.^[151] Eine abschließende Erklärung für dieses Phänomen konnte allerdings auch in dieser Arbeit nicht gefunden werden.

3.4.3 Weiterführende Magnetische Untersuchungen

Misst man die Magnetisierbarkeit der Probe nach mehreren Zyklen, so erkennt man eine Abnahme von $\chi_M T$ bei etwa 120 K von ca. 30 % (rote Ellipse in Abbildung 3.23). Diese zusätzliche Änderung, die bei lösungsmittelhaltigen Proben nicht auftritt, wurde mittels Mößbauer Spektroskopie untersucht (Abbildung 3.24). Eine nicht gasdichte Probe von **1**, die bereits mehrere Zyklen durchlaufen hat, wurde unter Normalbedingungen in das Mößbauer Gerät eingesetzt und dort für 1 h bei 400 K *in situ* ausgeheizt. Anschließend wurde eine Messung bei 80 K (Abbildung 3.24, rechts) und bei 140 K (links) durchgeführt. Der HS-Anteil geht dabei von 28 % bei 140 K auf 20 % bei 80 K zurück, was einer relativen Abnahme von 30 % entspricht und sich mit den SQUID Daten deckt.

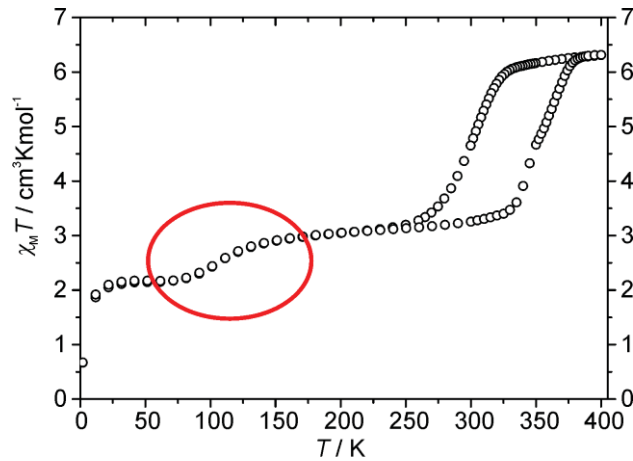


Abbildung 3.23: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ zwischen 2 und 400 K von **1** nach neun Zyklen. Mit rot markiert ist der zusätzliche SCO.

Die Mößbauer Messungen zeigen eindeutig, dass es sich um ein SCO Phänomen handelt. Warum dieses nach dem Ausheizen auftritt und welchen Ursprung es hat konnte allerdings nicht geklärt werden.

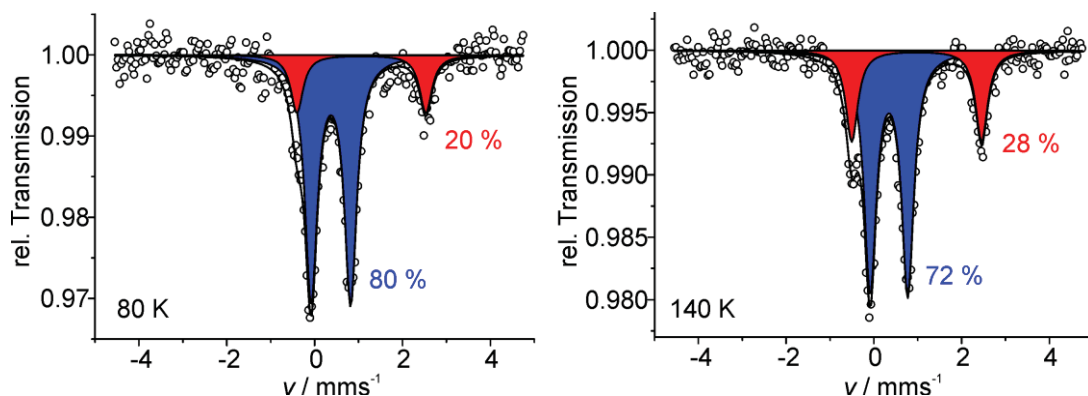


Abbildung 3.24: Mößbauerspektren einer *in situ* ausgeheizten Probe von **1** bei 80 K (links) und bei 140 K (rechts).

Weiterhin noch nicht zweifelsfrei geklärt war an diesem Punkt, wie der SCO abläuft. Prinzipiell sind zwei Szenarien denkbar (Abbildung 3.25). Im ersten Fall wird eines der LS-Fe(II) Ionen zu HS-Fe(II) geschaltet, resultierend in einem [LS-HS-HS] Zustand. Im zweiten Szenario unterlaufen alle drei Fe(II) einen Übergang, das HS-Fe(II) in der Mitte wird LS-Fe(II), die äußeren LS-Fe(II) werden HS-Fe(II), was zu einem [HS-LS-HS] Zustand führt.

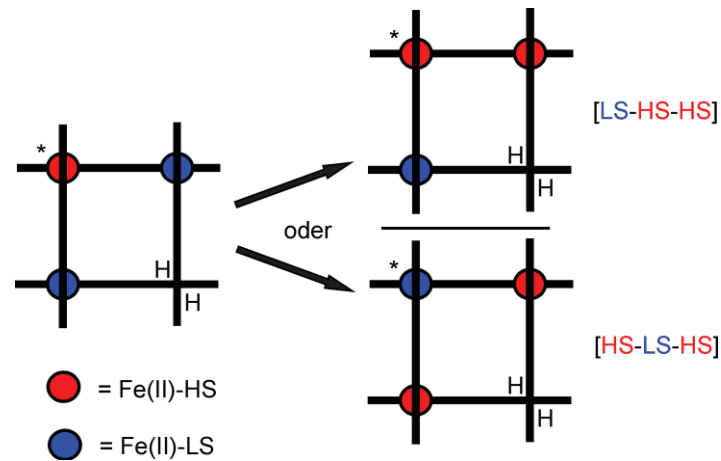


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung der beiden möglichen SCO Verläufe, mit partiell ^{57}Fe angereichertem $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$.

Einen ersten Hinweis auf den Spinzustand lieferte bereits die Hochtemperatur-Mößbauer Messung in Abbildung 3.12 rechts. Entsprechend dem ersten Szenario entsteht ein zusätzliches HS-Dublett, das sich deutlich vom bestehenden unterscheidet. Würden alle drei Fe(II) Ionen schalten, so erhielte man ein Molekül mit den beiden HS-Fe(II) Ionen in sehr ähnlicher Koordinationsumgebung, sodass diese ein identisches (oder zumindest ähnliches) Dublett im Mößbauerspektrum erzeugen sollten. Diese Annahme wird zusätzlich durch das in Abbildung 3.26 gezeigte Mößbauerspektrum unterstützt. Dieses wurde bei 300 K in der Abkühlphase und damit auf der Hysteresenkurve aufgenommen. Man sieht deutlich, dass das zusätzliche HS-Dublett auf Kosten des LS-Dubletts zurückgegangen ist (LS:HS(A):HS(B) 51:37:13).

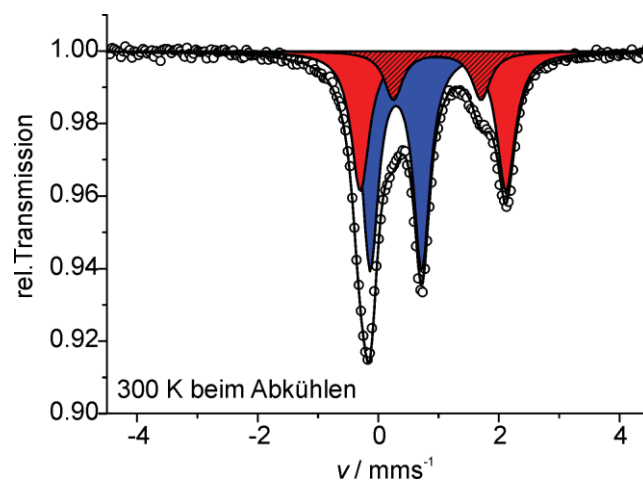


Abbildung 3.26: Mößbauerspektrum einer mit ^{57}Fe angereicherten Probe von $\mathbf{1}$ bei 300 K in der Abkühlphase.



Für einen abschließenden Beweis soll folgendes Experiment durchgeführt werden: Wie in Abbildung 3.2 dargestellt, ist es möglich, zunächst den *corner*-Komplex herzustellen, und diesen bei -45 °C mit $^{57}\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ zu $[\text{}^{57}\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{II}}_2(\text{HL})_2\text{L}_2](\text{BF}_4)_4$ umzusetzen (Abbildung 3.25). Idealerweise erhält man dadurch eine gezielt am HS-Fe(II) angereicherte Probe, in der Praxis erhält man ein HS:LS Verhältnis von ca. 2:1 (anstatt 1:2; Abbildung 3.27 links). Dies wird dadurch erklärt, dass die Zwischenprodukte während der Reaktion teilweise wieder in die Edukte zerfallen, wodurch die ^{57}Fe -Ionen auch andere Plätze einnehmen können. Dieser Effekt nimmt bei hohen Temperaturen zu, bei Raumtemperatur erhält man dann eine vollkommen statistische Verteilung des ^{57}Fe . Hat sich das Produkt, wie für tiefe Temperaturen gezeigt, jedoch einmal gebildet, tauscht das Eisen nicht mehr aus, sodass die Anreicherung auch nach mehrmaligem Umkristallisieren bei Raumtemperatur erhalten blieb.

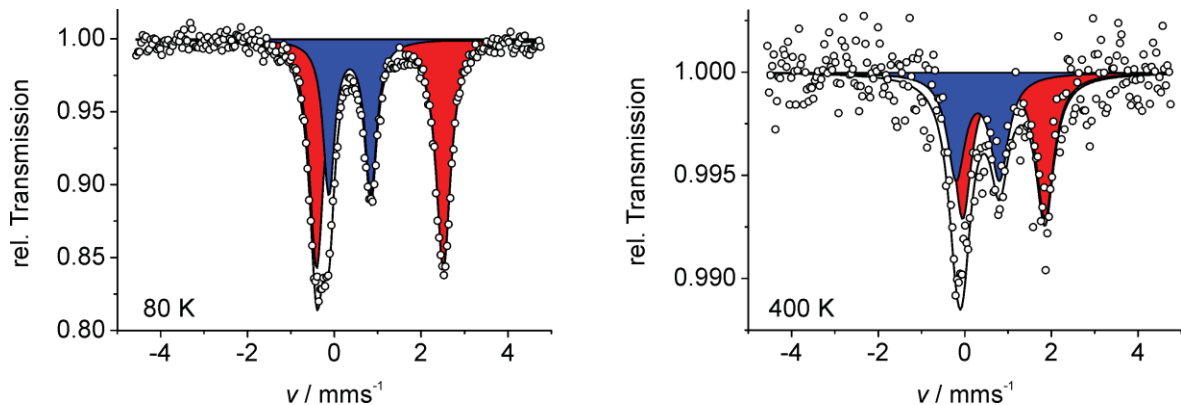


Abbildung 3.27: Mößbauerspektren einer teilweise angereicherten Probe bei 80 K (links) und 400 K (rechts).

Nimmt man nun das Szenario an, in dem eines der äußeren LS-Fe(II) bei Temperaturerhöhung den Spinzustand wechselt, sollte sich das Mößbauerspektrum nur unwesentlich ändern: der HS-Peak müsste etwas intensiver werden, der LS-Peak kleiner. Bei dem zweiten Szenario, bei dem alle drei Fe(II) Ionen ihren Spinzustand ändern, müsste sich das Spektrum hingegen grundlegend verändern: das ^{57}Fe ist nun LS, die anderen Fe(II) Ionen HS. Das LS-Dublett müsste also trotz Temperaturerhöhung deutlich intensiver werden, das HS-Dublett deutlich kleiner.

Das in Abbildung 3.27 rechts gezeigte Spektrum bei 400 K entspricht dem erwarteten Spektrum nach dem ersten Szenario (ein äußeres LS-Fe(II) schaltet): Das HS:LS Verhältnis steigt beim Sprung von bei 80 K auf 400 K etwas an. Dass der Anstieg des HS-Signals nicht stärker ausfällt, hängt damit zusammen, dass die Lamb-Mößbauer Faktoren für HS-Fe(II) und LS-Fe(II) bei hohen Temperaturen sehr unterschiedlich sind, wie zuvor schon gezeigt wurde. Bei der Bewertung dieser Messung muss allerdings die schlechte Qualität der Messung bei 400 K berücksichtigt werden. Eine stärkere Anreicherung mit ^{57}Fe zur Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnis ist nicht zielführend, da sonst bei tiefen Temperaturen Sättigungseffekte auftreten und die Messung unbrauchbar wird. Zusammen

mit den in Abbildung 3.12 und Abbildung 3.26 gezeigten Messungen lässt sich jedoch mit einiger Sicherheit feststellen, dass nur ein äußeres Fe(II) Ion den Spinzustand wechselt.

3.5 Oxidation

Wie in Kapitel 3.3 im Abschnitt Elektrochemie und Spektroelektrochemie bereits besprochen wurde, findet bei $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ eine Zweielektronenoxidation bei 688 mV gegen SCE statt, gefolgt von einer weiteren Oxidation bei 1111 mV die relativ gut separiert sind. Da beide Oxidationen elektrochemisch (quasi-)reversibel sind und die gute Separation der beiden Wellen auf eine kinetisch stabile zweifach oxidierte Spezies $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2]^{6+}$ ($\mathbf{1}^{6+}$) hinweist, wurde versucht diese zu isolieren und zu charakterisieren. Dies gelang nicht, da der zweifach oxidierte Komplex in Lösung nicht stabil ist. Um dies zu zeigen sollte zunächst eine elektrochemisch oxidierte Probe über einen längeren Zeitraum per UV/vis Spektroskopie untersucht werden. In Acetonitril fiel allerdings schon nach wenigen Stunden ein blauer Feststoff aus, sodass der Versuch in Dimethylformamid wiederholt wurde. In Abbildung 3.28 ist gezeigt, dass der zunächst oxidierte Komplex (zu erkennen an der Bande bei ca. 850 nm) unter inerten Bedingungen in DMF langsam zerfällt, vermutlich zu freiem Eisen(III) und dem *corner* Komplex (rote gestrichelte Linie in Abbildung 3.28). Da schon nach ca. 20 h die Hälfte des oxidierten Komplexes zerfallen war, wurde auf eine Isolierung der oxidierten Spezies verzichtet.

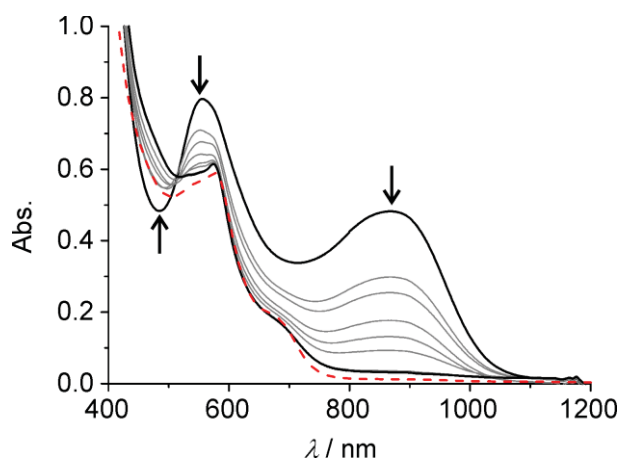


Abbildung 3.28: UV/vis Spektren in Dimethylformamid in unregelmäßigen Abständen im Zeitraum von etwa einer Woche. Als Referenz der reine *corner*-Komplex (rote gestrichelte Linie).



Zur weiteren Untersuchung der oxidierten Verbindung wurde eine Probe von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ in einer selbstgebauten Apparatur elektrochemisch oxidiert. Die Zelle war dabei so konstruiert, dass die Verbindung schnell, vollständig und in möglichst wenig Lösungsmittel oxidiert werden konnte. Der Anteil an Leitsalz wurde weitest möglich reduziert, um die nachfolgende Mößbauerspektroskopische Untersuchung nicht zu beeinflussen. Das Potential betrug 1.1 V gegen SCE, und sollte damit ausschließlich zur zweifach oxidierten Spezies $\mathbf{1}^{6+}$ führen. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt mit Diethylether gefällt und filtriert. Die Mößbauer Messung dieser Verbindung (Abbildung 3.29) zeigt insgesamt drei Dubletts. Durch Überlagerungen sind diese nicht exakt zuzuordnen, die drei Spezies Fe(II)-LS ($\delta = 0.40 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta E_Q = 0.96 \text{ mms}^{-1}$, blaues Unterspektrum), Fe(II)-HS ($\delta = 1.06 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta E_Q = 2.77 \text{ mms}^{-1}$, rotes Unterspektrum) und Fe(III)-LS ($\delta = 0.10 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta E_Q = 3.22 \text{ mms}^{-1}$, gelbes Unterspektrum) sind jedoch zu erkennen. Fe(III)-HS wird aufgrund der Ligandfeldstärke von \mathbf{HL}^{H} nicht erwartet und wurde für andere gitterartige Systeme mit diesem Liganden auch nicht beobachtet.^[42,105] Das erwartete Fe(II):Fe(III) Verhältnis von 33:66 wird mit 44:56 nicht ganz erreicht. Des Weiteren ist das Verhältnis Fe(II)-LS:Fe(II)-HS schwierig zu interpretieren: wie weiter oben postuliert sollten zunächst die beiden äußeren Fe(II)-Ionen oxidiert werden, das mittlere Fe(II) hingegen erst bei hohen Potentialen. Nach der Oxidation sollte also eine definierte Verbindung mit einem Fe(II) entweder LS oder HS vorliegen. Stattdessen liegt ein LS:HS Verhältnis von 25:18 vor. Dies kann zum einen daran liegen, dass die Oxidation nicht so selektiv ist, wie zuvor angenommen, zum anderen auch daran, dass die oxidierte Verbindung nicht stabil ist und teilweise zerfällt (Abbildung 3.28). Außerdem liegt die Verbindung nicht kristallin vor, was einen erheblichen Einfluss auf den Spinzustand hat und vor Allem in undefinierten, schlecht reproduzierbaren Spinzuständen mündet (Kapitel 4.1.5). Aus diesen Gründen, und da eine Kristallisation aufgrund der Instabilität der oxidierten Verbindung nicht gelang, konnte die Struktur der oxidierten Verbindung nicht abschließend geklärt werden.

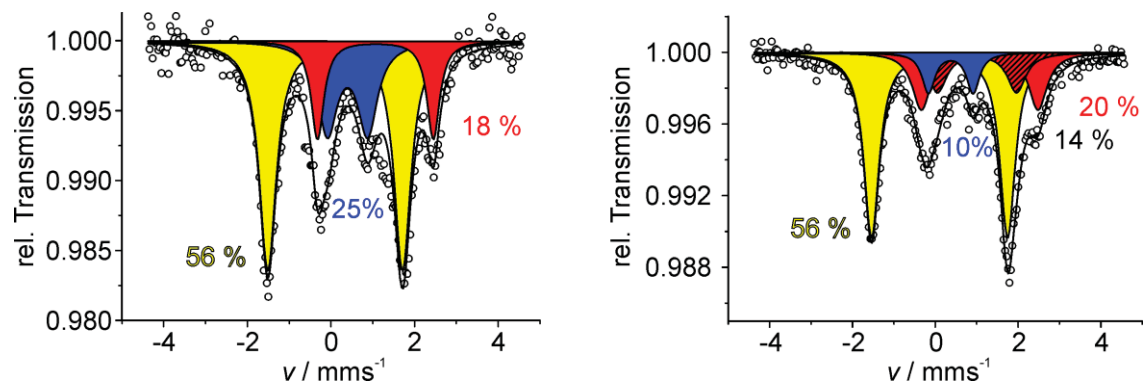


Abbildung 3.29: Mößbauerspektren bei 80 K einer elektrochemisch oxidierten Probe von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ (links) und einer chemisch oxidierten Probe von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ (rechts).

Ähnlich verhält es sich mit einer chemisch oxidierten Probe, die durch Zugabe von 2.2 Äquivalenten Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) zu einer Lösung von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ in Acetonitril erhalten wurde. Auch hier beträgt das Verhältnis Fe(II):Fe(III) 44:56. Ein sinnvoller Fit für das Spektrum wurde mit insgesamt vier Unterspektren erhalten. Zusätzlich zu den zuvor erwähnten Unterspektren von Fe(II)-LS, Fe(II)-HS und Fe(III)-LS musste eine weitere Fe(II)-HS-Spezies ($\delta = 1.01 \text{ mms}^{-1}$; $\Delta E_Q = 1.91 \text{ mms}^{-1}$, dunkelrotes Unterspektrum) simuliert werden. Dies erschwert die Simulation noch weiter, die grundsätzliche Argumentation bleibt jedoch erhalten.

**Tabelle 3.3:** Gesammelte Mößbauer Parameter für $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ und $\mathbf{1}^{6+}$.

T / K	Spezies	δ / mms^{-1}	$\Delta E_Q \text{ mms}^{-1}$	$\Gamma_{\text{FWHM}} / \text{mms}^{-1}$	A / %
80 K ^{a)}	LS-Fe ^{II}	0.35	0.92	0.28	65
	HS-Fe ^{II}	1.06	2.87	0.35	35
200 K ^{a)}	LS-Fe ^{II}	0.33	0.94	0.32	70
	HS-Fe ^{II}	0.97	2.58	0.32	30
80 K	LS-Fe ^{II}	0.35	0.91	0.31	66
	HS-Fe ^{II}	1.03	2.93	0.30	34
400 K	LS-Fe ^{II}	0.27	0.71	0.35	44
	HS-Fe ^{II} (A)	0.81	2.01	0.31	28
	HS-Fe ^{II} (B)	0.86	1.31	0.31	28
80 K ^{b)}	LS-Fe ^{II}	0.40	0.96	0.57	25
	HS-Fe ^{II}	1.06	2.77	0.37	18
	LS-Fe ^{III}	0.10	3.22	0.50	56
80 K ^{c)}	LS-Fe ^{II}	0.37	1.08	0.37	10
	HS-Fe ^{II} (A)	1.07	2.82	0.53	20
	HS-Fe ^{II} (B)	1.01	1.91	0.53	14
	LS-Fe ^{III}	0.10	3.29	0.45	56

a) gemessen als gefrorene Lösung; b) elektrochemisch oxidierte Probe; c) mit CAN oxidierte Probe. Weitere Messungen zwischen 7 und 420 K befinden sich im Anhang.

3.6 Weitere Untersuchungen am Festkörper

3.6.1 Festkörper UV/vis Spektroskopie

Geht eine Verbindung durch einen SCO in einen anderen Grundzustand über, führt dies häufig zu starken Änderungen der Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich und damit zu einer Farbänderung. $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ hingegen zeigt augenscheinlich keine Farbänderung wenn man eine ausgeheizte Probe im Vakuum über 350 K hinaus erwärmt. Zur genaueren Untersuchung wurden UV/vis Spektren des Festkörpers (als Verreibung mit KBr, Reflexion) temperaturabhängig aufgenommen (Abbildung 3.30).

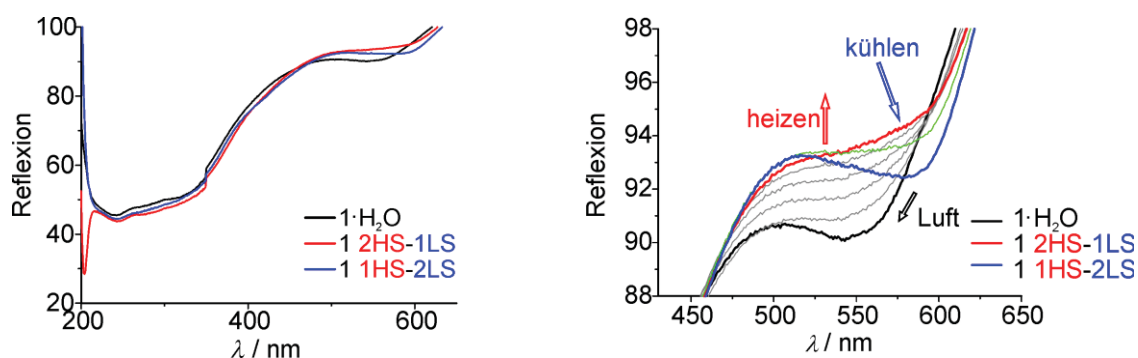


Abbildung 3.30: Festkörper UV/vis Spektren (Reflexion) gemessen von $1(\text{BF}_4)_4$ von 200-800 nm (links) und vergrößerter Ausschnitt von 450-650 nm (rechts) als Verreibung in KBr. Zu sehen sind die Spezies $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (schwarz), 1 im [2HS-1LS] Zustand (rot) und 1 im [1HS-2LS] Zustand (blau). Der starke Sprung bei 350 nm ist auf einen Lampenwechsel im Spektrometer zurückzuführen.

Die an Luft eingesetzte Probe zeigt, analog zu den Messungen in Lösung, neben den sich überlagernden Banden im UV Bereich eine Bande bei ca. 550 nm. Heizt man die Probe auf, wird *in situ* der desolvatisierte Komplex im [2HS-1LS] Zustand erzeugt und die Bande bei 550 nm nimmt deutlich ab, die Banden im UV Bereich zu (rote Kurven). Wird die Probe heruntergekühlt, entsteht der desolvatisierte [1HS-2LS] Komplex und eine neue Bande bei ca. 580 nm entsteht (blaue Kurven). Die Intensitäten der Banden im UV Bereich nehmen ab. Lässt man nun Luft an die abgekühlte Probe, erhält man wieder das Anfangsspektrum. Alle Übergänge sind hierbei reversibel, die Zwischenspektren beim Aufheizen (grau) und Abkühlen (grün) entstehen durch die dem Versuchsaufbau geschuldete Trägheit.

3.6.2 Raman Spektroskopie

Weiterhin wurde versucht, den SCO durch Raman Spektroskopie nachzuweisen. Dazu wurde eine Probe von $1(\text{BF}_4)_4$ in einer *Schlenk*-Küvette ausgeheizt und im Vakuum belassen. Die Probe wurde bei Raumtemperatur mit einem Laser der Wellenlänge 633 nm bestrahlt um das blaue Spektrum in Abbildung 3.31 zu erhalten. Die Probe wurde langsam erwärmt, ein bei 315 K aufgenommenes Spektrum glich dem bei Raumtemperatur. Bei 375 K erhält man das rote Spektrum, welches dem blauen zunächst ähnelt, allerdings verschieben sich eine Reihe von Peaks um einige reziproke Zentimeter zu niedriger Energie. Die Peaks bei 1172 , 1326 und 1486 cm^{-1} verschieben sich um 9 cm^{-1} , am stärksten ist die Verschiebung allerdings bei 1560 cm^{-1} , der Unterschied beträgt hier 14 cm^{-1} . Die beiden schlecht aufgelösten Peaks bei 1365 und 1394 cm^{-1} verschwinden fast vollständig. Kühlt man die Probe nun auf 340 K ab, so erhält man ein Spektrum entsprechend dem HS-Fall (rot), was



die Existenz einer Hysterese unterstreicht. Bei Raumtemperatur erhält man wieder das Ausgangsspektrum.

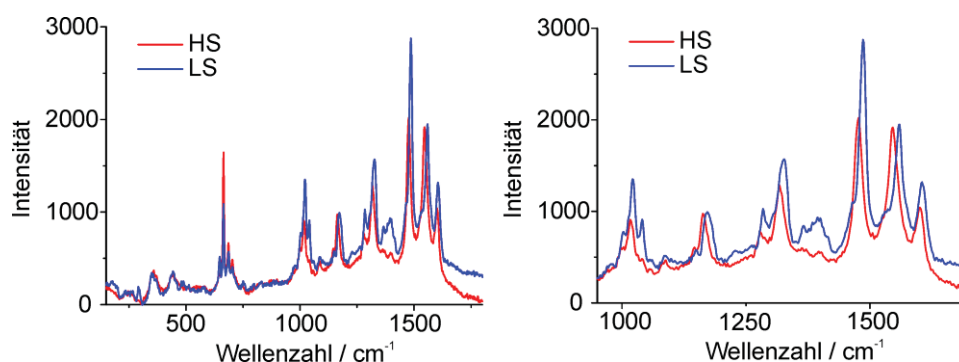


Abbildung 3.31: Links: Raman Spektren von **1** bei Raumtemperatur (blau) und oberhalb der SCO Temperatur (rot). Rechts: Vergrößerung des Bereichs von 950 bis 1700 nm.

Der Übergang eines LS-Fe(II) zu HS-Fe(II) führt zu größeren Fe···N Abständen und damit zu schwächeren Bindungen. Fe-N Bindungen sollten sich also zu niedrigerer Energie verschieben. Die oben aufgeführten Banden oberhalb von 1000 cm⁻¹ können allerdings ligandbasierten Schwingungen zugeordnet werden, auch wenn die Änderungen im Vergleich zu den meisten literaturbekannten Systemen deutlich geringer ausfallen.^[228–230] Die starken Verschiebungen dieser literaturbekannten Systeme sind allerdings nicht zwingend vorhanden, wie z.B. *Kaizaki et al.* zeigen konnten.^[148] Die Fe-N Schwingungen, die gewöhnlich bei etwa 200 bis 400 cm⁻¹ zu finden sind und Verschiebungen von bis zu 100 cm⁻¹ aufweisen können, werden gar nicht beobachtet. Die geringe Ausprägung der Unterschiede zwischen dem HS- und dem LS-Fall lassen sich durch zwei Dinge erklären: zum Einen wechselt nur ein Fe(II) Ion seinen Spinzustand, zum Anderen liegt hier ein durch die Ligandstruktur stark vororganisierter Komplex vor, in dem die strukturellen Änderungen bei einem Übergang von LS-Fe(II) zu HS-Fe(II) weniger stark ausgeprägt sind als die in der Literatur behandelten einkernigen Komplexe.

3.7 Defektgitter mit Methylsubstituent

Da das zuvor gezeigte Defektgitter $[\text{Fe}_3\text{L}^{\text{H}_4}](\text{BF}_4)_4$ (**1**) außergewöhnliche Eigenschaften gezeigt hat, sollte mit dem methylsubstituierten Liganden 4-Methyl-3,5-bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol (HL^{Me} , Abbildung 3.32) ein analoges Defektgitter gebildet und hinsichtlich seiner Eigenschaften untersucht werden. Um den Ligand zu synthetisieren wird zunächst das 1,3-Diketon **VI** wie in Abbildung 3.1 gezeigt dargestellt. Dieses wird nun mit Kalium-bis(trimethylsilyl)amid (KHMDS) als starker Base zur Enolatbildung in Toluol suspendiert und mit Methyljodid selektiv methyliert. Diese Zwischenstufe wird dann wie gewohnt mit Hydrazinhydrat in Ethanol umgesetzt, um den pyrazolhaltigen Liganden HL^{Me} zu erhalten.

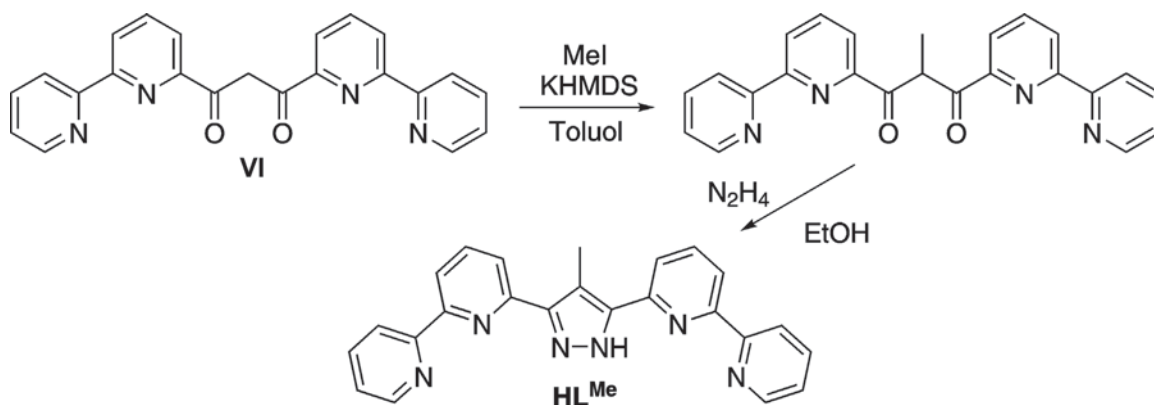


Abbildung 3.32: Schematische Darstellung der Ligandsynthese von HL^{Me} , ausgehend vom 1,3-Diketon **VI**.

Die Komplexsynthese gestaltet sich analog zu **1**: In einer Eintopfsynthese werden die Edukte im stöchiometrischen Verhältnis von Ligand zu Metallsalz zu Base 4:3:2 umgesetzt, wobei sich in einem *self-assembly* Prozess das matrixartige Produkt $[\text{Fe}_3(\text{HL}^{\text{Me}})_2(\text{L}^{\text{Me}})_2](\text{BF}_4)_4$ (**2**(BF_4)₄) bildet, bei dem drei Koordinationstaschen mit Fe(II) Ionen besetzt sind und die vierte Tasche durch zwei protonierte Liganden geschützt bleibt. Eine fast quantitative Kristallisation wurde durch direktes Überschichten der Reaktionsmischung mit Diethylether erreicht.

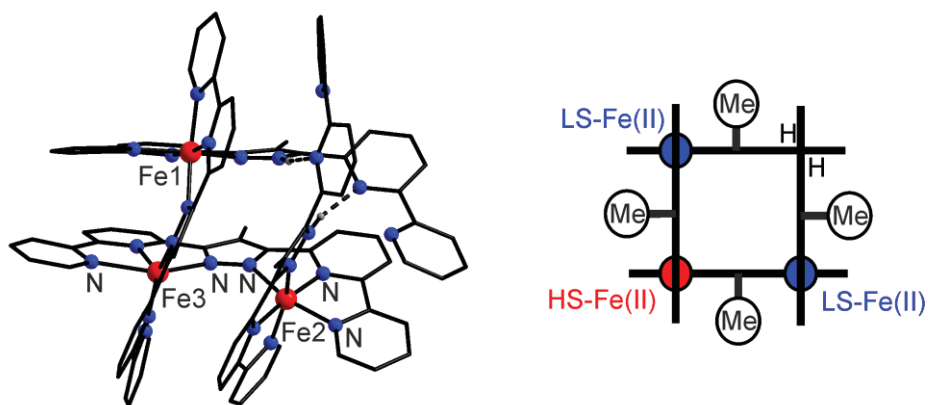


Abbildung 3.33: Links: Molekülstruktur des Komplexkations 2^{4+} bei 133 K. Gegenionen, Lösungsmittelmoleküle und die meisten Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Rechts: Schematische Darstellung von 2^{4+} .

Die in Abbildung 3.33 gezeigte Molekülstruktur des Komplexkations 2^{4+} weist wie erwartet eine matrixartige $[2 \times 2]$ Anordnung der Liganden auf, wobei jeweils zwei zueinander senkrechte Liganden eine Koordinationstasche mit $\{N_6\}$ Umgebung bilden. Drei dieser Taschen sind mit Fe(II) Ionen besetzt, die dritte wird durch zwei protonierte Liganden geschützt, wobei die Protonen Wasserstoffbrückenbindungen zu den Pyridinstickstoffatomen des gegenüberliegenden Liganden ausbilden. Die mittleren Bindungslängen $d(\text{Fe-N})$ der kristallographisch unterschiedlichen Fe(II) Ionen betragen 1.96 (Fe1-N und Fe2-N) und 2.21 Å (Fe3-N). Wie zuvor wurde die Abweichung der Koordinationsgeometrien vom idealen Oktaeder bzw. dem idealen trigonalen Prisma mittels *continuous symmetry measures* (CSM) erfasst^[223–225], wodurch man die Werte $S(\text{O}_h)$ und $S(\text{tp})$ erhält. Die erhaltenen Werte sind $S(\text{O}_h) = 2.24$ für Fe1, 2.19 für Fe2 und 7.26 für Fe3, sowie $S(\text{tp}) = 11.7$ für Fe1, 11.8 für Fe2 und 6.11 für Fe3. Aufgrund der Bindungslängen und der Verzerrungen der Koordinationspolyeder lässt sich bei tiefen Temperaturen (133 K) der zu $1(\text{BF}_4)_4$ analoge Spinzustand [LS-HS-LS] zuordnen.

Tabelle 3.4: Mittlere Fe-N Bindungslängen, mittlerer Fe...Fe Abstand, Spinzustand und Abweichung vom idealen Oktaeder nach CSM von $2(\text{BF}_4)_4$.

	$d / \text{Å}$	HS/LS	$S(\text{O}_h)$
Fe1-N	1.96	LS	2.24
Fe2-N	1.96	LS	2.19
Fe3-N	2.21	HS	7.26
Fe...Fe	4.51		

Um die Verzerrung des Defektgitters gegenüber einem idealen Gitter mit planaren, parallelen Liganden zu erfassen, wurden die Torsionswinkel zwischen den Ebenen durch die terminalen Pyridine zu den Ebenen durch die Pyrazolate bestimmt (graue Werte in Abbildung 3.34). Auffällig ist eine insgesamt stärkere Verdrillung der Liganden als in der Verbindung **1**(BF₄)₄. Während dort die Liganden an der unbesetzten Tasche und am HS-Fe(II) stark, an den beiden LS-Fe(II) wenig verdrillt waren, sind die Liganden bei dieser Verbindung am HS-Fe(II) am wenigsten, an der unbesetzten Tasche sehr stark verdrillt. Die Fe···N, Fe···Fe Abstände und der Fe-Fe-Fe Winkel sind vergleichbar mit denen von **1**(BF₄)₄.

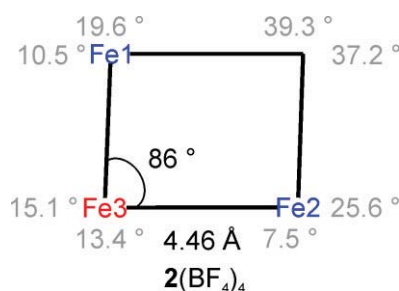


Abbildung 3.34: Fe···Fe Abstände (schwarz), Fe-Fe-Fe Winkel (schwarz), und Torsionswinkel der Ebenen des terminalen Pyridins zum Pyrazol (grau) von **2**(BF₄)₄.

3.7.1 Untersuchungen in Lösung

Massenspektrometrie

Ein mittels positiver Elektrosprayionisation aufgenommenes Massenspektrum einer Lösung von einkristallinem **2**(BF₄)₄ in Acetonitril weist sechs Peaks auf. Neben dem Molpeak des Komplexkations **2**⁴⁺ bei $m/z = 431.8$ lassen sich noch die Fragmente [Fe₂(HL^{Me})(L^{Me})₃]³⁺ (bei $m/z = 297.0$), [Fe(HL^{Me})₂]²⁺ (bei $m/z = 418.1$), [Fe₃(HL^{Me})(L^{Me})₃]³⁺ (bei $m/z = 575.4$) und [Fe(HL^{Me})(L^{Me})₂]²⁺ (bei $m/z = 835.3$) sowie die auf Verunreinigungen im Gerät zurückzuführende Verbindung [Fe₃Cu(L^{Me})₄]⁴⁺ (bei $m/z = 447.0$) zuordnen. Das Verhältnis von Molpeak zu Fragmentpeaks ist beinahe konzentrationsunabhängig. Es wird daher vermutet, dass in Lösung das Defektgitter intakt vorliegt und die Fragmentpeaks erst während der Messung im Massenspektrometer entstehen. Dies konnte anhand einer MS-MS Messung bestätigt werden, bei der ein bestimmter Peak isoliert und gemessen werden kann. Isoliert man den Molpeak und misst diesen, so erhält man ebenfalls ein Fragmentverhältnis ähnlich dem aus der Ursprungsmessung. Aufgrund dieser Messungen kann davon ausgegangen werden, dass das Defektgitter in Lösung stabil ist und nur wenig mit Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen wechselwirkt.

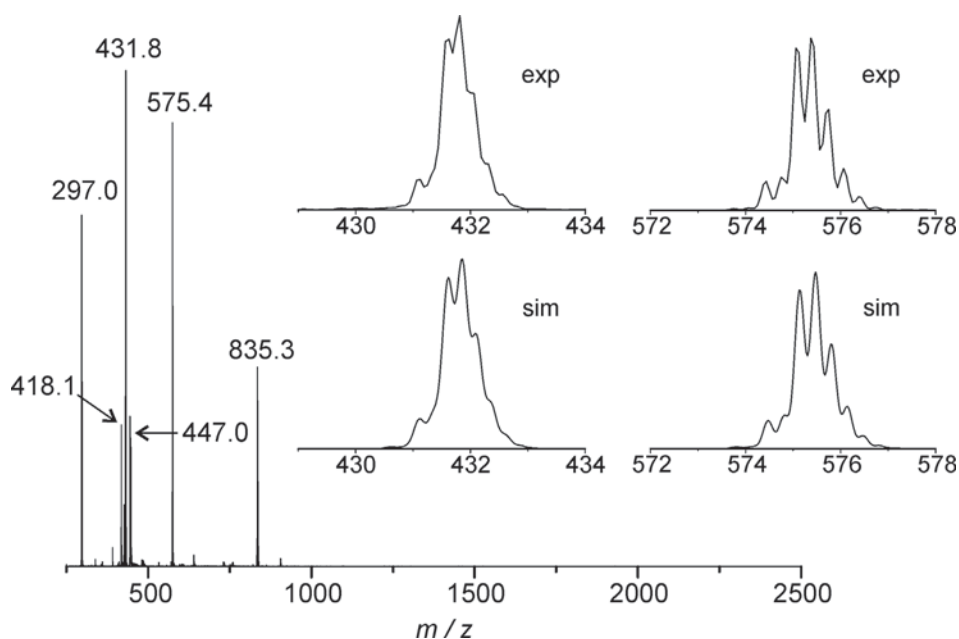


Abbildung 3.35: ESI MS (MeCN, m/z) von $2(\text{BF}_4)_4$: $[\text{Fe}_2(\text{HL}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Me}})]^{3+}$ 297.0 (70%), $[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{Me}})_2]^{2+}$ 418.1 (30%), 2^{4+} 431.8 (100%), $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{L}^{\text{Me}})_4]^{4+}$ 433.1 (30%), $[2\text{-H}]^{3+}$ 575.4 (90%), $[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Me}})]^{1+}$ 835.3 (40%). Inset: Vergleich experimenteller mit simulierten Daten der Hauptpeaks.

Elektrochemie

Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von $2(\text{BF}_4)_4$ erfolgte an einer Lösung des Komplexes in Acetonitril mit 0.1M NBu_4PF_6 als Leitsalz. Zu erkennen sind drei Oxidationsprozesse, von denen sich die ersten beiden zu einem Peak mit Schulter überlagern (Abbildung 3.36, links). Die Redoxpotentiale betragen $E_{1/2} = 300$ mV für den ersten Peak und 679 mV für den zweiten. Aufgrund der Überlagerung zweier Einelektronenprozesse ist die Peakseparation des ersten Peaks mit $\Delta E_p = 184$ mV deutlich höher als bei dem zweiten mit $\Delta E_p = 100$ mV. Dass es sich bei dem ersten Peak insgesamt um einen Zweielektronenprozess handelt, wird durch eine *square wave voltammetry* Messung unterstützt, bei der die Fläche der ersten sich überlagernden Peaks ca. zweimal so groß ist wie die des letzten Peaks (Abbildung 3.37).

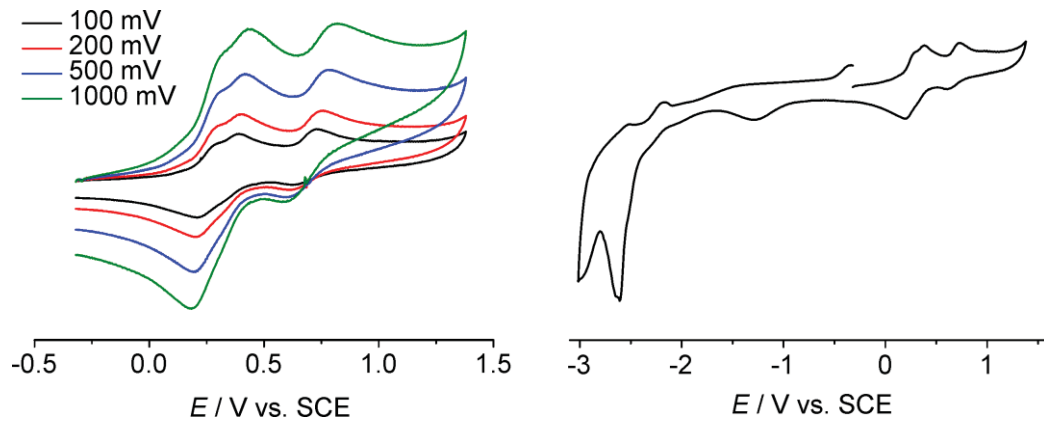


Abbildung 3.36: Links: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $2(\text{BF}_4)_4$ in Acetonitril mit $0.1 \text{ M NH}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz von ca. -0.5 bis 1.5 V gegen SCE. Rechts: Gesamtes Spektrum von ca. -3 bis 1.5 V gegen SCE.

Ausgehend von der Annahme, dass die Festkörperstruktur in Lösung grundsätzlich erhalten bleibt (unterstützt durch massenspektrometrische Untersuchungen), kann man davon ausgehen, dass zunächst die beiden äußeren LS-Fe(II) Ionen bei fast identischem Potential oxidiert werden, da diese eine sehr ähnliche Umgebung aufweisen. Im letzten Schritt wird dann das verbliebende HS-Fe(II) oxidiert, dessen Potential nun aufgrund der beiden bereits oxidierten Nachbarn deutlich höher liegt.

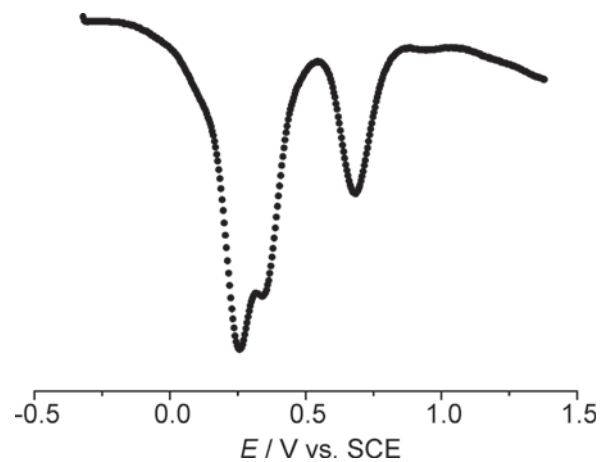


Abbildung 3.37: Square wave voltammetry von $2(\text{BF}_4)_4$.



Im Gegensatz zu $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ können bei dieser Verbindung keinerlei (quasi-) reversible Reduktionsprozesse beobachtet werden. Insgesamt sind die Oxidationspotentiale von $\mathbf{2}(\text{BF}_4)_4$ gegenüber denen von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$ um ca. 350 mV zu niedrigeren Werten verschoben. Dies kann leicht durch den +I-Effekt des Methylsubstituenten erklärt werden.

Tabelle 3.5: Elektrochemische Parameter (gegen SCE) der Oxidationsprozesse von $\mathbf{2}(\text{BF}_4)_4$. Der Potentialabstand zwischen zwei Prozessen wird mit ΔE gekennzeichnet.

Ox#	$E_{1/2}$ / mV	ΔE_p / mV	ΔE / mV	Spezies
1+2 ^{a)}	300	184		$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{HL}^{\text{Me}})_2 \text{L}^{\text{Me}_2}]^{6+}$
3	679	100	379	$[\text{Fe}^{\text{III}}_3(\text{HL}^{\text{Me}})_2 \text{L}^{\text{Me}_2}]^{7+}$

a) Diese Werte berücksichtigen nicht, dass es sich hierbei um zwei sich überlappende Wellen handelt.

Im Vergleich der Oxidationsprozesse mit den vollständigen Gitterkomplexen $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}_4}](\text{BF}_4)_4$ ^[42] und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}_4}](\text{BF}_4)_4$ ^[231] (Tabelle 3.6) fällt auf, dass die Potentiale für $\mathbf{2}(\text{BF}_4)_4$ besonders niedrig sind. Besonders die dritte Oxidation ist um ca. 500 mV gegenüber $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}_4}](\text{BF}_4)_4$ und fast 600 mV gegenüber $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}_4}](\text{BF}_4)_4$ verschoben.

Tabelle 3.6: Vergleich der elektrochemischen Parameter (gegen SCE) der Oxidationsprozesse von $\mathbf{1}(\text{BF}_4)_4$, $\mathbf{2}(\text{BF}_4)_4$, $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}_4}](\text{BF}_4)_4$ ^[42] und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}_4}](\text{BF}_4)_4$ ^[231]

Verbindung		1.Oxidation	2.Oxidation	3.Oxidation	4.Oxidation
$[\text{Fe}_3\text{L}^{\text{H}_4}]^{4+}$	$E_{1/2}$ / mV		688 ^{a)}	1111	
	ΔE_p / mV		220 ^{a)}	126	
$[\text{Fe}_3\text{L}^{\text{Me}_4}]^{4+}$	$E_{1/2}$ / mV		300 ^{a)}	679	
	ΔE_p / mV		184 ^{a)}	100	
$[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}_4}]^{4+}$	$E_{1/2}$ / mV	642	783	1257	1438
	ΔE_p / mV	67	73	85	80
$[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}_4}]^{4+ \text{ b)}$	$E_{1/2}$ / mV	518	674	1177	1401
	ΔE_p / mV	102	108	135	138

a) Diese Werte berücksichtigen nicht, dass es sich hierbei um zwei sich überlappende Wellen handelt. b) Bei 1000 mV/s.

UV/vis Spektroskopie

In Abbildung 3.38 sind die UV/vis Spektren von $2(\text{BF}_4)_4$ in Acetonitril bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 200 und 800 nm gezeigt. Um UV-Bereich befinden sich drei intensive Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 238$ ($\epsilon_{\text{M}}/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 99300$), 266 (76500) und 325 (54900) nm, die vermutlich ligandbasierten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen zugeordnet werden können. Im sichtbaren Bereich gibt es zusätzlich eine Bande bei 559 (5620) nm mit einer Schulter bei 642 (2660) nm, die vermutlich MLCT Übergängen zugeordnet werden können.

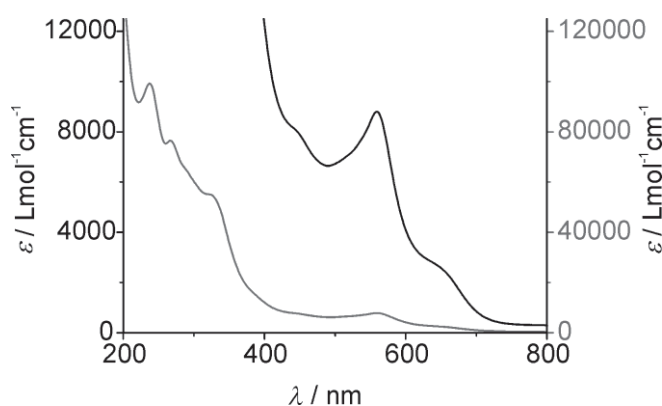


Abbildung 3.38: UV/vis Spektren von $2(\text{BF}_4)_4$ bei verschiedenen Konzentrationen.

Mößbauer Spektroskopie in Lösung

Zur Untersuchung des Spinzustands in Lösung wurde eine gefrorene Lösung von $2(\text{BF}_4)_4$ in Acetonitril bei 80 K gemessen. Zu sehen sind zwei Dubletts, eines mit einer Isomerieverschiebung von $\delta = 0.34 \text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung $\Delta E_{\text{Q}} = 0.95 \text{ mms}^{-1}$ (blaues Unterspektrum in Abbildung 3.39), das andere mit $\delta = 1.10 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 2.43 \text{ mms}^{-1}$ (rotes Unterspektrum in Abbildung 3.39). Erstgenanntes Dublett kann LS-Fe(II) zugeordnet werden, das zweite HS-Fe(II). Die Signale liegen in einem LS:HS Verhältnis von 2:1 vor. Massenspektrometrische Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass das Molekül in Lösung intakt bleibt. Da außerdem das Mößbauerspektrum in Lösung dem im Festkörper stark ähnelt (Abbildung 3.40, rechts), kann davon ausgegangen werden, dass der Spinzustand in Lösung dem im Festkörper gleicht.

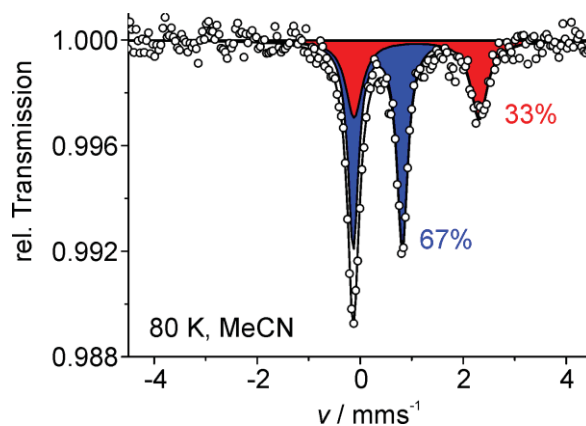


Abbildung 3.39: Mößbauerspektrum von $2(\text{BF}_4)_4$ gemessen als gefrorene Lösung in Acetonitril bei 80 K.

3.7.2 Magnetische Untersuchungen und Mößbauer Spektroskopie

Die magnetischen Eigenschaften von Verbindung $2(\text{BF}_4)_4$ wurden an einkristallinem Material unter Mutterlauge (abgeschmolzen in einem NMR-Röhrchen) sowie in einem offenen Probenhalter ohne Mutterlauge in einem SQUID Magnetometer gemessen (Abbildung 3.40, links). Beide Messungen zeigen einen Abfall von χ_{MT} unterhalb von 30 K auf fast 0, was vermutlich auf Nullfeldaufspaltung zurückzuführen ist. Die mit Mutterlauge abgeschmolzene Probe zeigt einen graduellen SCO vom [1HS-2LS] zum [2HS-1LS], wobei χ_{MT} von $3.31 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 100 K auf $5.78 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ am Ende des Messbereichs bei 400 K ansteigt (offene Kreise in Abbildung 3.40, links). Ob der SCO nach Erreichen des [2HS-1LS] Zustands beendet ist, oder bis zum [3HS] Zustand weitergeht konnte nicht ermittelt werden, da keine höheren Temperaturen erreicht werden können. Die Probe ohne Mutterlauge liegt über den Temperaturbereich von 30 bis 300 K im [2HS-1LS] Zustand vor ($\chi_{MT} = 3.51 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 150 K), danach erkennt man einen graduellen Anstieg von χ_{MT} auf $4.02 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 400 K (geschlossene Dreiecke in Abbildung 3.40, links).

Eine Mößbauermessung bei 80 K weist zwei Dubletts auf, eines mit $\delta = 0.35 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 0.94 \text{ mms}^{-1}$ für LS-Fe(II) (blaues Unterspektrum in Abbildung 3.40, rechts), das andere mit $\delta = 1.06 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.65 \text{ mms}^{-1}$ für HS-Fe(II) (rotes Unterspektrum in Abbildung 3.40, rechts).

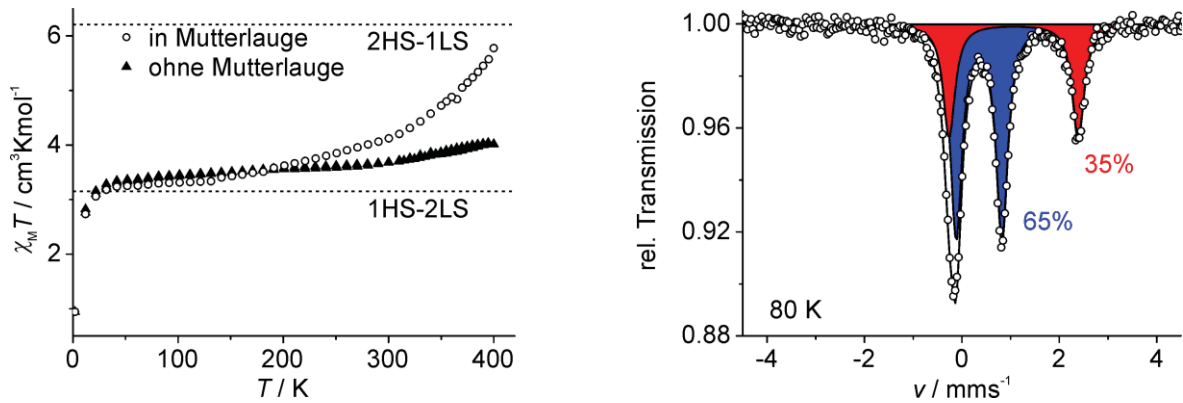


Abbildung 3.40: Links: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von $2(\text{BF}_4)_4$ von 2 bis 400 K von Einkristallen in Mutterlauge (offene Kreise) und ohne Mutterlauge (geschlossene Dreiecke). Rechts: Mößbauerspektrum von einkristallinem Material von $2(\text{BF}_4)_4$ bei 80 K.

3.8 Fazit

Mit dem matrixartigen Defektgitter $1(\text{BF}_4)_4$ wurde eine neue Klasse oligonuclearer Komplexe synthetisiert. Die Verbindung verfügt über einzigartige magnetische Eigenschaften. Sie weist einen vollständigen, scharfen und hysteretischen SCO auf, der mit bis zu 54 K die breiteste bekannte Hysterese für oligonucleare Komplexe zeigt. Befindet sich Lösungsmittel im Kristallgitter, so lässt sich dieser SCO inhibieren, was ihn als potentiellen Sensor für Lösungsmittel interessant macht. Je eher das Lösungsmittel fähig ist Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, desto stärker wird der SCO inhibiert. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass einkristallines Material benötigt wird, um einen SCO zu erhalten, andererseits aber die Breite der Hysterese mit abnehmender Kristallgröße zunimmt. Durch ausgedehnte Mößbauer Studien konnte gezeigt werden, dass eines der äußeren LS-Fe(II) Ionen in den HS Zustand schaltet und nicht etwa alle drei Fe(II) Ionen ihren Spinzustand ändern. Durch Spektroelektrochemie und Mößbauer Studien von elektrochemisch und chemisch oxidierten Verbindungen konnten erste Einblicke in die zweifach oxidierte Spezies erhalten werden. Eine abschließende Aufklärung über die Verhältnisse in der oxidierten Verbindung bleibt jedoch aufgrund ihrer Instabilität aus.

Weiterhin wurde das Defektgitter $2(\text{BF}_4)_4$ synthetisiert und charakterisiert. Dieses weist allerdings keine interessanten magnetischen Eigenschaften auf.



4 [2×2]-Gitterkomplexe

Ziel dieses Teils der Arbeit war es, den bereits bekannten Liganden HL^{H} zu funktionalisieren. Längerfristig sollte er in einer Art und Weise modifiziert werden, dass intramolekulare Oxidationen durch daran gekoppelte Lichtsammelkomplexe durchgeführt werden können (siehe Kap. 5). Der schwierigste Schritt hierbei war die Modifizierung des chemisch sehr stabilen Liganden HL^{H} , der trotz intensiver Forschung zuvor lediglich zu HL^{Me} funktionalisiert werden konnte, bei dem das Pyrazol eine Methylgruppe in 4-Position trägt.^[105,231] Dies geschah entweder durch Einführung der Methylgruppe unter Verwendung von Ethylmagnesiumbromid statt Methylmagnesiumbromid in der Kondensation zum 1,3-Diketon oder eine Stufe später durch Reaktion des unsubstituierten 1,3-Diketons **VI** mit Methyljodid (vergleiche Abbildung 3.1 bzw. Abbildung 3.32). Der Versuch das 1,3-Diketon **VI** über eine Enolreaktion zu funktionalisieren war nicht erfolgreich. Da auch Folgereaktionen an der aliphatischen Methylgruppe nicht durchgeführt werden konnten, sollte der Ligand HL^{H} direkt funktionalisiert oder eine funktionelle Gruppe bereits an den 2,2'-Bipyridin Bausteinen eingeführt werden. Um bei den Zielkomplexen Isomere zu vermeiden, sollte der funktionalisierte (deprotonierte) Ligand eine C_2 Symmetrie aufweisen. Dies kann entweder geschehen indem man die Bipyridineinheiten vor der Kondensation an jeweils an derselben Position funktionalisiert, oder durch Funktionalisierung des Liganden HL^{H} an 4-Position des Pyrazols (Abbildung 4.1).

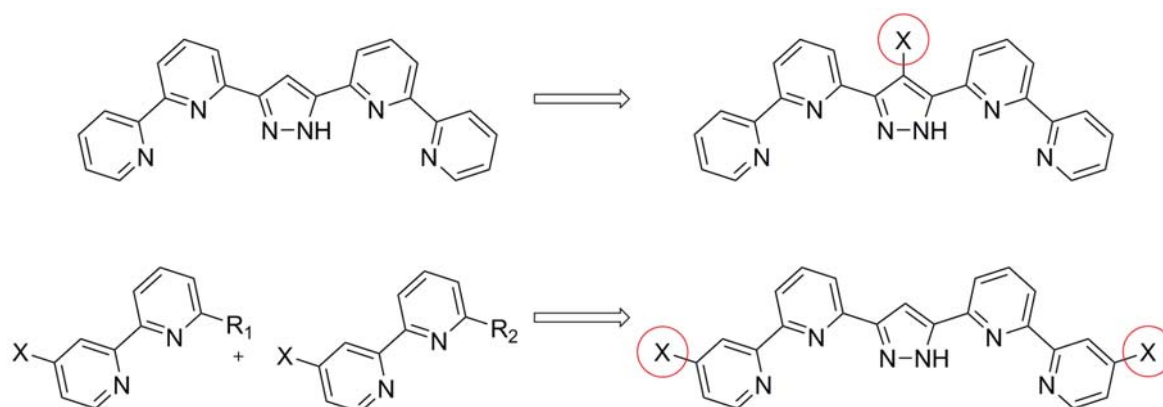


Abbildung 4.1: Mögliche Syntheserouten zu C_2 symmetrischen substituierten Liganden durch Funktionalisierung des Ligand-Grundkörpers (oben) oder durch Funktionalisierung der Ligandbausteine vor der Kondensation (unten).



Die Synthese des einfach substituierten Liganden ist hierbei bevorzugt, da bei dem zweifach substituierten sowohl bei der Synthese als auch den Folgereaktionen stets die Gefahr der unvollständigen Funktionalisierung besteht.

4.1 Bromsubstituierte [2×2] Gitter mit Fe(II)

Die zunächst erdachte Syntheseroute sah die Einführung einer Bromfunktion in 4-Position des Pyrazols vor, da diese chemisch robust ist, die Anforderungen an die Symmetrie erfüllt sind und eine Vielzahl von Kreuzkupplungsreaktionen zur weiteren Funktionalisierung zur Verfügung stehen.

4.1.1 Ligand- und Komplexsynthese

Zur Herstellung von HL^{Br} wurde der in Kap. 3.1 dargestellte Ligand HL^{H} in einem zwei-Phasen System aus Dichlormethan und 10%iger Natriumcarbonatlösung gelöst und unter Eiskühlung und starkem Rühren mit vier Äquivalenten elementarem Brom versetzt (Abbildung 4.2). Das Produkt fällt dabei sofort als hellgelber Feststoff aus und das überschüssige Brom wird langsam durch das Natriumcarbonat gequenchet. Sämtliche schonenderen Methoden der Bromierung waren nicht erfolgreich. Die Tatsache, dass die direkte Umsetzung mit Brom schnell, fast quantitativ und vollkommen selektiv an der 4-Position des Pyrazols verläuft, macht eine alternative Reaktionsroute überflüssig.

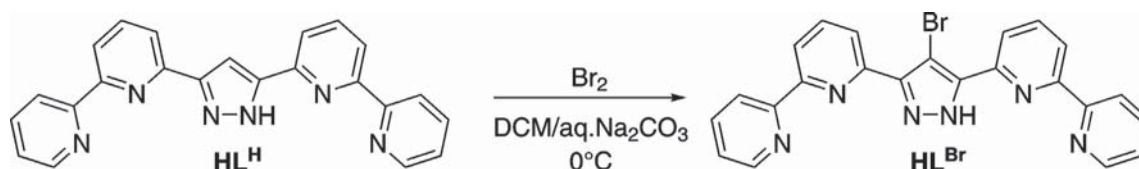


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Synthese von HL^{Br} .

Zur Synthese der Gitterkomplexe wird der Ligand HL^{Br} mit Natrium*tert*butanolat vorgelegt und in absolutem Methanol gerührt. Während der Ligand selber in Methanol nur schwer löslich ist geht die deprotonierte Form innerhalb weniger Minuten in Lösung. Diese wird dann zu dem in Methanol gelöstem $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Das gebildete Gitter $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{Br}}_4](\text{ClO}_4)_4$ (**3**(ClO_4)₄) fällt dabei zügig aus, und kann durch Filtration einfach von den Edukten getrennt werden (siehe Abbildung 4.3). Analog kann mit $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ verfahren werden um die Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{Br}}_4](\text{ClO}_4)_4$ (**5**(ClO_4)₄) und $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{Br}}_4](\text{ClO}_4)_4$ (**6**(ClO_4)₄) zu erhalten, die in Kapitel 4.4 detaillierter beschrieben werden. Wie in Kapitel 4.1.3 noch genauer erläutert wird, hängen die Eigenschaften des [2×2] Gitters wesentlich von den vorliegenden Gegenionen ab, daher wurden Eisen-

Komplexe mit verschiedenen Gegenionen hergestellt. Der Komplex $3(\text{BF}_4)_4$ kann nach obiger Vorschrift mit $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ statt $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden. Für die Komplexe $3(\text{PF}_6)_4$ und 3Br_4 versagt diese Versuchsvorschrift jedoch, sodass diese durch Umsalzen von $3(\text{ClO}_4)_4$ hergestellt werden müssen (siehe Abbildung 4.3).

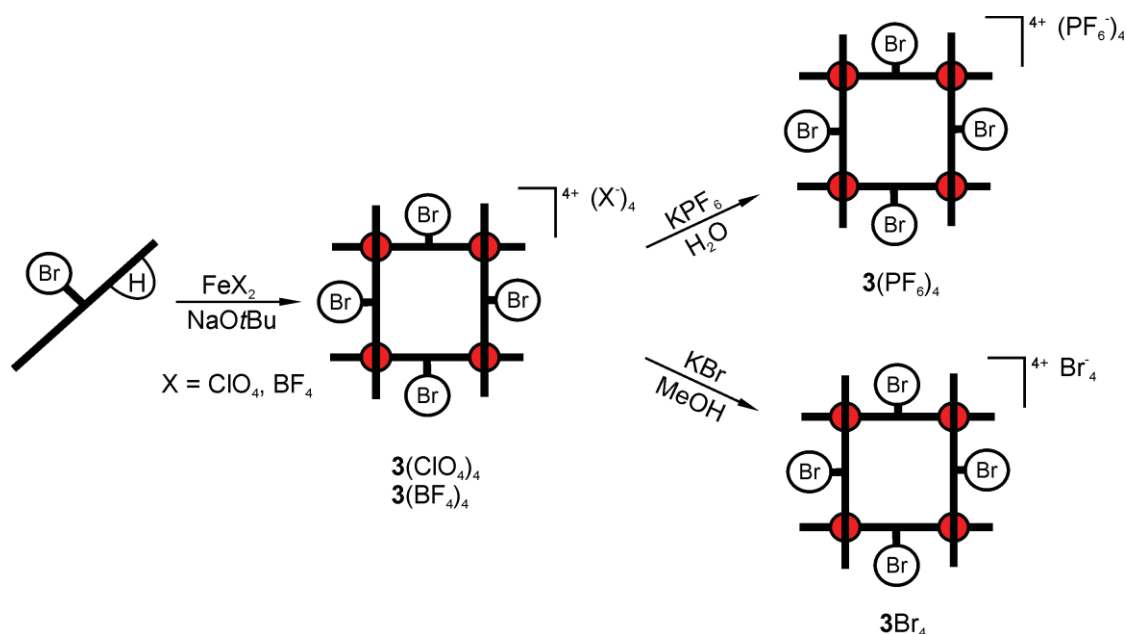


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Komplexsynthesen mit dem Liganden HL^{Br} .

Wird eine Lösung von $3(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit einer wässrigen Lösung von KPF_6 versetzt fällt $3(\text{PF}_6)_4$ aus und kann durch Filtration gewonnen werden. Um Komplexe mit gemischten Gegenionen auszuschließen, wurde dieses Rohprodukt erneut in Acetonitril aufgenommen und mit wässriger KPF_6 Lösung gefällt. Um 3Br_4 zu erhalten wird der in Methanol unlösliche Komplex $3(\text{ClO}_4)_4$ mit einer gesättigten methanolischen Lösung von KBr versetzt. Nach Gegenionenaustausch ist der Komplex gut in Methanol löslich, kann dann eingengt und von einem Großteil der Salze KBr und KClO_4 durch Filtration abgetrennt werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels kann 3Br_4 mit Acetonitril extrahiert werden, wobei letzte Salzreste zurückbleiben. Auch hier wird der gesamte Vorgang wiederholt um Gemische von Gegenionen zu vermeiden.

Die Molekülstruktur von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ ist in Abbildung 4.4 (ohne Gegenionen und Lösungsmittel) gezeigt. Da die Festkörperstruktur abhängig vom cokrystallisierten Lösungsmittel und dem Gegenion unterschiedlich aussieht, soll hier nur kurz auf die allgemeine Struktur eingegangen werden, bevor im Kapitel 4.1.4 eine genauere Struktur Betrachtung stattfindet. Die Liganden bilden die erwartete $[2 \times 2]$ Matrix, mit jeweils zwei parallelen Liganden, die senkrecht zu dem anderen Paar stehen. In den dadurch



gebildeten $\{N_6\}$ Taschen befinden sich Fe(II) Ionen in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung.

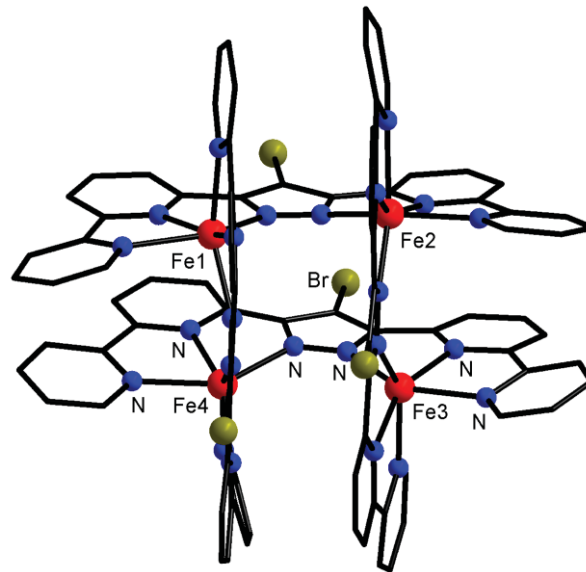


Abbildung 4.4: Molekülstruktur von $3(PF_6)_4 \times MTBE$. Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Nomenklatur und Probenvorbereitung

Wie in Kap. 4.1.3 gezeigt wird, hängen die Eigenschaften von 3^{4+} neben den Gegenionen wesentlich vom kokristallisiertem Lösungsmittel ab. Sämtliche Komplexe wurden durch Diffusion eines Lösungsmittels ‚Lsm‘ in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid kristallisiert. Die Benennung $3(X)_4 \times \text{Lsm}$ spiegelt hierbei nicht die kokristallisierten Lösungsmittel wieder, sondern lediglich das zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel. Sollte die Festkörperstruktur keine Rolle spielen, wie es bei Untersuchungen in Lösung und an nicht kristallinen Proben der Fall ist, so ist das Lösungsmittel nicht angegeben. Um die Zusammensetzung der Kristalle während der Festkörperuntersuchungen zu erhalten, wurden die Kristalle aus der Mutterlauge direkt in schwerflüchtiges und hydrophobes Öl überführt. Für Mößbauer Messungen wurde hierfür handelsübliches Motoröl, für SQUID-Messungen polyfluorierter Polyether (PFPE Öl) verwendet. Die Messung am SQUID Magnetometer erfordert hier besonderes Fingerspitzengefühl. Um die Masse der Probe zu bestimmen wurden die Kristalle schnell abgetrocknet und in das PFPE Öl überführt. Geschieht dies zu schnell, so wird unverdampftes anhaftendes Lösungsmittel mitgewogen, ist man zu langsam verliert die Probe Lösungsmittel aus dem Kristallgitter, was ihre Eigenschaften verändert. Beides führt zu Messfehlern, die erhaltenen Spektren müssen also vorsichtig interpretiert

werden. Die gute Übereinstimmung mit den anderen Methoden, Mößbauer und Röntgenstrukturanalyse, zeigt aber dass diese Form der Probenvorbereitung grundsätzlich geeignet ist um den Zustand des intakten Festkörpers wiederzugeben. Auf eine Anpassung der Rohdaten wurde verzichtet, stattdessen wurden die Abweichungen als unvermeidbar hingenommen. Während bei der Synthese der Komplexe strikt inerte Bedingungen herrschen müssen, sind die Zielmoleküle auch an Luft unbegrenzt stabil, die Einkristalle verlieren aber Lösungsmittel. Alle Kristallansätze und Messungen, sowohl in Lösung als auch am Festkörper, wurden daher unter Umgebungsbedingungen durchgeführt. Bei den Festkörpermessungen an intakten Kristallen musste lediglich darauf geachtet werden, dass diese jederzeit von Lösungsmittel oder hydrophobem Öl umgeben sind.

4.1.2 Untersuchungen in Lösung

Alle Untersuchungen in Lösung außer der Mößbauer Spektroskopie wurden an einkristallinem Material von $3(\text{ClO}_4)_4$ gelöst in Acetonitril durchgeführt. Für die Mößbauer Messung in gefrorener Lösung wurde einkristallines Material von $3(\text{PF}_6)_4$ verwendet.

Massenspektrometrie

In Abbildung 4.5 ist das Massenspektrum von $3(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril gezeigt, welches mittels positiver Elektrosprayionisation aufgenommen wurde. Zu sehen ist einzig der Molpeak des Komplexkations 3^{4+} bei $m/z = 510.0$. Dies spricht dafür, dass der Komplex auch in Lösung außerordentlich stabil ist und nur wenig mit den Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen wechselwirkt. Wird die Konzentration allerdings weiter verringert, erscheint ein Peak bei $m/z = 964.0$ welcher dem *corner*-Komplexkation $[\text{FeL}^{\text{Br}_2}]^+$ zugeordnet werden kann und der mit zunehmender Verdünnung an relativer Intensität zunimmt. Daraus lässt sich schließen, dass erst unterhalb von Konzentrationen von ca. 10^{-8} mol/l ein signifikanter Anteil des Komplexes zum *corner*-Komplex und freiem Fe(II) dissoziiert.

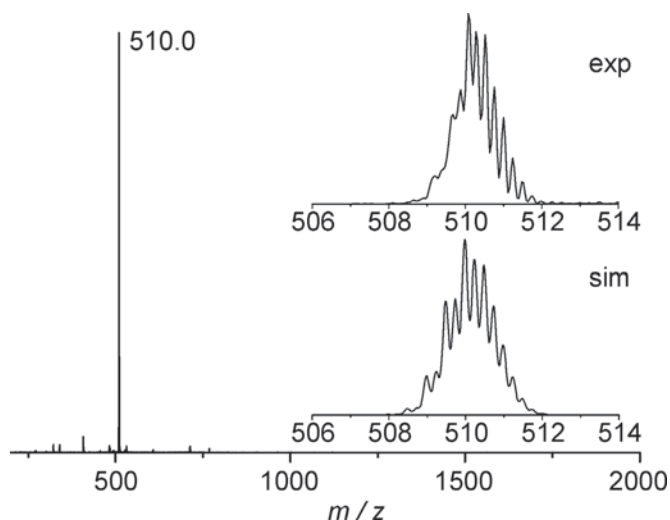


Abbildung 4.5: ESI MS (MeCN, m/z) von $3(\text{ClO}_4)_4$: 3^{4+} 510.0 (100%). Inset: Vergleich experimenteller mit simulierten Daten des Hauptpeaks.

Elektrochemie

Die elektrochemischen Eigenschaften von $3(\text{ClO}_4)_4$ wurden mittels Cyclovoltammetrie in Acetonitril untersucht (Abbildung 4.6). In der Reduktion lassen sich zunächst wie erwartet vier Prozesse im Bereich von -1.0 bis -1.7 V gegen SCE beobachten, die der schrittweisen Reduktion der vier Liganden entsprechen (Abbildung 4.6, links). Diese sind nicht reversibel. Ähnlich wie beim dreikernigen Komplex $1(\text{BF}_4)_4$ gibt es allerdings einen intensiven irreversiblen Peak bei -1.3 V gegen SCE, der einem *Silber-* oder *Kupferstripping* Peak ähnelt und dessen Herkunft nicht geklärt werden konnte. Im positiven Bereich sind zunächst zwei reversible und mäßig separierte Oxidationsprozesse bei 816 mV und 983 mV gegen SCE zu sehen (Abbildung 4.6, rechts).

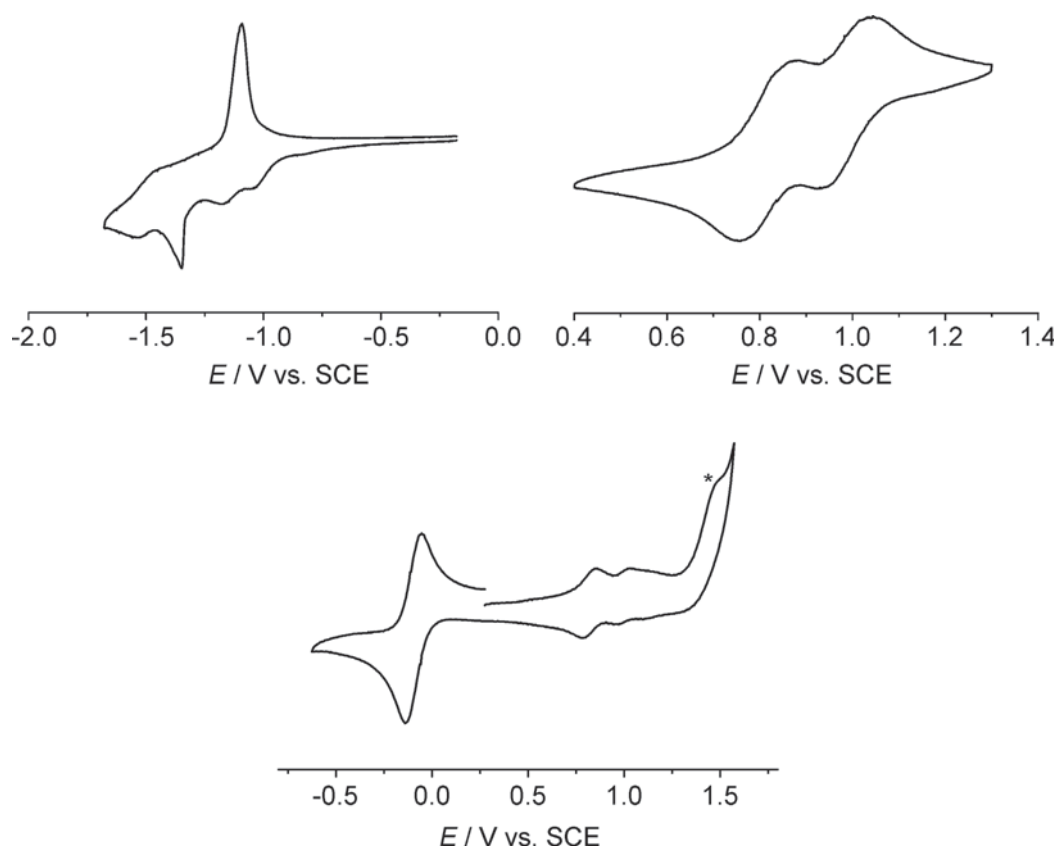


Abbildung 4.6: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $3(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1 M NH_4PF_6 als Leitsalz bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Links: Vergrößerung der Reduktionsprozesse. Rechts: Vergrößerung der ersten beiden Oxidationsprozesse. Unten: Sämtliche beobachteten Oxidationsprozesse mit Decamethylferrocen als internem Standard, die Schulter, die dem dritten Oxidationsprozess zugeordnet wird ist mit einem Stern gekennzeichnet.

Detailreiche Untersuchungen an den Verbindungen $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}}_4]^{4+}$ und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4]^{4+}$ haben gezeigt, dass dort zunächst zwei gegenüberliegende Fe(II) Zentren mit ähnlichem Potential (Peakseparation ca. 150 mV) oxidiert werden. Das dritte Fe(II) Ion hat nun schon zwei oxidierte Nachbarn, weshalb ein deutlich höheres Potential (Peakabstand je ca. 450 mV) benötigt wird. Das vierte Metallion hat wiederum ein sehr ähnliches Potential, da es eine ähnliche Umgebung aufweist wie das dritte Metallion bei der Oxidation.^[42,231] Dieser Mechanismus wird auch hier angenommen. Zu sehen sind nur die ersten beiden Oxidationsschritte. Der dritte und vierte Schritt überlagern sich mit der bereits einsetzenden Oxidation der Liganden, wobei der dritte Oxidationsschritt dabei noch als Schulter zu erkennen ist (* in Abbildung 4.6, unten). Dass die Potentiale gegenüber $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}}_4]^{4+}$ und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4]^{4+}$ um 200 mV bzw. 300 mV anodisch verschoben sind, ist nicht überraschend, da der Bromosubstituent einen $-I$ Effekt auf den Komplex ausübt.



Um auszuschließen, dass die ersten beiden Oxidationsprozesse zu dem Peak bei 816 mV und die letzten beiden Oxidationsprozesse zu dem Peak bei 983 mV gegen SCE zusammenfallen, wurde zusätzlich eine potentiostatische Coulometrie durchgeführt (Abbildung 4.7). Die übertragene Gesamtladung bei einer Spannung von 1.3 V gegen SCE nähert sich einem Wert von ca. 0.8 C an (aufgrund des Versuchsaufbaus verbleibt ein Reststrom, weshalb dieser Wert auch nach abgeschlossener Oxidation langsam weiter ansteigt). Der berechnete Wert für den hier postulierten zwei-Elektronen Prozess beträgt 0.791 C (bei der verwendeten Substanzmenge von 10.0 mg), für einen vier-Elektronen Prozess 1.582 C. Die beiden beobachteten Oxidationen sind demnach ein-Elektronen-Oxidationen.

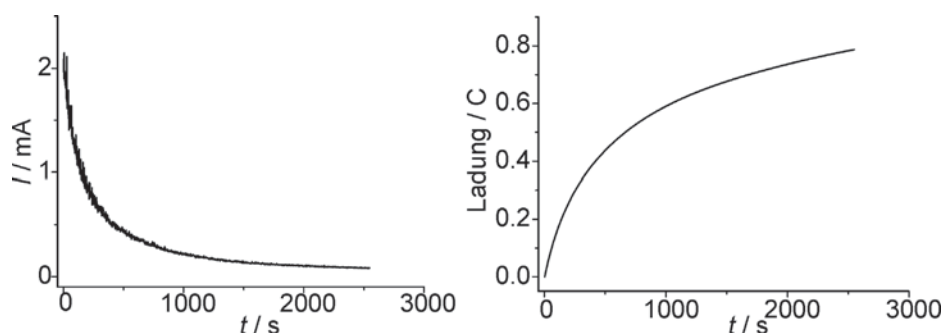


Abbildung 4.7: Potentiostatische Coulometrie an 10 mg von $3(\text{ClO}_4)_4$. Links: I gegen t . Rechts C gegen t .

UV/vis Spektroskopie

Die Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften von $3(\text{ClO}_4)_4$ erfolgte an verschiedenen konzentrierten Lösungen in Acetonitril (Abbildung 4.8 oben links). Zu sehen sind drei intensive Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 242$ ($\epsilon_{\text{M}}/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 80100$), 272 (60700) und 331 (50400) nm sowie eine Bande bei 576 (5700) nm mit einer Schulter bei ca. 680 nm (1700). Die drei intensiven Banden können vermutlich $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen am Liganden zugeordnet werden. Bei der Bande bei 576 nm handelt es sich wahrscheinlich um einen MLCT Übergang. Das Spektrum von $3(\text{ClO}_4)_4$ ist vergleichbar mit dem Spektrum von $1(\text{BF}_4)_4$.

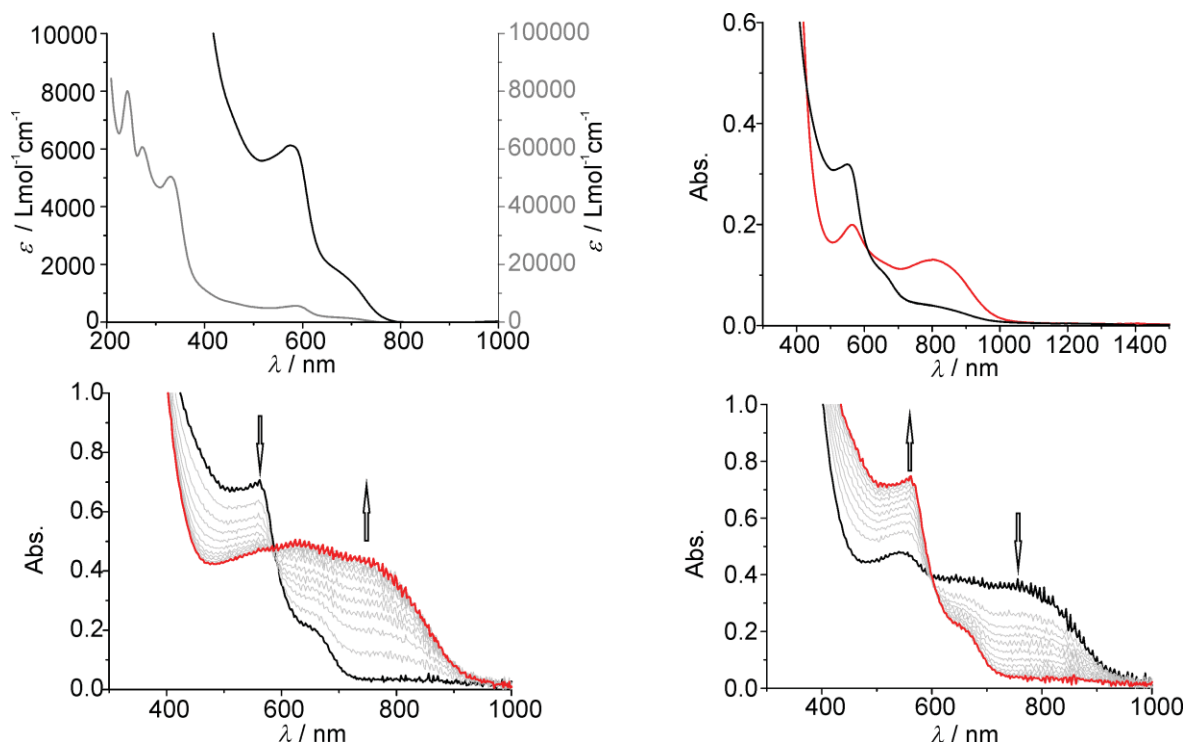


Abbildung 4.8: Oben links: Verschieden konzentrierte UV/vis Spektren von $\mathbf{3}(\text{ClO}_4)_4$. Oben rechts: Sichtbare Banden von $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{LBr}_4]^{4+}$ (schwarz) und $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{LBr}_4]^{6+}$ (rot). Unten: UV/vis Spektren während der zweifachen Oxidation von $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{LBr}_4]^{4+}$ (links) und während der zweifachen Reduktion von $[\text{Fe}^{\text{II}}_2\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{LBr}_4]^{6+}$ (rechts).

Spektroelektrochemie

Die Änderungen der spektroskopischen Eigenschaften von $\mathbf{3}(\text{ClO}_4)_4$ während der Oxidation wurden mittels Spektroelektrochemie untersucht. Eine 10^{-4} M Lösung des Komplexes in Acetonitril mit 0.1 M NH_4PF_6 wurde hergestellt um die metallzentrierten Übergänge im sichtbaren Bereich verfolgen zu können. Da die ersten beiden Oxidationsschritte kaum voneinander separiert sind, wurde direkt mit der Zweielektronenoxidation begonnen. Dazu wurde ein Potential von 1.3 V gegen SCE angelegt und der Bereich zwischen 400 und 1000 nm gemessen (Abbildung 4.8 unten links). Die Bande bei 576 nm verliert über die Zeit ca. 50 % ihrer Intensität während bei etwa 800 nm eine neue Bande entsteht. Diese neue Bande wird LMCT Übergängen vom Ligand zu den Fe(III) Ionen zugeordnet. Obwohl es sich hierbei um einen Zweielektronenprozess handelt existiert ein isobestischer Punkt. Die Annahme ist, dass zwei gegenüberliegende Fe(II)-Ionen oxidiert werden die sehr ähnlich und unabhängig voneinander sind. Um die elektrochemische Reversibilität zu bestätigen wurde nach vollständiger Oxidation wieder ein Potential von 0.0 V gegen SCE eingestellt und UV/vis Spektren zeitlich aufgelöst aufgenommen. Die Bande bei 800 nm verschwindet vollständig, die Bande bei 576 nm wächst wieder auf die doppelte Intensität an und das Ausgangsspektrum ist wiederhergestellt (Abbildung 4.8 unten rechts).



Zu beachten ist, dass für die zeitaufgelösten Messungen ein anderer Aufbau verwendet wurde, wodurch Abweichungen zwischen den gemessenen Spektren auftreten können. Insbesondere durch die längere Messdauer (mehrere Stunden gegenüber wenigen Minuten) können zusätzlich zu den Redoxprozessen weitere Prozesse, beispielsweise Dissoziation (siehe nächster Absatz), stattfinden.

Die Änderungen der UV-Banden während der Oxidation bei 1.3 V gegen SCE sind vernachlässigbar und werden hier nicht gezeigt. Die vollständige Oxidation zu $\mathbf{3}^{8+}$ sowie die Reduktion wurden aufgrund der Irreversibilität der Prozesse nicht betrachtet.

Da die ersten beiden Oxidationen elektrochemisch reversibel sind, wurde versucht elektrochemisch oder chemisch oxidierte Substanz zu isolieren. Dies scheiterte jedoch daran, dass die zweifach oxidierte Spezies $\mathbf{3}^{6+}$ nicht über einen längeren Zeitraum stabil ist. In Abbildung 4.9 ist zu sehen, wie die erfolgreich oxidierte Substanz (schwarze gestrichelte Kurve) in einer *Schlenk* Küvette innerhalb weniger Tage zerfällt. Das erhaltene Spektrum weicht auch deutlich von der reduzierten Spezies $\mathbf{3}^{4+}$ ab (graue, gestrichelte Kurve), die Vermutung ist deshalb, dass sich das oxidierte Gitter in den *corner*-Komplex und freies Fe(III) zersetzt. Ein abschließender Beweis für diese These konnte jedoch nicht erbracht werden.

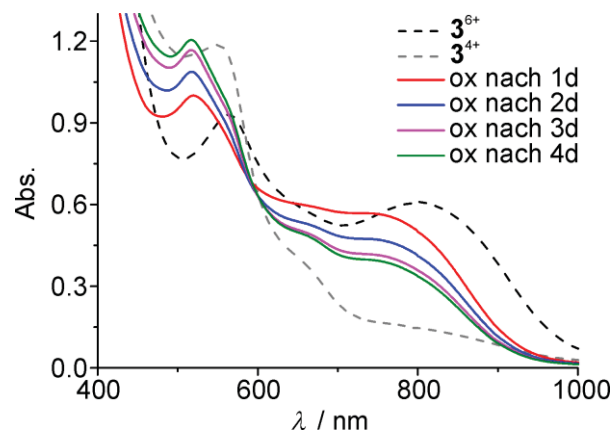


Abbildung 4.9: UV/vis Spektrum von $\mathbf{3}^{6+}$ in Acetonitril in einer *Schlenk* Küvette über mehrere Tage. Als Referenzen die vollständig reduzierte Probe (graue gestrichelte Linie) und die gerade oxidierte Probe (schwarze gestrichelte Linie).

Mößbauer Spektroskopie

Zur Untersuchung des Spinzustandes in Lösung wurden 18 mg $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ in 1 mL Acetonitril gelöst. Die Messung bei 80 K zeigt zwei Dubletts, eines mit einer Isomerieverschiebung $\delta = 0.35 \text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 1.07 \text{ mms}^{-1}$, welches LS-Fe(II) zugeordnet werden kann (Abbildung 4.10, blaues Unterspektrum), das andere mit $\delta = 1.09 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.44 \text{ mms}^{-1}$, welches HS-Fe(II) entspricht (Abbildung 4.10, rotes Unterspektrum). Das Intensitätsverhältnis der beiden Dubletts beträgt 1:1. Die Peakbreite des HS-Fe(II) ist mit 0.41 mms^{-1} signifikant breiter als die des LS-Fe(II) mit 0.32 mms^{-1} , was daran liegen kann, dass die HS-Fe(II) Ionen eine nennenswert unterschiedliche Umgebung aufweisen wodurch zwei sich überlagernde Peaks einen breiteren Gesamtpeak ergeben. Ob die für zelluläre Quantenautomaten (QCA) favorisierte alternierende Anordnung [HS-LS-HS-LS] oder doch die blockweise Anordnung [HS-HS-LS-LS] in Lösung vorliegt kann durch diese Messung nicht geklärt werden. Untersuchungen am Festkörper in vorangegangenen Arbeiten^[231] sowie in Kap. 4.1.3 und 4.1.4 zeigen aber, dass die alternierende Anordnung (zumindest im Festkörper) bevorzugt ist.

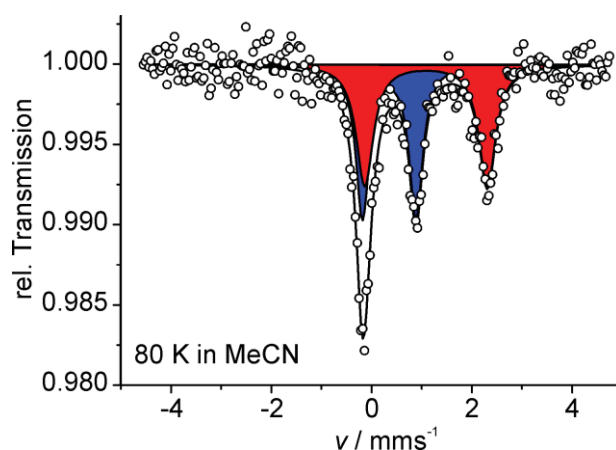


Abbildung 4.10: Mößbauerspektrum von $3(\text{PF}_6)_4$ gemessen als gefrorene Lösung in Acetonitril bei 80 K.

4.1.3 Einfluss kokristallisierter Lösungsmittel sowie Gegenionen auf den Spinzustand

Bei der Untersuchung der Spinzustände der Fe(II) Ionen in 3^{4+} wurde schnell deutlich, dass diese nicht pauschal zu bestimmen sind, sondern von den Festkörpereigenschaften abhängen. Zum einen beeinflussen die Gegenionen das Verhalten der Verbindung, zum anderen die kokristallisierten Lösungsmittel. Alle Verbindungen zeigen einen starken Abfall der Magnetisierbarkeit (gezeigt ist immer das Produkt der Suszeptibilität mit der Temperatur $\chi_M T$; der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit aber durchgängig von Magnetisierbarkeit gesprochen) auf fast null bei Temperaturen unterhalb von 30 K, was an der erwarteten



Nullfeldaufspaltung der HS-Fe(II) Ionen liegt.^[106] Dies wird im Weiteren nicht weiter erwähnt. Alle Mößbauerparameter sind in Tabelle 4.1 gesammelt. Um den Einfluss der Lösungsmittelmoleküle auf die Verbindung zu untersuchen wurden der Komplex $3(\text{PF}_6)_4$ durch Gasphasendiffusion von Methyl-*tert*-butylether bzw. Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid als $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ und $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ kristallisiert, als zweites Beispiel der Komplex $3(\text{ClO}_4)_4$ durch Überschichten mit Dimethoxyethan bzw. Gasphasendiffusion mit Tetrahydrofuran als $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ und $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ kristallisiert. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass die Nomenklatur die zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel, nicht die tatsächliche Art und Anzahl kokristallisierter Moleküle beschreibt.

$3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ und $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$

Eine Messung am SQUID Magnetometer einer kristallinen Probe von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ unter Öl ist in Abbildung 4.11 links (offene Kreise) dargestellt. Der $\chi_{\text{M}}T$ Wert beträgt über den gesamten Temperaturbereich von 30 bis 300 K etwa $14.6 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ was einem [4HS] Zustand entspricht. Die Mößbauer Messung (Abbildung 4.11, mitte) zeigt nur ein Dublett mit einer Isomerverschiebung von $\delta = 1.05 \text{ mms}^{-1}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.37 \text{ mms}^{-1}$ welches HS-Fe(II) zugeordnet werden kann. Auch die Molekülstruktur, die aufgrund des Umfangs zusammen mit den weiteren Verbindungen in Kap. 4.1.4 genauer betrachtet wird, zeigt vier HS-Fe(II) Ionen.

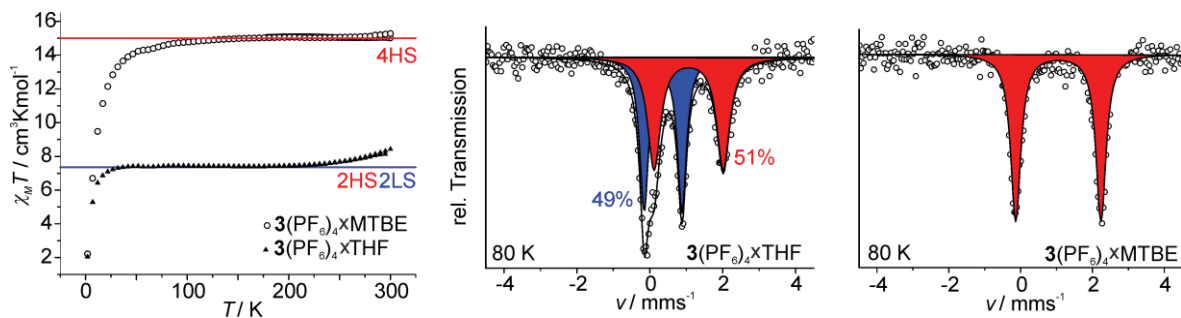


Abbildung 4.11: Links: Temperaturabhängige Messung von $\chi_{\text{M}}T$ von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (offene Kreise) und $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (gefüllte Dreiecke) von 2 bis 300 K. Mitte: Mößbauerspektrum von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ bei 80 K. Rechts: Mößbauerspektrum von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ bei 80 K.

Die magnetischen Eigenschaften stehen in drastischem Kontrast zu der mit Tetrahydrofuran kristallisierten Probe. Der $\chi_{\text{M}}T$ Wert beträgt über den Temperaturbereich von 30 bis 250 K $7.44 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, was eindeutig einem [2HS-2LS] Zustand zugeordnet werden kann. Im Messbereich von 250 bis 300 K steigt dieser Wert leicht an. Die Mößbauer Messung bei 80 K (Abbildung 4.11, rechts) bestätigt diesen Spinzustand mit seinen zwei Dubletts, eines

mit $\delta = 0.37 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.04 \text{ mms}^{-1}$, welches LS-Fe(II) zugeordnet werden kann (blaues Unterspektrum) und eines mit $\delta = 1.07 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.90 \text{ mms}^{-1}$, das HS-Fe(II) entspricht (rotes Unterspektrum), in einem Verhältnis von 1:1. Diese Messungen stehen in Übereinstimmung mit der Molekülstruktur, die zwei kristallographisch identische LS-Fe(II) sowie zwei kristallographisch identische HS-Fe(II) Ionen in alternierender Anordnung aufweist (siehe Kap. 4.1.4). Die Verbindung $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ kristallisiert in zwei verschiedenen Modifikationen, bei denen sich die Strukturparameter des Komplexkations genauso wenig unterscheiden wie die magnetischen Eigenschaften. Von daher wurde in diesem Abschnitt nur eine der beiden Modifikationen besprochen.

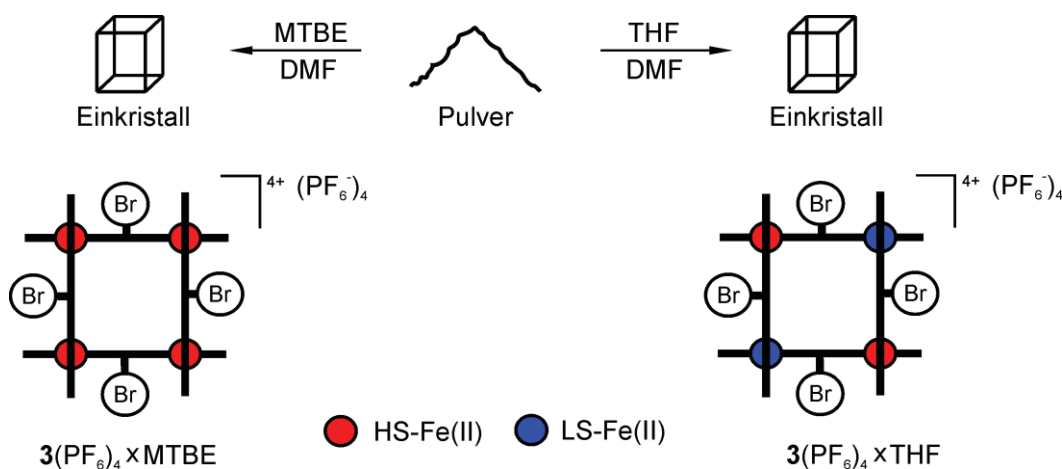


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der Spinzustände von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (links) und $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (rechts).

$3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ und $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$

Ein weiteres Beispiel, welches die Abhängigkeit der Eigenschaften des Eisen-Gitters vom cokrystallisierten Lösungsmittel zeigt, ist der Komplex $3(\text{ClO}_4)_4$ der mit Dimethoxyethan als $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ und mit Tetrahydrofuran als $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ kristallisiert wurde. Die Verbindung $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ zeigt einen leichten und graduellen SCO der in einem Anstieg der Magnetisierbarkeit von $\chi_{MT} = 9.50 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ bei 50 K auf $10.46 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ bei 250 K resultiert. Dieser Wert bleibt bis zum Ende des Messbereichs bei 300 K erhalten (Abbildung 4.13, links, offene Kreise). Dies entspricht einem [3HS-1LS] Zustand, der durch eine Mößbauer Messung bei 80 K bestätigt wurde (Abbildung 4.13, mitte). Zu sehen sind zwei Dubletts (LS-Fe(II) mit $\delta = 0.38 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.95 \text{ mms}^{-1}$ (blaues Unterspektrum) und HS-Fe(II) mit $\delta = 1.05 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.68 \text{ mms}^{-1}$ (rotes Unterspektrum)) im Verhältnis LS:HS von 1:3. Auch hier stimmen die gemachten Beobachtungen und die Röntgenstrukturanalyse überein.

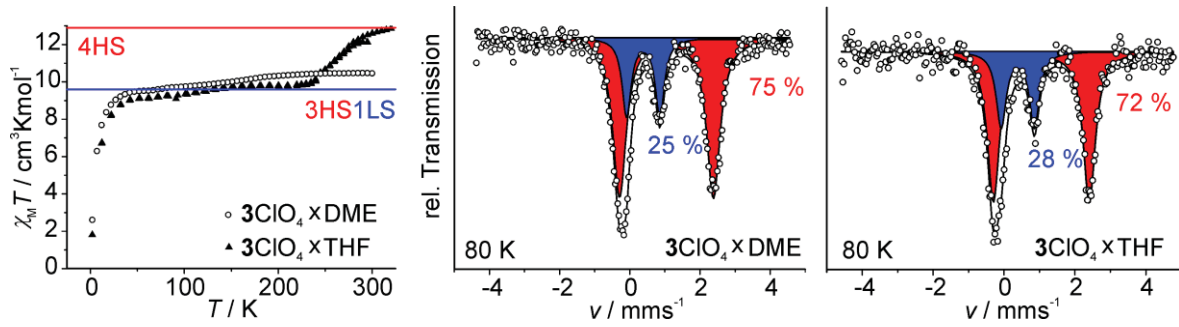


Abbildung 4.13: Links: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ (offene Kreise) und $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ (gefüllte Dreiecke) von 2 bis 300 K. Mitte: Mößbauerspektrum von $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ bei 80 K. Rechts: Mößbauerspektrum von $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ bei 80 K.

Die Verbindung $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ befindet sich bei tiefen Temperaturen ebenfalls im [3HS-1LS] Zustand, was man sowohl anhand der Magnetisierbarkeit von $\chi_M T = 9.24 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ bei 80 K (Abbildung 4.13 links, geschlossene Dreiecke) als auch an den zwei Dubletts (LS-Fe(II) $\delta = 0.39 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.94 \text{ mms}^{-1}$, blaues Unterspektrum und HS-Fe(II) $\delta = 1.05 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.70 \text{ mms}^{-1}$, rotes Unterspektrum) im Verhältnis 1:3 in der Mößbauer Messung bei 80 K (Abbildung 4.13 rechts) sehen kann. Zwischen 240 und 300 K findet ein relativ scharfer und fast vollständiger SCO statt, was in einem [4HS] Zustand resultiert. Der Wert $\chi_M T$ beträgt bei 320 K $12.86 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$ und auch die bei Raumtemperatur röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur zeigt vier kristallographisch identische HS-Fe(II) Ionen. Die röntgenographisch bestimmte Molekülstruktur bei Raumtemperatur war notwendig, da die Einkristalle ihre makroskopische Kristallinität beim Durchlaufen des SCO verlieren und bei tiefen Temperaturen kein auswertbares Beugungsbild mehr ergeben. Mößbauer Messungen bei 7 und 180 K zeigen keinen Unterschied zu der bei 80 K, was zum einen zeigt, dass es sich bei dem starken Abfall unterhalb 30 K tatsächlich um Nullfeldaufspaltung und nicht etwa um einen SCO handelt, zum anderen, dass der Spinzustand über einen weiten Temperaturbereich stabil ist. Weitere Messungen bei höheren Temperaturen, vor allem oberhalb der Spincrossover Temperatur wären sehr aufschlussreich, sind aber aufgrund des hohen Halogenidanteils der Proben und der damit einhergehenden schlechten Durchlässigkeit für γ -Strahlung nicht möglich.

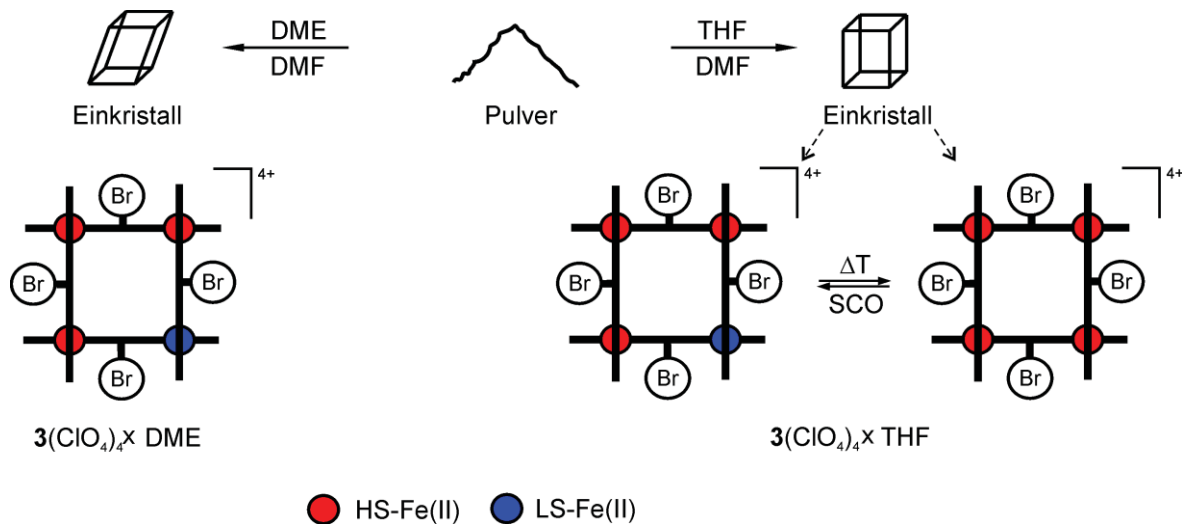


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Spinzustände von $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ (links) und der SCO-Verbindung $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ (rechts).

Einfluss der Gegenionen

Wie oben gezeigt wurde kann das zum Kristallisieren verwendete Lösungsmittel einen drastischen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Verbindung $3(\text{X})_4$ haben. Um den Einfluss der Gegenionen zu bestimmen, wurden daher alle zu untersuchenden Verbindungen auf die gleiche Weise, durch Diffusion von Tetrahydrofuran in eine konzentrierte Lösung der Verbindung in Dimethylformamid, kristallisiert. Auf diese Weise wurden neben den bereits beschriebenen Verbindungen $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (in zwei Modifikationen) und $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ noch $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ und $3\text{Br}_4 \times \text{THF}$ synthetisiert. Mit Tetrafluoroborat erhält man ein Gitter, das $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ sehr ähnelt. Auch hier liegt das System bei tiefen Temperaturen im [3HS-1LS] Zustand vor, die Magnetisierbarkeit beträgt $\chi_{\text{M}}T = 10.6 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 80 K (Abbildung 4.15 links) und eine Mößbauer Messung bei derselben Temperatur zeigt zwei Dubletts analog zu $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ im Verhältnis 1:3 (LS-Fe(II) $\delta = 0.39 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_{\text{Q}} = 0.91 \text{ mms}^{-1}$, blaues Unterspektrum und HS-Fe(II) $\delta = 1.05 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_{\text{Q}} = 2.73 \text{ mms}^{-1}$, rotes Unterspektrum in Abbildung 4.15 rechts). Die Spincrossover Temperatur verschiebt sich um 20 K zu tieferen Temperaturen, der SCO findet zwischen 220 und 280 K statt. Der finale Wert für $\chi_{\text{M}}T$ beträgt $13.5 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ bei 300 K, entsprechend einem [4HS] Zustand, der auch durch die Molekülstruktur bei Raumtemperatur verifiziert wird. Interessant ist auch, dass diese Verbindung isostrukturell zu $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ ist, d.h. dass die Zellparameter wie Winkel und Kantenlänge übereinstimmen (ausführliche Strukturdiskussion in Kapitel 4.1.4). Weiterhin verliert auch diese Verbindung beim Abkühlen unterhalb der SCO Temperatur ihre makroskopische Kristallinität und streut daraufhin nicht mehr. Ein weiterer Nachweis des SCO durch Mößbauerspektrum bei höheren Temperaturen musste auch hier aufgrund der schlechten Durchlässigkeit der Probe für γ -Strahlung ausbleiben. Als Grund für die starke



Übereinstimmung wird angenommen, dass die Ähnlichkeit der Symmetrie, der Ionenradien und der Dipolmomente der Gegenionen ClO_4^- und BF_4^- die Festkörperstruktur auf ähnliche Weise bestimmen.

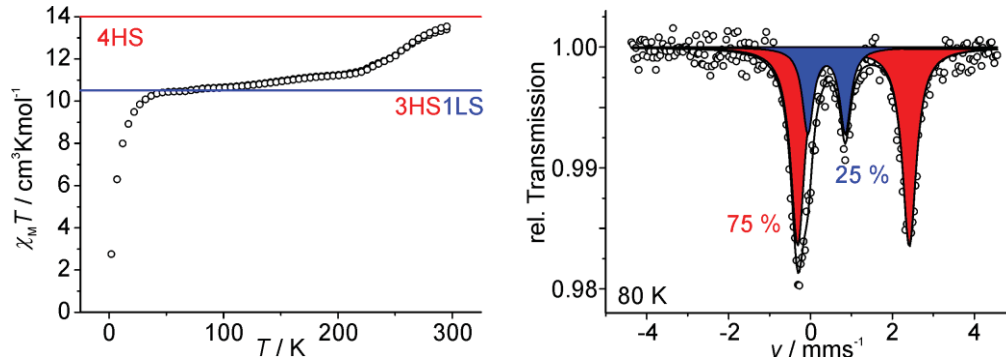


Abbildung 4.15: Links: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ von 2 bis 300 K. Rechts: Mößbauerspektrum von $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ bei 80 K.

Die Messung von $\chi_M T$ und das Mößbauerspektrum bei 80 K von $3\text{Br}_4 \times \text{THF}$ sind in Abbildung 4.16 gezeigt. Das Mößbauerspektrum zeigt zwei Dubletts (LS-Fe(II) $\delta = 0.38 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.94 \text{ mms}^{-1}$, blaues Unterspektrum und HS-Fe(II) $\delta = 1.06 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.70 \text{ mms}^{-1}$, rotes Unterspektrum in Abbildung 4.16 rechts) im Verhältnis 28:72 was nicht ganz einem Zustand von [3HS-1LS] entspricht. Die Magnetisierbarkeit steigt über den gesamten Temperaturbereich langsam an und beträgt bei 80 K $8.14 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$, bei 300 K $9.57 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$.

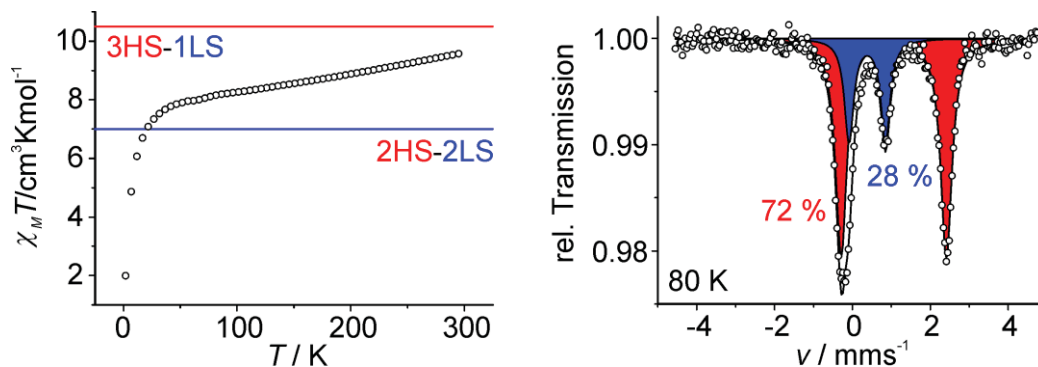


Abbildung 4.16: Links: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von $3\text{Br}_4 \times \text{THF}$ von 2 bis 300 K. Rechts: Mößbauerspektrum von $3\text{Br}_4 \times \text{THF}$ bei 80 K.

Die Molekülstruktur bei 133 K weist drei HS-Fe(II) Ionen (von denen zwei kristallographisch identisch sind) sowie ein LS-Fe(II) Ion auf. Die SQUID Messung weicht hier signifikant (zu einem höheren LS-Anteil) von der Mößbauer Messung und der Röntgenstrukturanalyse ab. Problematisch war hier die geringe Kristallgröße, welche eine Überführung in PFPE Öl ohne Lösungsmittelverlust erschwerte (siehe Probenvorbereitung, Kap.4.1.1). Die Messung konnte allerdings reproduziert werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die Interpretation der Ergebnisse korrekt ist und Abweichungen nicht durch andere, unvorhergesehene Einflüsse zustande kommen.

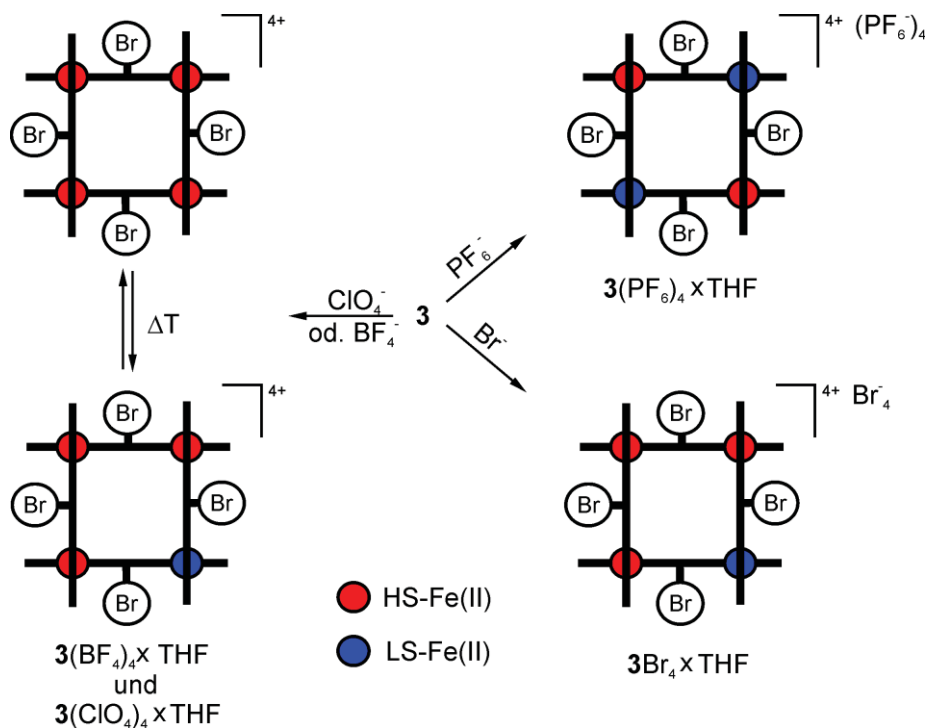


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung der Spinzustände von $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$, $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$, $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ und $3\text{Br}_4 \times \text{THF}$.

In Abbildung 4.17 ist noch einmal die beeindruckende Vielseitigkeit dieses Systems schematisch zusammengefasst. Durch den Austausch des Gegenions (unter Beibehaltung der Kristallisationsbedingungen) können die Spinzustände [4HS], [3HS-1LS] und [2HS-2LS] erhalten werden, wobei die Verbindungen $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ und $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ zusätzlich einen SCO zwischen [4HS] und [3HS-1LS] Zustand aufweisen.

**Tabelle 4.1:** Gesammelte Mößbauer Parameter für kristalline Proben von $3(X)_4 \times \text{Lsm}$ bei 80 K.

X×Lsm	Spezies	δ / mms^{-1}	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$	A / %
PF ₆ ×THF	LS-Fe(II)	0.37	1.07	49
	HS-Fe(II)	1.04	1.90	51
PF ₆ ×MTBE	HS-Fe(II)	1.05	2.37	100
ClO ₄ ×THF	LS-Fe(II)	0.39	0.94	29
	HS-Fe(II)	1.05	2.70	71
BF ₄ ×THF	LS-Fe(II)	0.39	0.91	25
	HS-Fe(II)	1.05	2.73	75
ClO ₄ ×DME	LS-Fe(II)	0.38	0.95	25
	HS-Fe(II)	1.05	2.68	75
Br ₄ ×THF	LS-Fe(II)	0.38	0.94	28
	HS-Fe(II)	1.06	2.70	72

4.1.4 Strukturelle Eigenschaften

Alle erhaltenen Molekülstrukturen weisen die gewünschte tetranucleare [2×2] Gitterstruktur auf. Die Fe(II) Ionen befinden sich dabei in einer verzerrt oktaedrischen {N₆} Umgebung, die durch zwei dreizählige Taschen von senkrecht aufeinander stehenden Liganden gebildet wird. Durch die vier Fe(II) Ionen und die vier deprotonierten Liganden ergibt sich für den Metallcluster eine Gesamtladung von 4+, die durch vier einfach negativ geladene Gegenionen ausgeglichen wird. Weiterhin befinden sich wechselnde Anteile Lösungsmittel im Kristallgitter, die aufgrund von Fehlordnungen oder schlechter Kristallqualität nicht immer zweifelsfrei zugeordnet werden können. Bei den Lösungsmitteln handelt es sich um die zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel und gelegentlich auch Wasser, da unter Umgebungsbedingungen kristallisiert wurde. Die Fe-N Bindungsabstände unterscheiden sich zwischen LS-Fe(II) und HS-Fe(II) deutlich, sind ansonsten jedoch unabhängig von der gemessenen Verbindung sehr ähnlich. Im Fall von LS-Fe(II) erhält man jeweils vier Fe-N Abstände von $2.00 \pm 0.02 \text{ \AA}$ und zwei signifikant kürzere Bindungen zu den dem Pyrazolat benachbarten Pyridinen mit $1.90 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (blaue Pfeile in Abbildung 4.18) was in einer durchschnittlichen Bindungslänge von $1.97 \pm 0.01 \text{ \AA}$ resultiert. Die Fe-N Bindungslängen für HS-Fe(II) sind wie erwartet größer und können ebenfalls in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Vier Bindungen weisen Längen von $2.15 \pm 0.02 \text{ \AA}$ auf, die beiden Bindungen zu den terminalen Pyridinen sind deutlich gestreckt und betragen $2.27 \pm 0.07 \text{ \AA}$ (rote Pfeile in Abbildung 4.18), resultierend in einer durchschnittlichen Bindungslänge von $2.17 \pm 0.03 \text{ \AA}$ für HS-Fe(II).

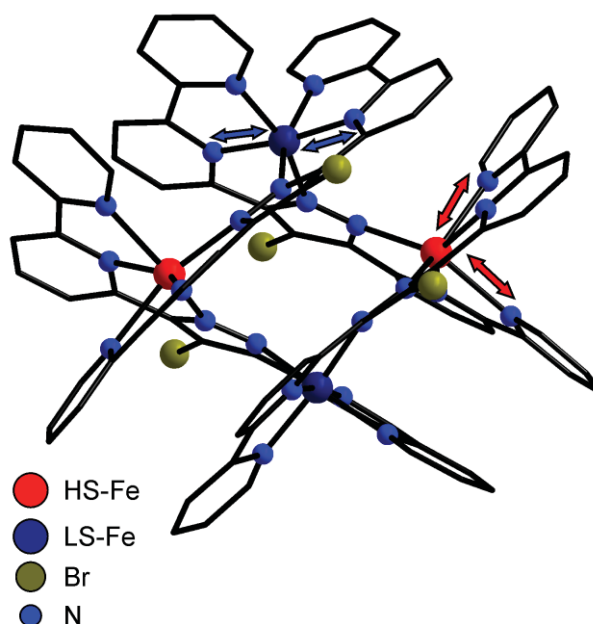


Abbildung 4.18: Koordinationsmotiv am Beispiel $3(\text{PF}_6)_4 \cdot \text{THF}$. Hervorgehoben sind die gestauchten Fe-N Bindungen (blaue Pfeile) an einem der beiden kristallographisch identischen LS-Fe(II) Ionen (dunkelblau), sowie die gestreckten Fe-N Bindungen (rote Pfeile) an einem der beiden kristallographisch identischen HS-Fe(II) Ionen (rot).

Die Verzerrung der Oktaeder wurde mit Hilfe der zuvor erwähnten CSM Methode bestimmt.^[223–225] Ein idealer Oktaeder hat dabei einen $S(\text{O}_h)$ Wert von 0. Sämtliche LS-Fe(II) Ionen besitzen $S(\text{O}_h)$ Werte unterhalb von 2.50, was einem idealen Oktaeder relativ nahe kommt. Die HS-Fe(II) Ionen weisen Werte zwischen 5.67 und 8.96 auf, was stark verzerrten Oktaedern entspricht. Behandelt man die HS-Fe(II) Ionen als verzerrte trigonale Prismen, kann man analog zu $S(\text{O}_h)$ einen Wert $S(\text{itp})$ bestimmen. Auch dieser Wert ist größer, je stärker die Abweichung von einem idealen trigonalen Prisma ist. Für die gemessenen Verbindungen beträgt $S(\text{itp})$ 2.25–7.73, befindet sich also in der Größenordnung von $S(\text{O}_h)$ oder sogar darunter (siehe Tabelle 4.2). Korrekterweise muss man also statt von einem verzerrten Oktaeder von einer Symmetrie zwischen Oktaeder und trigonalem Prisma sprechen. Sowohl die Bindungslängen als auch die Verzerrung lassen eine eindeutige Zuordnung von LS- und HS-Fe(II) zu.^[226]

**Tabelle 4.2:** Strukturparameter von $3(X)_4 \times \text{Lsm}$ bei 133 K.

Komplex	Fe-Ion	$d_{\text{mean}}(\text{Fe} \cdots \text{N})$ /Å	Spin- zustand	S(O _h)	S(itp)	Ligand- torsion ^{a)/°}
$3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}^{\text{b)}$	1, 1', 1'', 1'''	2.17	HS	6.55	6.27	8.6
$3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}^{\text{b)}$	1, 1', 1'', 1'''	2.18	HS	6.70	2.25	10.9
$3\text{Br}_4 \times \text{THF}$	1	1.97	LS	2.26	11.1	5.2/5.2
	2, 2'	2.20	HS	8.96	4.57	
	3	2.18	HS	5.91	7.73	
$3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$	1	2.20	HS	6.59	6.98	5.4/16.2
	2	2.15	HS	5.67	7.24	
	3	2.18	HS	6.32	6.96	
	4	1.97	LS	2.19	9.95	
$3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$	1, 1'	1.97	LS	2.41	10.4	14.1/2.0
	2, 2'	2.20	HS	7.93	4.96	
$3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$	1, 2, 3, 4 ^{c)}	2.19	HS	6.90	6.25	14.3

a) Torsionswinkel Br-C-C-Br b) gemessen bei Raumtemperatur c) gemittelt über alle Fe(II) Ionen.

Idealerweise bilden die vier Fe Ionen in einem [2×2] Gitter ein Quadrat. Bei den gemessenen Verbindungen kann man allerdings erkennen, dass die vier Ionen häufig nicht in einer Ebene liegen sondern eine Wanne bilden. Da die Abweichungen von einem idealen Quadrat allerdings nicht sonderlich groß sind, wird hierauf nicht weiter eingegangen.

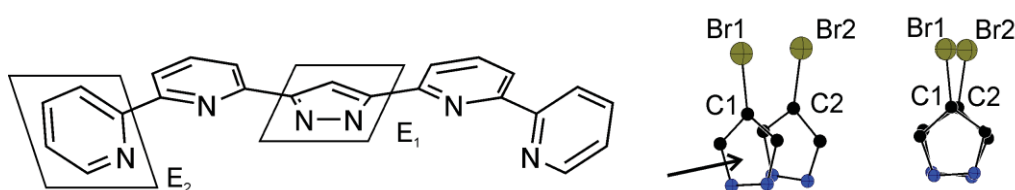


Abbildung 4.19: Links: Zur Bestimmung der Verdrillung der Liganden wird der Torsionswinkel zwischen einer Ebene durch das Pyrazolat (E_1) und einer Ebene durch das terminale Pyridin (E_2) gemessen. Rechts: Torsionswinkel Br1-C1-C2-Br2 zur Quantifizierung der Staffelung der Liganden.

Weitere bestimmte Größen sind die Staffelung der beiden parallel liegenden Liganden zueinander anhand des Torsionswinkels Br1-C1-C2-Br2 (Abbildung 4.19 rechts), sowie als Maß für die Verdrehung der Liganden die Torsionswinkel der terminalen Pyridine gegen die Pyrazolate (Abbildung 4.19 links und Abbildung 4.20 graue Werte). Im Folgenden sollen die Verbindungen einzeln betrachtet werden.

Die Verbindungen $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ und $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$, die beide einen SCO vom [4HS] Zustand zum [3HS-1LS] Zustand zeigen, weisen sehr ähnliche Strukturparameter und Zellparameter auf und werden hier deshalb gemeinsam abgehandelt. Weiterhin teilen sie die Eigenschaft, makroskopisch ihre Kristallinität beim Abkühlen zu verlieren. Da derart behandelte Proben nicht mehr streuen, wurden die Molekülstrukturen stattdessen bei Raumtemperatur röntgenographisch bestimmt. Bei dieser Temperatur sieht man vier identische HS-Fe(II) Ionen, die Fe-Fe-Fe Winkel von 89° aufweisen. Die per CSM bestimmte Geometrie entspricht, wie für HS-Fe(II) erwartet, einer Zwischenstufe von Oktaeder und trigonalem Prisma und auch die Bindungslängen geben diesen Spinzustand zweifelsfrei wieder. Die Staffelung der Liganden zueinander ist mit ca. 10° relativ groß, zwei Liganden sind in sich relativ stark, zwei deutlich weniger verdrillt.

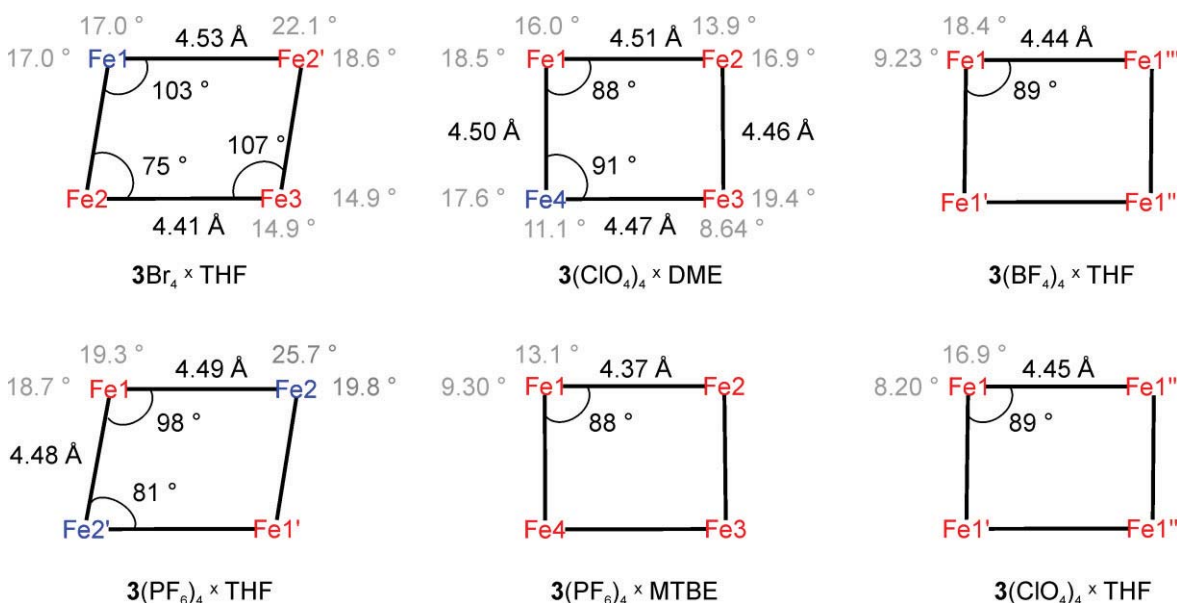


Abbildung 4.20: Fe...Fe Abstände, Fe-Fe-Fe Winkel (schwarz) und Torsionswinkel der terminalen Pyridine gegen das Pyrazolat desselben Liganden (grau).

Bei Kristallen der Verbindung $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ befinden sich bei 133 K zwei Gittermoleküle in der Elementarzelle, jedes mit vier kristallographisch unterschiedlichen Fe(II) Ionen. Da die Moleküle zueinander ebenso wie die Fe(II) Ionen sehr ähnlich sind, sind in Tabelle 4.2 und Abbildung 4.20 jeweils gemittelte Werte angegeben. Die Fe-Fe-Fe Winkel betragen 88° ,



Die Zuordnung des [4HS] Zustandes ist auch hier anhand der CSM Parameter und Bindungslängen einfach möglich und deckt sich mit den magnetischen Untersuchungen. Die Liganden sind zueinander mit 14° stark gestaffelt, die Verdrillung der Liganden ist mit 9° auf der einen und 13° auf der anderen Seite insgesamt moderat.

Auch bei $3\text{Br}_4 \times \text{THF}$ kann die Spinkonfiguration durch CSM Berechnung und Bindungslängen eindeutig bestimmt werden. Bei 133 K handelt es sich, wie durch Messungen am SQUID Magnetometer und Mößbauer Spektrometer bei 80 K bestätigt, um eine [3HS-1LS] Konfiguration. Von den drei HS-Fe(II) Ionen sind zwei kristallographisch identisch. Alle vier Ionen liegen beinahe perfekt in einer Ebene, aufgrund der Fe-Fe-Fe Winkel von etwa 105° und 75° sollte man allerdings besser von einer rhombusförmigen Anordnung sprechen. Die Liganden sind zueinander mit 5° nur wenig gestaffelt, untereinander aber mit Torsionswinkeln von 15° bis 22° sehr stark verdrillt.

Ebenfalls einen [3HS-1LS] Spinzustand besitzt die Verbindung $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$, im Unterschied zur vorigen Verbindung liegen die vier kristallographisch unterschiedlichen Fe(II) Ionen jedoch nicht in einer Ebene, und haben Fe-Fe-Fe Winkel von ca. 90° . Zwei Liganden sind mit 5° sehr wenig gestaffelt, das andere Paar mit 16° dagegen sehr stark. Die Verdrillung schwankt sehr deutlich zwischen 9° und 19° , ist insgesamt jedoch recht hoch.

Eine besondere Stellung nimmt die Verbindung $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ ein. In der Molekülstruktur sind zwei jeweils identische HS-Fe(II) und LS-Fe(II) Ionen in alternierender Anordnung zu sehen. Mößbauer- und magnetische Messungen haben gezeigt, dass diese Konfiguration über den gesamten Bereich von zwei bis 300 K erhalten bleibt. Die vier Eisenionen liegen in einer Ebene und bilden eine Raute mit Fe-Fe-Fe Winkeln von 98° und 81° . Ein Ligandenpaar ist mit 14° sehr stark gestaffelt, das andere mit 2.0° fast überhaupt nicht. Die Liganden sind allesamt in sich sehr stark verdreht.

Die alternierende Anordnung zweier HS- und zweier LS-Fe(II) ist notwendige Voraussetzung für QCA (Kapitel 1.2.4). Wie Anfangs erwähnt ist es das langfristige Ziel, diese [2×2] Gitterverbindungen als molekulare Speicherbausteine einzusetzen. Die Stabilisierung des [2HS-2LS] Zustands über einen großen Temperaturbereich und damit ihre grundsätzliche Eignung als QCA ist ein großer Schritt in diese Richtung. Ob diese im Kristall vorhandene Anordnung auf Oberflächen erhalten bleibt ist jedoch noch nicht geklärt. Als gefrorene Lösung in Acetonitril wird eine [2HS-2LS] Anordnung allerdings favorisiert, und zwar unabhängig davon ob man von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (2HS-2LS im Festkörper) oder $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (4HS im Festkörper) ausgeht (siehe Abbildung 4.10).

Vergleich zwischen $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4](\text{BF}_4)_4$

Die zuvor von *B. Schneider* synthetisierte Verbindung $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4](\text{BF}_4)_4$ weist ebenso wie $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ einen Spinzustand von [2HS-2LS] auf, der über den Messbereich von 2-300 K stabilisiert wird.^[231] Ein Vergleich der Molekülstrukturen der beiden Verbindungen bei 133 K zeigt auf, wie ähnlich sich diese sind (Abbildung 4.21). Die Fe-Fe Abstände und Fe-Fe-Fe Winkel stimmen gut überein und beide Verbindungen zeigen eine sehr starke Verdrillung der Liganden. Bei beiden Komplexen ist ein Ligandenpaar stark gestaffelt (14.1° für $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ und 9.8° für $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4](\text{BF}_4)_4$) während das andere Paar mit 2° nur leicht gegeneinander gekippt ist. Legt man die Molekülstrukturen übereinander (Abbildung 4.21 rechts) so wird auch optisch deutlich, dass sich die Komplexkationen ähneln, lediglich die terminalen Pyridine sind bei $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ etwas stärker verdreht. Dieser Vergleich zeigt eindrucksvoll, dass eine starke Korrelation zwischen magnetischen Eigenschaften der Fe_4 Gitter und ihrer Festkörperstruktur vorliegt, wohingegen die elektronischen Eigenschaften des Liganden (hier im Vergleich ein Substituent mit $-I$ - und $+I$ -Effekt, siehe auch Kap. 4.1.2) keine bedeutende Rolle spielen.

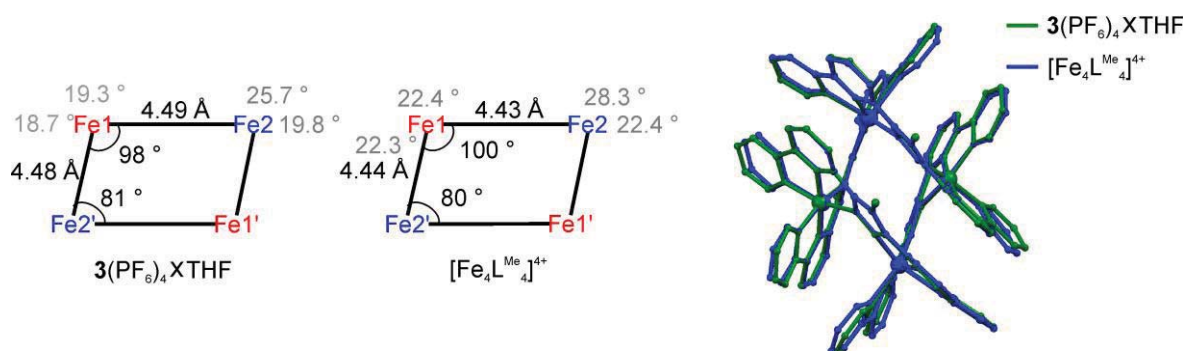


Abbildung 4.21: Struktureller Vergleich von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4](\text{BF}_4)_4$. Links: Fe-Fe Abstände, Fe-Fe-Fe Winkel (schwarz) und Torsionswinkel der terminalen Pyridine gegen das Pyrazolat desselben Liganden (grau). Rechts: Überlagerung der Strukturen der Komplexkationen von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (grün) und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4](\text{BF}_4)_4$ (blau).

Wechselwirkungen des Gitterkations mit Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen

Wie also festgestellt wurde, hängen die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der Fe_4 Gitter stark von den verwendeten Gegenionen und kokristallisierten Lösungsmittelmolekülen ab. Diese können mit dem Gitterkation über Wasserstoffbrückenbindungen, elektrostatische und Van-der-Waals Wechselwirkung kommunizieren. Bei der genaueren Untersuchung des Einflusses der Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle auf die Struktur ergeben sich allerdings drei Probleme: Erstens



können nicht alle Lösungsmittelmoleküle per Röntgenstrukturanalyse gefunden werden, da sie zum einen oft fehlgeordnet sind, zum anderen die Kristallqualität nicht immer ideal ist. Zweitens ist es bei solch einem komplexen System schwierig, fundierte Aussagen über beispielsweise elektrostatische oder Van-der-Waals Wechselwirkungen zu treffen. Drittens ist es kaum möglich die eventuell vorhandenen Bindungen als Wasserstoffbrückenbindungen zu klassifizieren. Nach Definition über IUPAC sind die wichtigsten Kriterien ein Winkel zwischen Donor (D), Wasserstoffatom (H) und Akzeptor (A) nahe 180° , mindestens jedoch 110° , sowie ein möglichst kurzer $D\cdots A$ Abstand.^[232] In einer älteren Definition von *Jeffrey* werden mögliche Wasserstoffbrückenbindungen in starke, mäßig starke und schwache eingeteilt, je nach D-H-A Winkel und $D\cdots A$ Abstand. Nach dieser Definition sind $D\cdots A$ Abstände größer 3.2 \AA und Winkel D-H-A größer 90° Zeichen für eine potentielle schwache Wasserstoffbrückenbindung, bei Abständen zwischen 2.5 und 3.2 \AA und Winkeln größer 130° kann man von mäßig starken Bindungen sprechen.^[233,234] Legt man diese Definition zugrunde, findet man lediglich bei $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ und $3\text{Br}_4 \times \text{THF}$ mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen, die sich beide an der Definitionsgrenze befinden (siehe Abbildung 4.22).

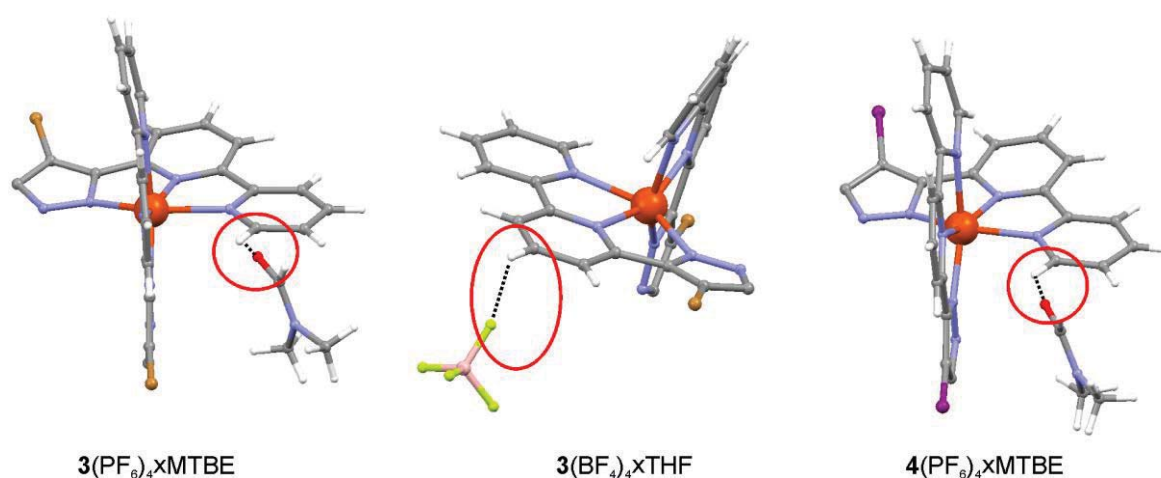


Abbildung 4.22: Ausschnitte aus den Molekülstrukturen mit potentiellen mäßig starken Wasserstoffbrückenbindungen (rote Kreise) von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (links; $d_{D-A} = 3.06 \text{ \AA}$, Winkel $_{D-H-A} = 136^\circ$), $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ (mitte; 3.16 \AA , 141°) und dem iodsubstituierten Komplex $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (rechts; 3.13 \AA , 135°).

Ob diese Einschätzung zutrifft kann aufgrund der Komplexität des Systems nicht in dieser Arbeit durch ergänzende Kalkulation oder Messungen wie beispielsweise NMR- oder IR-Techniken bestätigt werden. Weiterhin gibt es eine Vielzahl möglicher schwacher Wasserstoffbrückenbindungen bei allen kristallisierten Komplexen, insbesondere der Art C-H-F, deren Winkel und Abstände gut mit den in der Literatur gefundenen

übereinstimmen.^[235–237] Eine Korrelation zwischen Wasserstoffbrückenbindungen und Spinzustand konnte nicht gefunden werden, da man hierfür vermutlich eine deutlich größere Anzahl an Verbindungen braucht.

4.1.5 Unterschiede zwischen kristallinem und polymorphem Material

Wie in Kapitel 4.1.3 erwähnt wurden die Festkörperuntersuchungen an intaktem, einkristallinem Material durchgeführt. Nimmt man die Einkristalle jedoch aus der Mutterlauge und überführt sie nicht zügig in ein hydrophobes Öl, verlieren die Einkristalle schnell Lösungsmittel. Das Komplexkation bleibt erhalten, aber der Verlust der strukturellen Information geht häufig mit einer Änderung der magnetischen Eigenschaften einher. Dies ist besonders bei 3Br_4 der Fall, wie in Abbildung 4.23 links gezeigt ist. Die intakten Einkristalle mit Lösungsmittelmolekülen im Kristallgitter weisen bei tiefen Temperaturen einen [3HS-1LS] Zustand sowie einen graduellen SCO zu höheren Temperaturen auf. Eine an Luft getrocknete Probe desselben Ansatzes hat einen $\chi_{\text{M}}T$ Wert von nur ca. $4 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ entsprechend etwas mehr als einem HS-Fe(II) pro Molekül. Dieser Wert wird über den gesamten Messbereich bis 300 K gehalten.

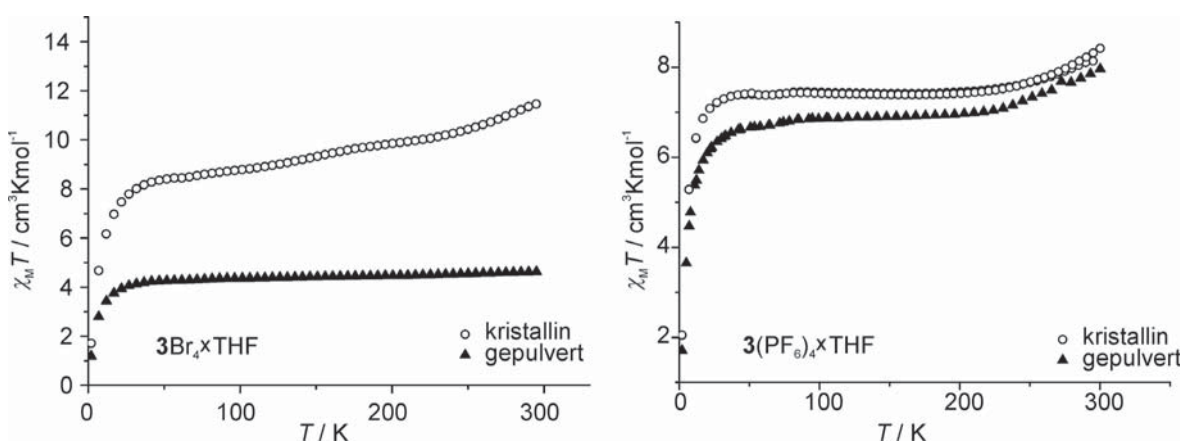


Abbildung 4.23: Temperaturabhängige Messung von $\chi_{\text{M}}T$ von $3\text{X}_4 \times \text{THF}$ in Öl (offene Kreise) und luftgetrocknet (gefüllte Dreiecke) von 2 bis 300 K. X = Br (links) und PF_6 (rechts).

Ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägtes Verhalten zeigen luftgetrocknete Proben von $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$. Bei der SCO Verbindung $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ ist die Magnetisierbarkeit der luftgetrockneten Proben bei tiefen Temperaturen etwas niedriger und der SCO findet nicht statt. Bei der zweiten SCO Verbindung $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ ist die SCO Temperatur um etwa 70 K zu tieferen Temperaturen verschoben (alle drei Spektren siehe Anhang, Abbildung 10.1). Wenig Unterschiede zwischen intakten Einkristallen und luftgetrockneten Proben weisen die Verbindungen $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (siehe Anhang, Abbildung 10.1, unten rechts) und $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (Abbildung 4.23 rechts) auf. Allerdings ist



die Magnetisierbarkeit auch hier bei den luftgetrockneten Proben geringer als bei den einkristallinen Proben. Für diesen Trend konnte keine Begründung gefunden werden.

4.1.6 Fazit

In diesem Kapitel wurden der neue Ligand **HL^{Br}** und seine Synthese vorgestellt. Es gelang [2×2] Fe₄-Gitterkomplexe damit zu synthetisieren und ihre Eigenschaften zu untersuchen, besonders hinsichtlich ihres magnetischen Verhaltens. Als polymorphes Pulver weisen die Gitterkomplexe dabei keine spezifischen Eigenschaften auf, erst als einkristallines Material zeigen sie reproduzierbare und klar definierte Spinzustände. Dabei ist zu beachten, dass diese Einkristalle Lösungsmittelmoleküle verlieren können, wobei sie ihre diskreten Eigenschaften wieder verlieren, daher ist eine besondere Probenvorbereitung erforderlich. Es wurde gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften sowohl von den verwendeten Gegenionen als auch von dem zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel abhängen. Diese Korrelationen wurden systematisch untersucht, zunächst unter Änderung der Lösungsmittel bei gleichbleibendem Gegenion, später unter Änderung der Gegenionen bei gleichbleibendem Lösungsmittel. Dabei wurde eine Reihe von Verbindungen mit unterschiedlichsten Eigenschaften erhalten. So kann beispielsweise **3(PF₆)₄** über den gesamten Messbereich von 2 bis 300 K sowohl den [4HS] Zustand stabilisieren, wenn aus DMF/MTBE kristallisiert wurde, oder aber den [2HS-2LS] Zustand, falls man DMF/THF verwendet. Weiterhin wurden mit **3(ClO₄)₄×THF** und **3(BF₄)₄×THF** zwei SCO Verbindungen erhalten, die zwischen [3HS-1LS] und [4HS] schalten können. Außerdem wurde versucht, eine Korrelation zwischen strukturellen Einflüssen der Lösungsmittel und Gegenionen auf das Gitterkation und auf seinen Spinzustand zu finden. Aufgrund der Komplexität des Systems und der Vielzahl an Einflüssen kann hier aber keine abschließende Aussage getroffen werden. Vielmehr ist es nötig, weitere Untersuchungen in dieser Richtung an einer noch größeren Auswahl von [2×2] Gitterkomplexen zu unternehmen, um ein umfassenderes Verständnis zu erhalten. Der Komplex **3(PF₆)₄×THF** weist den seltenen und für QCA notwendigen [2HS-2LS] Zustand auf, sowohl in Lösung als auch im Festkörper. Es konnte gezeigt werden, dass er strukturell sehr eng Verwandt ist mit dem bekannten Komplex [Fe₄L^{Me}₄](BF₄)₄, der denselben Spinzustand aufweist. Die beiden Liganden **HL^{Me}** und **HL^{Br}** sind elektronisch sehr unterschiedlich, es wird daher geschlussfolgert, dass die Gegenionen und Lösungsmittel einen stärkeren Einfluss auf das magnetische Verhalten haben als der elektronische Einfluss des Liganden.

4.2 Iodsubstituierte [2×2] Gitter mit Fe(II)

Der hier gezeigte Ligand HL^{I} wurde als Zwischenstufe auf dem Weg zu photoaktivierbaren [2×2] Gitterkomplexen (Kapitel 5) erhalten. Dies war notwendig geworden, da der Ligand HL^{Br} nicht weiter funktionalisiert werden konnte. Um tiefere Einblicke in die Chemie der [2×2] Gitter zu erhalten wurden eine Reihe von Gitterkomplexen mit HL^{I} dargestellt, hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht und mit den in Kapitel 5 vorgestellten Komplexen verglichen.

4.2.1 Ligand- und Komplexsynthese

Der Ligand HL^{I} wurde durch Funktionalisierung des Liganden HL^{H} , dessen Herstellung in Kapitel 3.1 beschrieben wird, erhalten. Eine zur Synthese von HL^{Br} analoge Reaktion (Kap. 4.1.1) mit elementarem Iod scheiterte jedoch, stattdessen wurde mit *N*-Iodsuccinimid (NIS) und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure gearbeitet (Abbildung 4.24). Hierbei ist es sehr wichtig, zu Beginn der Reaktion die Temperatur bei 0° C zu halten, da ansonsten sehr viel eines braunen, nicht weiter charakterisierten Nebenprodukts gebildet wird. Die Funktionalisierung findet selektiv an der 4-Position des Pyrazols statt.

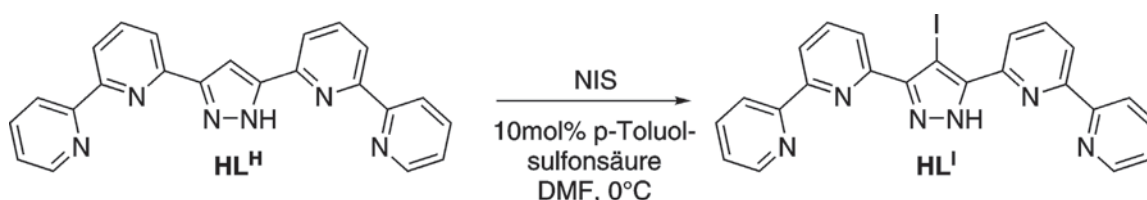


Abbildung 4.24: Schematische Darstellung der Synthese von HL^{I} .

Die Komplexsynthese von $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{ClO}_4)_4$ ($\mathbf{4}(\text{ClO}_4)_4$) und $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{BF}_4)_4$ ($\mathbf{4}(\text{BF}_4)_4$) verläuft analog zu den in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Synthesen von $\mathbf{3}(\text{ClO}_4)_4$ und $\mathbf{3}(\text{BF}_4)_4$. Der in absolutiertem Methanol unlösliche Ligand wird mit Natrium*tert*butanolat deprotoniert und geht dabei in Lösung. Nach etwa zehn Minuten wird die Lösung dann zu einer Lösung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben, wobei das gewünschte Produkt fast quantitativ ausfällt. Das Rohprodukt wird über Celite® filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und anschließend mit Acetonitril extrahiert. Es ist zu beachten, dass diese Komplexe wesentlich besser in Methanol löslich sind als ihre bromosubstituierten Analoga, wodurch die Ausbeuten geringer sind. Dieser Nachteil wurde aber in Kauf genommen, da durch diese Vorschrift sehr sauberes Material erhalten werden konnte. Weil auch bei diesen Komplexen die Abhängigkeit der Magnetisierbarkeit von Gegenionen und Lösungsmitteln untersucht werden sollte, wurde der Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{PF}_6)_4$ ($\mathbf{4}(\text{PF}_6)_4$) durch Umsalzen von $\mathbf{4}(\text{ClO}_4)_4$ hergestellt. Dazu wurde $\mathbf{4}(\text{ClO}_4)_4$ in wenig Acetonitril aufgenommen und mit wässriger gesättigter KPF_6 -Lösung versetzt. Das ausgefallene



Rohprodukt wurde abfiltriert, erneut in Acetonitril aufgenommen und erneut mit KPF_6 -Lösung gefällt, um gemischte Gegenionen auszuschließen. Neben diesen Eisen-Gittern wurden außerdem die Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4](\text{ClO}_4)_4$ (**7**(ClO_4)₄) und $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{L}_4](\text{ClO}_4)_4$ (**8**(ClO_4)₄) hergestellt, die in Kapitel 4.4 besprochen werden.

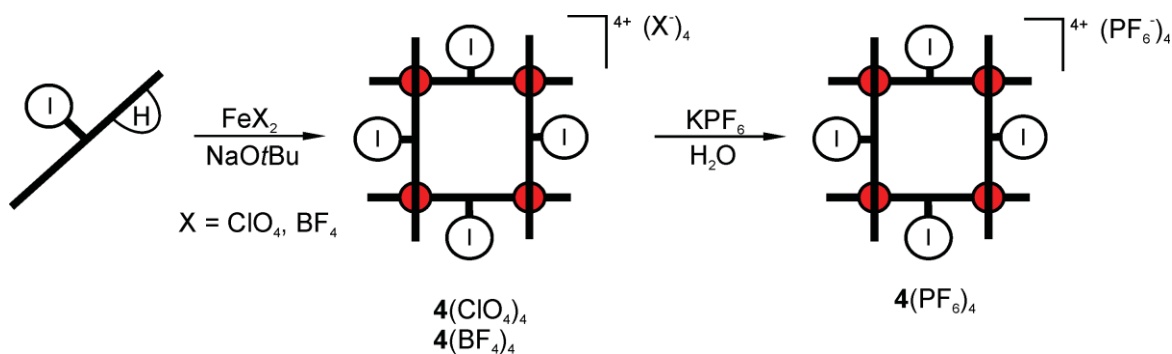


Abbildung 4.25: Schematische Darstellung der Komplexsynthesen mit dem Liganden HL^{I} .

Die Molekülstruktur von $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ ist in Abbildung 4.26 ohne Gegenionen und Lösungsmittel gezeigt. Da auch hier die Festkörperstruktur vom Gegenion und den zur Kristallisation verwendeten Lösungsmitteln abhängt, soll nur kurz auf die allgemeine Struktur eingegangen werden. Zwei Paare zueinander paralleler Liganden stehen senkrecht aufeinander und bilden dadurch die gewünschte [2×2] Matrix. An den Kreuzungspunkten der Liganden werden vier $\{\text{N}_6\}$ Taschen ausgebildet, die alle mit einem $\text{Fe}(\text{II})$ Ion besetzt sind und verzerrte Oktaeder bilden. Die Liganden sind nicht planar sondern verdrillt und parallele Liganden gestaffelt.

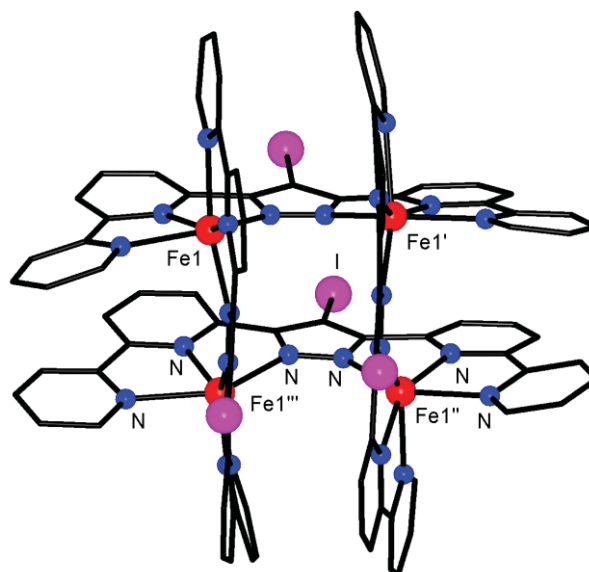


Abbildung 4.26: Molekülstruktur von $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$. Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind nicht gezeigt.

Nomenklatur und Probenvorbereitung

In Kapitel 4.1.3 wurde gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften der $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe mit HL^{Br} als Liganden wesentlich von den Gegenionen und cokristallisiertem Lösungsmittel abhängen. Dasselbe gilt auch für die hier behandelten Komplexe, sodass ebenfalls die Nomenklatur $4(\text{X})_4 \times \text{Lsm}$ zum Einsatz kommt. Hierbei entspricht X dem Gegenion (BF_4^- , ClO_4^- oder PF_6^-) und ‚Lsm‘ dem Lösungsmittel, welches bei der Kristallisation zur Diffusion verwendet wurde. Dieses entspricht nicht notwendigerweise dem Lösungsmittel im Kristallgitter. Da die Einkristalle an Luft schnell Lösungsmittelmoleküle verlieren und sich dabei ihre magnetischen Eigenschaften ändern, ist es wichtig, dass sie sich unter Mutterlauge befinden, und für Festkörpermessungen zügig in ein schwerflüchtiges und hydrophobes Öl überführt werden. Für Mößbauer Messungen wurde dabei kommerziell erhältliches Motoröl, für Messungen am SQUID Magnetometer polyfluorierter Polyether (PFPE Öl) verwendet. Die Vorbereitung der SQUID Proben gestaltet sich hierbei besonders schwierig. Da die Masse der Substanz bestimmt werden muss, aber die Kristalle Lösungsmittel verlieren wurden sie schnell auf die Waage gelegt, trockengetupft, die Masse abgelesen und die Kristalle in das Öl überführt. Hierbei treten nicht unerhebliche Wägefehler auf, sodass bei der Interpretation der Daten besondere Vorsicht geboten ist. Die Übereinstimmung der so gewonnenen magnetischen Daten mit den anderen Methoden, hauptsächlich Mößbauer und Röntgenstrukturanalyse, zeigt aber, dass diese Art der Probenvorbereitung grundsätzlich geeignet ist verlässliche Daten zu produzieren. Auf eine Anpassung der SQUID Daten wurde verzichtet, stattdessen wurden die Abweichungen als unvermeidbar hingenommen. Bei der Synthese der Komplexe müssen



strikt inerte Bedingungen eingehalten werden um saubere Substanz zu erhalten, diese ist dann jedoch an Luft sehr stabil, sodass alle Messungen in Lösung sowie die Kristallisation durch Diffusion eines unpolaren Lösungsmittels in eine Lösung des Komplexes in *N*-Dimethylformamid an Luft durchgeführt werden konnten. Erst bei den Festkörperuntersuchungen muss dann wieder darauf geachtet werden, dass die Einkristalle jederzeit von Mutterlauge oder hydrophobem Öl umgeben sind.

4.2.2 Untersuchungen in Lösung

Alle Untersuchungen in Lösung wurden mit einkristallinem Material von $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ durchgeführt, das in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst wurde.

Massenspektrometrie

Abbildung 4.27 zeigt das Massenspektrum von $4(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril, welches mittels positiver Elektrosprayionisation aufgenommen wurde. Der intensivste Peak bei $m/z = 557.1$ entspricht dem intakten, vierfach geladenen Komplexkation 4^{4+} (linkes Inset), ein weiterer, deutlich kleinerer Peak bei $m/z = 525.9$ entspricht einem Komplexkation bei dem ein Iodsubstituent durch ein Wasserstoffatom ersetzt wurde (rechtes Inset). Da keine weiteren Peaks zu sehen sind, kann davon ausgegangen werden, dass der aus vier Liganden und vier Metallionen bestehende Komplex auch in Lösung bei niedrigen Konzentrationen stabil ist. Ob der kleinere Peak tatsächlich von vorhandenem, teilweise zerfallenem Komplex $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}}\text{L}_3](\text{ClO}_4)_4$ stammt, oder erst in dem Gerät entsteht, konnte nicht zweifelsfrei geklärt werden. Der eingesetzte Ligand HL^{I} ist jedoch frei von seinem Vorläufer HL^{H} , was durch NMR und ESI-MS gezeigt werden konnte, und auch nach mehrmaligem Umkristallisieren bzw. mehreren Tagen in Lösung nimmt die Intensität des teilweise zerfallenen Komplexkations nicht zu. Diese beiden Befunde deuten darauf hin, dass die Substanz nicht etwa durch teilweise zerfallenen Komplex verunreinigt ist, sondern dieser vielmehr erst unter den harten Bedingungen im ESI-MS Gerät entsteht.

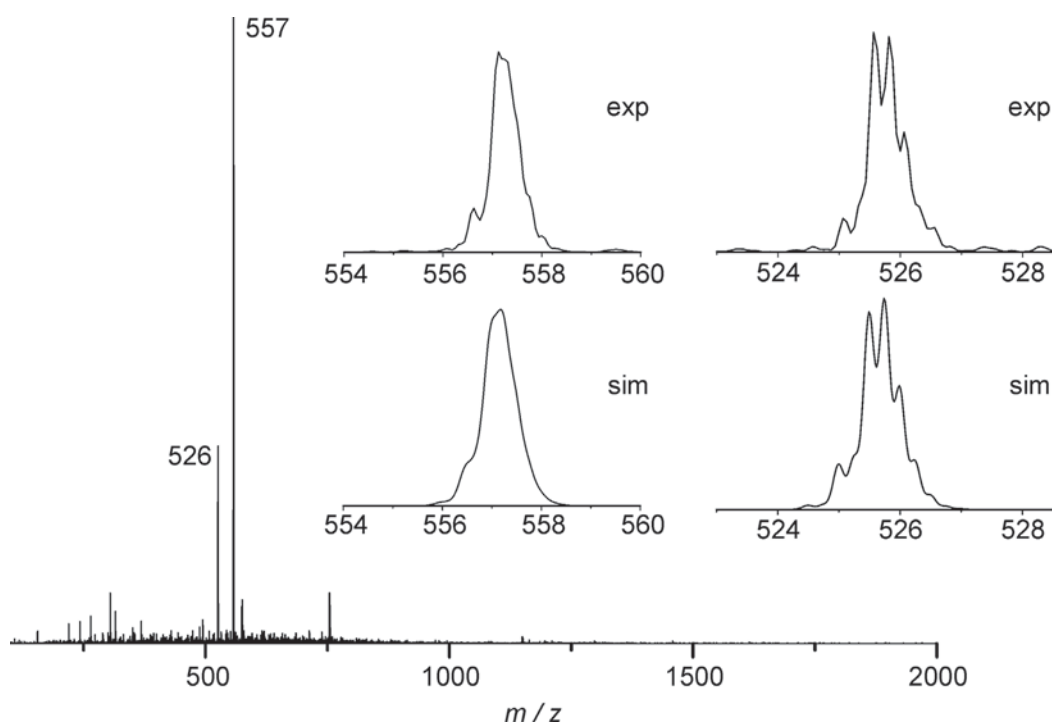


Abbildung 4.27: ESI MS (MeCN, m/z) von $4(\text{ClO}_4)_4: 4^+$ 557.1 (100%), $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}}\text{L}_3]^{4+}$, 525.9 (30%). Inset: Vergleich experimenteller mit simulierten Daten des Hauptpeaks (links) sowie des zweithöchsten Peaks (rechts).

Wird die Konzentration weiter verringert, so kann man einen Peak bei $m/z = 1058$ beobachten, der dem *corner*-Komplex $[\text{FeL}_2]^+$ entspricht und bei stärkerer Verdünnung an Intensität zunimmt. Wie auch bei $3(\text{ClO}_4)_4$ kann man daraus schließen, dass die Komplexbildung in Lösung stabil ist, wenig mit den Gegenionen und Lösungsmittelmolekülen wechselwirkt und erst bei sehr starken Verdünnungen in den *corner*-Komplex und freies Fe(II) zerfällt.

Elektrochemie

Die elektrochemischen Eigenschaften von $4(\text{ClO}_4)_4$ wurden durch cyclovoltammetrische Messungen in Acetonitril untersucht. In Abbildung 4.28 ist eine Messung zwischen ca. -2.5 V und 1.7 V gegen SCE gezeigt. In der Reduktion sieht man zwischen -1.0 V und -2.5 V gegen SCE sehr viele unübersichtliche Signale, die von ligandbasierten, irreversiblen Prozessen stammen, jedoch nicht zugeordnet werden können. In der Oxidation sind drei Signale zu sehen, die im Folgenden genauer betrachtet werden sollen.

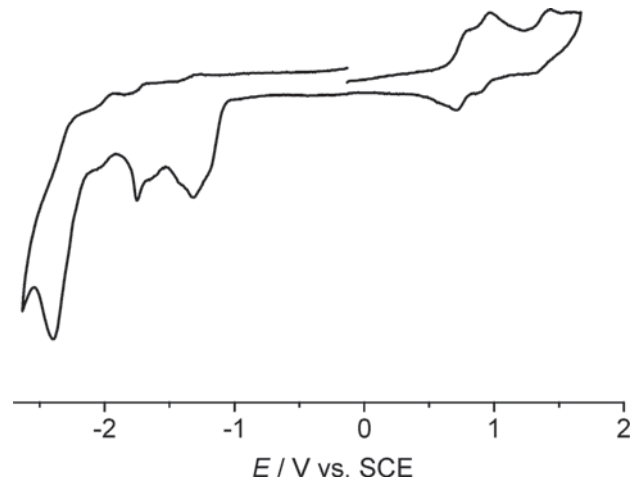


Abbildung 4.28: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $4(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1 M NH_4PF_6 als Leitsalz über den Bereich von -2.5 V bis 1.7 V vs. SCE bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Die ersten beiden Oxidationen entsprechen zwei metallzentrierten Einelektronenoxidationen, bei denen vermutlich zunächst zwei gegenüberliegende Eisen(II) Ionen zu Eisen(III) oxidiert werden (analog zu $3(\text{ClO}_4)_4$ in Kapitel 4.1.2, $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}}_4]^{4+}$ und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4]^{4+}$).^[42,231] Unabhängig von der Vorschubgeschwindigkeit (siehe Abbildung 4.29) betragen ihre Potentiale $E_{1/2} = 748$ mV und 931 mV gegen SCE. Mit Peakseparationen von 69 mV und 80 mV bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s können diese als reversibel betrachtet werden. Wie erwartet nimmt die Peakseparation bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten etwas zu, auf 96 mV und 114 mV bei einer Geschwindigkeit von 1000 mV/s.

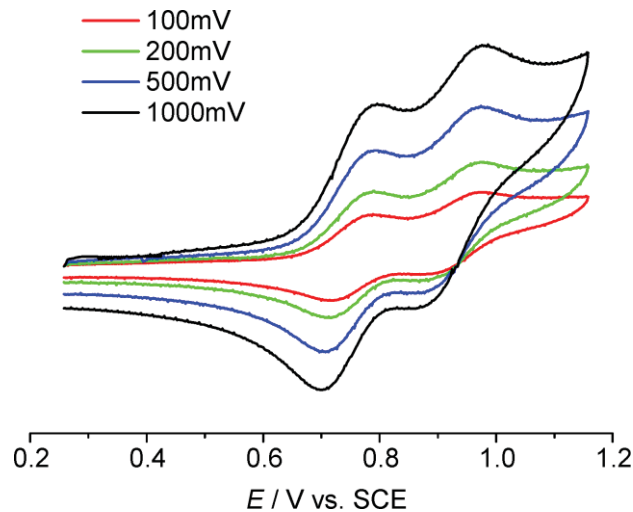


Abbildung 4.29: Cyclovoltammetrische Untersuchungen von $4(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit $0.1 \text{ M NH}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz über den Bereich von ca. 0.2 V bis 1.2 V vs. SCE bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

Die beiden zu erwartenden Oxidationsprozesse der verbliebenen Eisen(II) Ionen überlagern sich mit der einsetzenden irreversiblen Oxidation der Liganden. Zumindest der erste dieser beiden Prozesse ist als Schulter im Voltammogramm zu erkennen. Bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s (Abbildung 4.28 und Abbildung 4.30 links) ist dieser Prozess deutlicher zu erkennen, ebenso wie in der *square wave voltammetry* Messung (Abbildung 4.30 rechts). Er besitzt ein Potential von $E_{1/2} = 1377 \text{ mV}$ gegen SCE und ist mit einer Peakseparation von 113 mV als quasireversibel einzustufen.

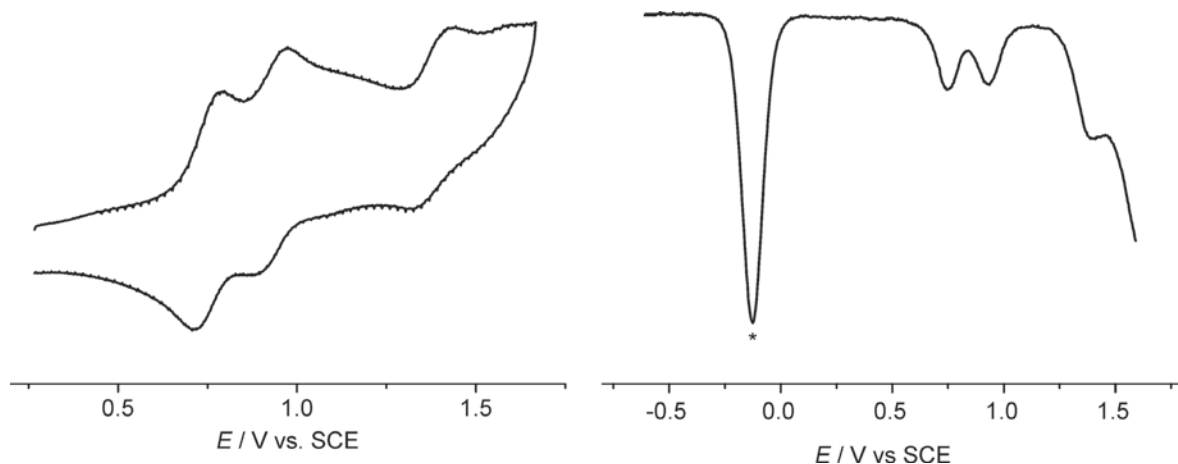


Abbildung 4.30: Links: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $4(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit $0.1 \text{ M NH}_4\text{PF}_6$ als Leitsalz über den Bereich von 0.25 V bis 1.7 V vs. SCE mit einer



Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Rechts: *Square wave voltammetry* Messung. Der Stern markiert den internen Standard Decamthylferrocen.

Ein Vergleich mit den methyl-, bromo- und unsubstituierten Analoga weist keinerlei Überraschung auf. Die Iodogruppe hat einen –I-Effekt, allerdings weniger ausgeprägt als bei der Bromogruppe. Entsprechend geringer sind die Potentiale der Oxidationsprozesse und zwar um 68 mV bzw. 52 mV. Im Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung, die keinen derartigen Effekt aufweist, sind die Potentiale um 106 mV, 148 mV und 120 mV höher, verglichen mit der methylsubstituierten Verbindung die einen +I-Effekt besitzt sogar um 230 mV, 257 mV und 200 mV (Tabelle 4.3).

Tabelle 4.3: Vergleich der Potentiale $E_{1/2}$ der vier Oxidationsschritte (grau hinterlegt) gegen SCE und der Peakseparationen ΔE der vier Verbindungen $\mathbf{3}(\text{ClO}_4)_4$, $\mathbf{4}(\text{ClO}_4)_4$, $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}_4}]^{4+}$ und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}_4}]^{4+}$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

Verbindung		1.Oxidation	2.Oxidation	3.Oxidation	4.Oxidation
$[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Br}_4}]^{4+}$	$E_{1/2}$ / mV	816	983		
	ΔE / mV	122	122		
$[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{I}_4}]^{4+}$	$E_{1/2}$ / mV	748	931	1377	
	ΔE / mV	69	80	113	
$[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}_4}]^{4+}$	$E_{1/2}$ / mV	642	783	1257	1438
	ΔE / mV	67	73	85	80
$[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}_4}]^{4+ \text{ a)}$	$E_{1/2}$ / mV	518	674	1177	1401
	ΔE / mV	102	108	135	138

a) bei 1000 mV/s.

UV/vis Spektroskopie

Um die spektroskopischen Eigenschaften von $\mathbf{4}(\text{ClO}_4)_4$ zu untersuchen wurden Lösungen verschiedener Konzentration in Acetonitril hergestellt, und ihr Absorptionsverhalten zwischen 200 und 3000 nm analysiert. Beobachtet wurden fünf Banden (Abbildung 4.31 oben links), zum einen drei Banden im UV-Bereich bei $\lambda_{\text{max}} = 243$ ($\epsilon_{\text{M}}/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 89500$), 276 (70200) und 334 (54000) nm, die vermutlich ligandbasierten $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen zugeordnet werden. Zum anderen sieht man zwei Banden im sichtbaren Bereich bei 564 (4930) nm und als Schulter bei 657 (1380) nm die vermutlich MLCT Übergängen zugeordnet werden. Das Spektrum ist vergleichbar mit dem der in Kapitel 3.3 gezeigten dreikernigen Verbindung $\mathbf{1}(\text{ClO}_4)_4$ und des Bromoanalogon $\mathbf{3}(\text{ClO}_4)_4$.

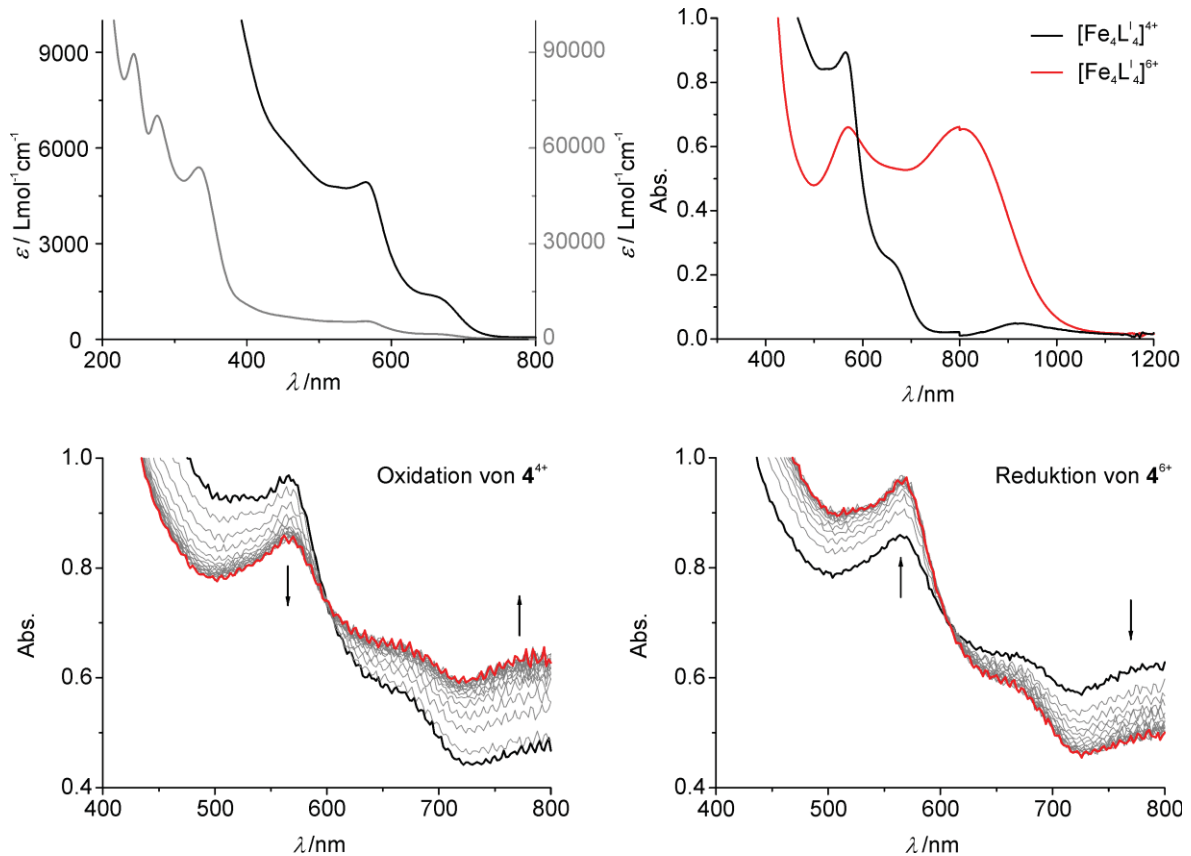


Abbildung 4.31: Oben links: UV/vis Spektren von $4(\text{ClO}_4)_4$. Oben rechts: Sichtbare Banden von $[\text{Fe}_4\text{L}_4]^{4+}$ (schwarz) und $[\text{Fe}_2\text{Fe}_2\text{L}_4]^{6+}$ (rot). Unten: UV/vis Spektren während der zweifachen Oxidation von $[\text{Fe}_4\text{LBr}_4]^{4+}$ (links) und während der zweifachen Reduktion von $[\text{Fe}_2\text{Fe}_2\text{LBr}_4]^{6+}$ (rechts).

Spektroelektrochemie

Zur weiteren Charakterisierung der oxidierten Spezies wurden die spektroskopischen Eigenschaften von $4(\text{ClO}_4)_4$ zeitaufgelöst während der zweifachen elektrochemischen Oxidation aufgenommen. Bei dem hier verwendeten Aufbau befindet sich die Arbeitselektrode, ein Platinnetz, im Strahlengang, was zu einer verschobenen Nulllinie führt. Da sich die Stärke der Absorption schon bei kleinen Bewegungen des Platinnetzes ändert ist eine Basislinienkorrektur nicht sinnvoll und wurde auch nicht durchgeführt. In Abbildung 4.31 unten links sieht man die Änderungen des Absorptionsspektrums der Verbindung $4(\text{ClO}_4)_4$ während eine Spannung von 1.25 V gegen SCE angelegt ist, was einer Zweielektronenoxidation entspricht. Der Peak bei 564 nm, der wohl einem MLCT vom Fe(II) auf den Liganden zugeordnet werden kann, geht dabei zurück. Ein neuer und sehr breiter Peak entsteht bei etwa 800 nm und kann vermutlich einem LMCT von den Liganden auf die entstandenen Fe(III) Ionen zugeordnet werden. Obwohl es sich um einen Zweielektronenprozess handelt, kann ein isobestischer Punkt gefunden werden, was dafür spricht, dass beiden oxidierten Fe(II) Ionen sehr ähnlich und voneinander unabhängig sind.



Sowohl vor, als auch nach der elektrochemischen Oxidation wurde ein Spektrum bis ins nahe IR aufgenommen, um eventuelle *intervalence charge transfer* (IVCT) Übergänge ausmachen zu können. Zwischen 200 und 3000 nm sind allerdings lediglich die bereits diskutierten Peaks zu finden (bis 1200 nm in Abbildung 4.31 oben rechts dargestellt). Zur Überprüfung der elektrochemischen Reversibilität wurde anschließend eine Spannung von 0 V gegen SCE angelegt und erneut zeitaufgelöst gemessen (Abbildung 4.31 unten rechts). Der bei 800 nm entstandene Peak geht wieder zurück und der Peak bei 564 nm steigt wieder bis zu seiner ursprünglichen Intensität an.

Aufgrund der Erfahrung, dass die zweifache Oxidation der analogen Verbindung $3(\text{ClO}_4)_4$ elektrochemisch reversibel, aber nicht über einen längeren Zeitraum stabil ist, wurde eine Probe von $4(\text{ClO}_4)_4$ in einer *Schlenk* Küvette vor und nach der Oxidation sowie nach einem Tag gemessen (siehe Anhang, Abbildung 10.2). Auch diese oxidierte Probe ist nicht über einen längeren Zeitraum stabil, sodass darauf verzichtet wurde die oxidierte Spezies zu isolieren.

Mößbauer Spektroskopie in Lösung

Um die Eigenschaften von 4^{4+} in Lösung untersuchen zu können, wurde eine gesättigte Lösung von $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ in Acetonitril hergestellt, eingefroren und bei 80 K gemessen. Zu sehen sind zwei Dubletts im Verhältnis 50:50 mit den Parametern $\delta = 0.35 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 1.03 \text{ mms}^{-1}$, was LS-Fe(II) zugeordnet werden kann (Abbildung 4.32, blaues Unterspektrum), und $\delta = 1.07 \text{ mms}^{-1}$ und $\Delta E_Q = 2.49 \text{ mms}^{-1}$, was auf HS-Fe(II) zurückzuführen ist (Abbildung 4.32, rotes Unterspektrum). Die möglichen Erklärungen für dieses Spektrum sind eine [HS-HS-LS-LS] Anordnung der vier Fe(II) Zentren oder die für QCA notwendige alternierende [HS-LS-HS-LS] Anordnung. Ein direkter Nachweis für den Zustand in Lösung ist nicht möglich, jedoch liegen alle bisher erhaltenen [2HS-2LS] Systeme ($[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4](\text{BF}_4)_4^{[231]}$, $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ und $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$) im Festkörper in alternierender Anordnung vor.

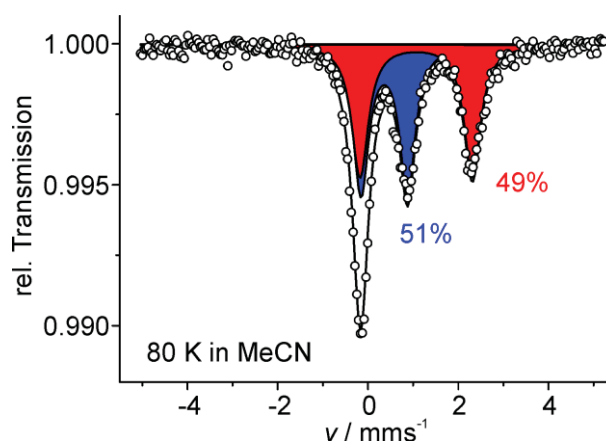


Abbildung 4.32: Mößbauerspektrum von $4(\text{ClO}_4)_4$ gemessen als gefrorene Lösung in Acetonitril bei 80 K.

4.2.3 Untersuchungen am Festkörper

In Kapitel 4.1.3 wurde gezeigt, dass die magnetischen Eigenschaften des Komplexkations $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Br}_4}]^{4+}$ wesentlich von cokrystallisierten Lösungsmitteln und Gegenionen abhängen, da diese eine Änderung der Koordinationsgeometrie mit sich bringen können. Um dieses Verhalten besser zu verstehen, sollten daher die Verbindungen $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$, $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$, $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ sowie $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ kristallisiert und charakterisiert werden. Im folgenden Kapitel 4.3 sollen diese mit den entsprechenden Verbindungen $3\text{X}_4 \times \text{Lsm}$ verglichen werden. Auch hier ergab sich das Problem, dass die Kristalle an Luft Lösungsmittel verlieren und dabei ihre magnetischen und strukturellen Eigenschaften ändern. Alle Messungen fanden daher unter Öl statt. Bei den magnetischen Messungen stößt man dabei auf das Problem, dass die Masse der Probe möglichst genau bestimmt werden muss. Dazu wird die Probe aus der Mutterlauge auf die Waage gelegt, anhaftendes Lösungsmittel zügig entfernt, die Masse abgelesen und die Probe in das PFPE Öl überführt. Wartet man nicht lang genug, wird anhaftendes Lösungsmittel mitgewogen, wartet man dagegen zu lang, verliert die Probe Lösungsmittel aus dem Kristallgitter. Die erhaltenen Daten wurden nicht angepasst. Eine gute Übereinstimmung zwischen magnetischen Daten und Mößbauer- bzw. Strukturmessungen deutet aber darauf hin, dass dieses Vorgehen grundsätzlich geeignet ist.

**Tabelle 4.4:** Gesammelte Mößbauer Parameter für kristalline Proben von $4(X)_4 \times \text{solv}$ bei 80 K.

$X \times \text{solv}$	Spezies	δ / mms^{-1}	$\Delta E_Q / \text{mms}^{-1}$	A / %
$\text{PF}_6 \times \text{MTBE}$	HS-Fe(II)	1.04	2.38	100
$\text{BF}_4 \times \text{THF}$	LS-Fe(II)	0.36	0.91	27
	HS-Fe(II)	1.05	2.71	73
$\text{ClO}_4 \times \text{DME}$	LS-Fe(II)	0.40	0.93	29
	HS-Fe(II)	1.05	2.63	71

Alle kristallisierten Verbindungen weisen wie gewünscht eine matrixartige, tetranukleare [2×2] Gitterstruktur auf, bei der die vier Ecken mit Fe(II) Ionen in $\{N_6\}$ Umgebung besetzt sind. Die magnetischen Daten zeigen einen Abfall der Magnetisierbarkeit unterhalb von 30 K auf fast null, was an der Nullfeldaufspaltung der HS-Fe(II) Ionen liegt.^[106] Dies wird bei den einzelnen Verbindungen nicht weiter erläutert. Alle HS-Fe(II) Ionen weisen zwei besonders lange Fe···N Bindungen zu den terminalen Pyridinen, alle LS-Fe(II) zwei besonders kurze Bindungen zu den zum Pyrazol benachbarten Pyridinen auf. Dieses Phänomen wurde bereits bei den Verbindungen $3X_4$ beobachtet (siehe Abbildung 4.18 in Kapitel 4.1.4) und wird hier ebenfalls nicht weiter ausgeführt.

Eine Mößbauer Messung von $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ bei 80 K weist ein HS zu LS-Verhältnis von 3:1 auf (HS-Fe(II): $\delta = 1.05 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.63 \text{ mms}^{-1}$; LS-Fe(II): $\delta = 0.40 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.93 \text{ mms}^{-1}$; Abbildung 4.33 rechts). Die Messung der magnetischen Eigenschaften zeigt, dass dieser [3HS-1LS] Zustand über den gesamten Temperaturbereich von 30 bis 300 K erhalten bleibt. Der Wert χ_{MT} steigt lediglich graduell von 8.40 auf $9.88 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ an (Abbildung 4.33 links). Unterstützt wird dieser Befund durch die Molekülstruktur bei 133 K. Drei Fe(II) Ionen weisen durchschnittliche Fe···N Bindungslängen von 2.2 Å und $S(O_h)$ Werte zwischen etwa 6 und 7 auf, was eindeutig HS-Fe(II) zugeordnet werden kann. Das vierte Fe(II) Ion hat einen Abstand von 2.0 Å zu den Donoratomen und einen $S(O_h)$ Wert von 2.2, was LS-Fe(II) zugeordnet werden kann (Tabelle 4.5). Eine Mößbauer Messung bei 8 K zeigt, dass der Abfall der Magnetisierbarkeit unterhalb 30 K tatsächlich auf Nullfeldaufspaltung zurückzuführen ist, nicht auf einen SCO (siehe Anhang, Abbildung 10.3).

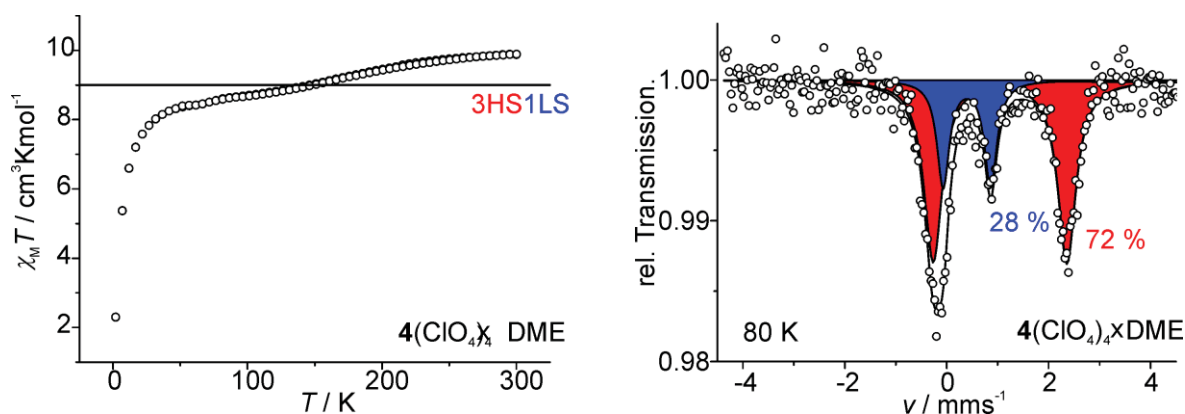


Abbildung 4.33: Links: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ von 2 bis 300 K. Rechts: Mößbauerspektrum von $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DMF}$ bei 80 K.

Zuvor wurde die grundsätzliche Struktur am Beispiel von $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ erläutert. Da kleine Änderungen der Struktur einen Wechsel des Spinzustands bedeuten, soll in diesem Teil eine ausführliche Strukturdiskussion stattfinden. Die Molekülstruktur von $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ weist vier kristallographisch unterschiedliche Fe(II) Ionen auf. Wie oben bereits erläutert können drei davon eindeutig HS-Fe(II) und eines LS-Fe(II) zugeordnet werden. Die Fe-Fe-Fe Winkel betragen ca. 90° , Die Fe...Fe Abstände gemittelt 4.46 \AA . Die Liganden sind insgesamt relativ stark verdrillt (siehe Abbildung 4.36). Ein Ligandenpaar ist mit 3.1° kaum, dass andere mit 18.1° stark gestaffelt.

Tabelle 4.5: Strukturparameter von $4(\text{X})_4 \times \text{Lsm}$ bei 133 K.

Verbindung	Fe-Ion	$d_{\text{mean}}(\text{Fe} \cdots \text{N})$ /Å	Spin- zustand	S(O _h)	S(itp)	Ligand- torsion ^{a)} /°
$4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$	1	2.21	HS	6.77	7.17	3.1/18.1
	2	2.17	HS	6.19	7.30	
	3	2.18	HS	6.42	7.46	
	4	1.96	LS	2.20	10.2	
$4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$	1, 1', 1'', 1'''	2.18	HS	7.03	6.57	12.6
$4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}^{\text{b)}$	1, 1', 1'', 1'''	2.19	HS	6.69	6.68	9.7
$4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$	1, 1'	1.97	LS	2.02	11.2	13.7
	2, 2'	2.20	HS	7.94	5.69	

a) Torsionswinkel I-C-C-I, b) gemessen bei Raumtemperatur, c) gemittelt über alle Fe(II) Ionen.



Die Molekülstruktur von $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ weist vier kristallographisch identische Fe(II) Ionen auf, die aufgrund der Verzerrung des Koordinationspolyeders ($S(\text{O}_h) = 7.03$) und des mittleren $\text{Fe} \cdots \text{N}$ Abstands von 2.2 \AA HS-Fe(II) zugeordnet werden können (Tabelle 4.5). Diese Annahme wird von einer Mößbauer Messung bei 80 K (HS-Fe(II): $\delta = 1.04 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.38 \text{ mms}^{-1}$; Abbildung 4.34 rechts) bestätigt (siehe Abbildung 4.34). Die Fe-Fe-Fe Winkel betragen 88° , die $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ Abstände 4.33 \AA . Die Liganden sind auf einer Seite mit 11.3° mäßig, auf der anderen Seite mit 16.0° stärker verdrillt (siehe Abbildung 4.36). Die Liganden sind zueinander um 12.6° gestaffelt.

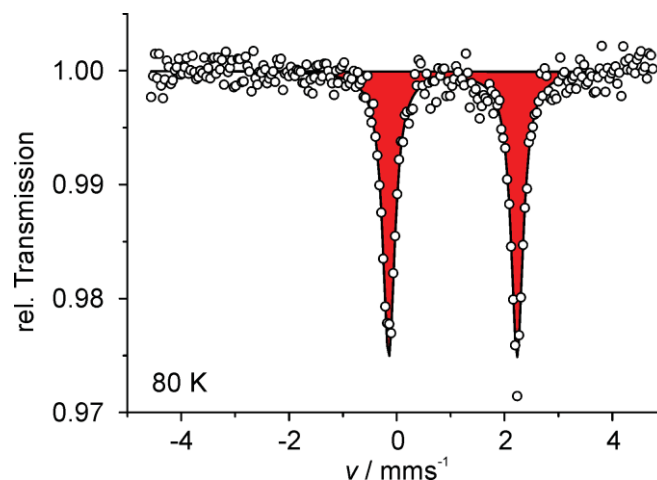


Abbildung 4.34: Mößbauerspektrum von $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ bei 80 K.

Kühlt man einen Einkristall der dritten Verbindung $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ ab, so verliert dieser makroskopisch seine Struktur und damit die Eigenschaft zu streuen. Die Molekülstruktur wurde daher röntgenographisch bei Raumtemperatur bestimmt. Bei dieser Temperatur besitzt die Verbindung vier kristallographisch identische HS-Fe(II) Ionen (erneut zu erkennen an den mittleren $\text{Fe} \cdots \text{N}$ Abständen von 2.2 \AA und der starken Verzerrung des Koordinationspolyeders) die sich wannenförmig anordnen, Fe-Fe-Fe Winkel von 89° und $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ Abstände von 4.42 \AA besitzen. Die Liganden sind auf einer Seite wenig, auf einer Seite stark verdrillt (9.6° und 17.6°) und gegeneinander um 9.7° gestaffelt (siehe Abbildung 4.36). Die magnetische Messung von 2 bis 300 K bestätigt das Vorliegen einer [4HS] Spezies bei 300 K ($\chi_M T = 11.8 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) und zeigt, dass ein gradueller Übergang in den [3HS-1LS] Zustand erfolgt ($\chi_M T = 8.72 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ bei 131 K, Abbildung 4.35 links). Dieser Übergang wird durch eine Mößbauer Messung bei 80 K mit einem HS zu LS Verhältnis von 73:27 bestätigt (HS-Fe(II): $\delta = 1.05 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 2.71 \text{ mms}^{-1}$; LS-Fe(II): $\delta = 0.36 \text{ mms}^{-1}$, $\Delta E_Q = 0.91 \text{ mms}^{-1}$, Abbildung 4.35 rechts). Eine Mößbauer Messung bei 7 K (siehe Anhang, Abbildung 10.4) bestätigt, dass es sich bei dem starken Abfall der Magnetisierbarkeit unterhalb von 30 K lediglich um Nullfeldaufspaltung und nicht um einen SCO handelt.

Mößbauer Messungen bei höheren Temperaturen zum Nachweis des graduellen Anstiegs des HS-Anteils waren aufgrund des hohen Halogenid Anteils und der damit verbundenen Qualitätsverschlechterung durch Absorption von γ -Strahlung nicht erfolgreich.

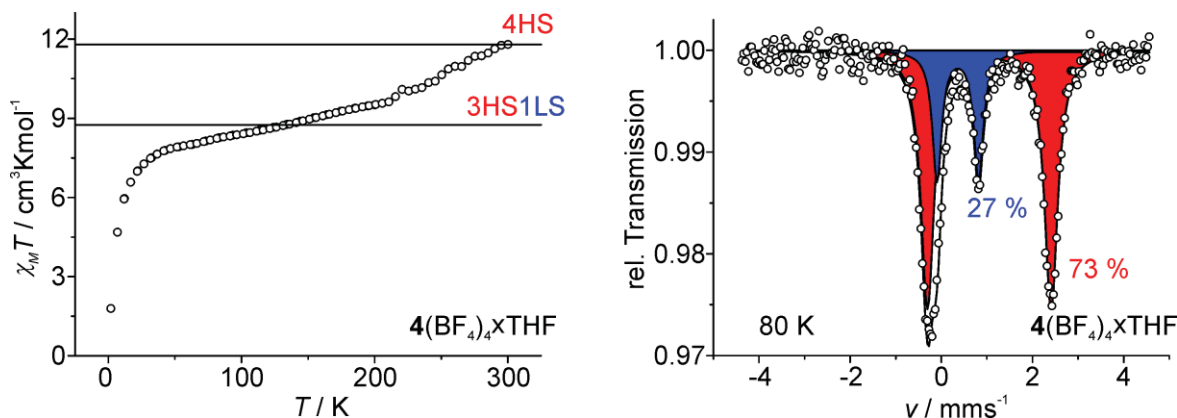


Abbildung 4.35: Links: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ von 2 bis 300 K. Rechts: Mößbauerspektrum von $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ bei 80 K.

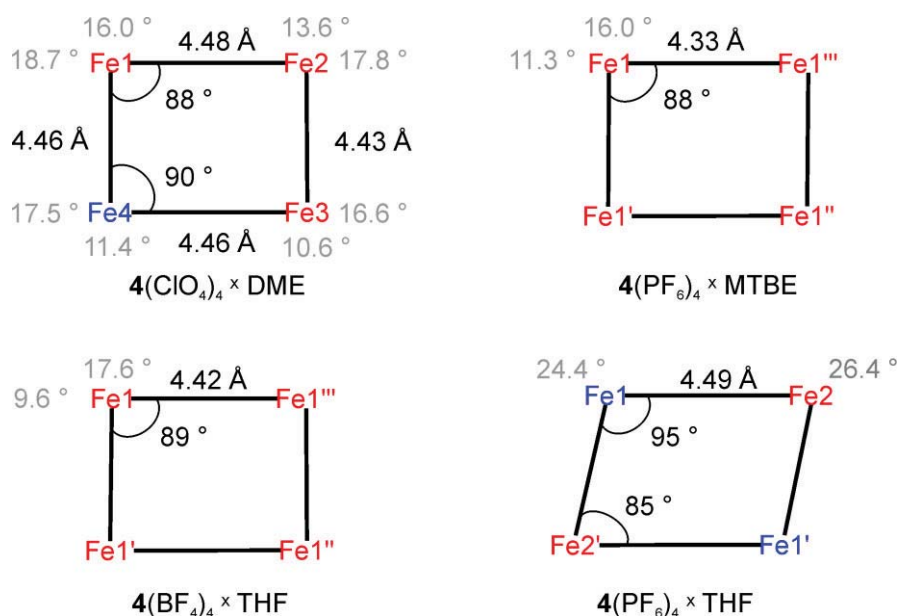


Abbildung 4.36: Fe...Fe Abstände, Fe-Fe-Fe Winkel (schwarz) und Torsionswinkel der terminalen Pyridine gegen das Pyrazolat desselben Liganden (grau).



Strukturelle Besonderheiten von $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$

Die Verbindung $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ nimmt eine besondere Stellung ein. Trotz zahlreicher Versuche diese Verbindung wie gewohnt zu kristallisieren wurde kein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristall erhalten. Erst bei Zugabe einer kleinen Menge festem Silberiodid wurden Kristalle von ausreichender Qualität erhalten. Da die Ausbeute an Kristallen sehr klein war konnte keine ausreichende Menge Substanz für magnetische Messungen erhalten werden, die Diskussion erstreckt sich daher lediglich über die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse. Durch Gasphasendiffusion von Tetrahydrofuran in eine Mischung des Komplexes in DMF und etwas festem Silber(I)iodid wurden rote, kubische Kristalle erhalten. Die Festkörperstruktur zeigt neben dem bekannten Motiv des $[\text{Fe}_4\text{L}_4^+]$ Gitterkations ein $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$ Gegenion. Dieses besteht aus einem Ag_4I_4 Gerüst, das einen idealen Kubus bildet und dessen Silberionen mit jeweils einem weiteren Iodidion verbunden sind. Auf jede Fläche des Kubus zeigt ein Gitterkation (Abbildung 4.37, links mit einem gezeigten Komplexkation in Seitenansicht, rechts in Draufsicht) derart, dass die Pyrazolate zweier paralleler Liganden beinahe senkrecht zu der Kubusfläche stehen, und die Iodsubstituenten am Pyrazolat auf die Iodidionen des Ag_4I_4 Gerüsts zeigen (Abbildung 4.38 links). Dabei bilden sie eine Halogenbindung aus, die nach *Van-der-Waals*-artigen Bindungen des Typ I oder Bindungen zwischen elektrophilen und nucleophilen Halogeniden (Typ II) kategorisiert werden kann.^[238] Die Voraussetzung für Typ I, ähnliche Winkel für Ag-I-I und I-I-C, sind erfüllt, und auch die Bindungslänge I...I ist mit 3.41 Å typisch für Typ I Bindungen. Die Ausbildung dieser Bindungen ist eine mögliche Erklärung, weshalb $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ mit Silber(I)iodid kristallisiert, ohne jedoch nicht.

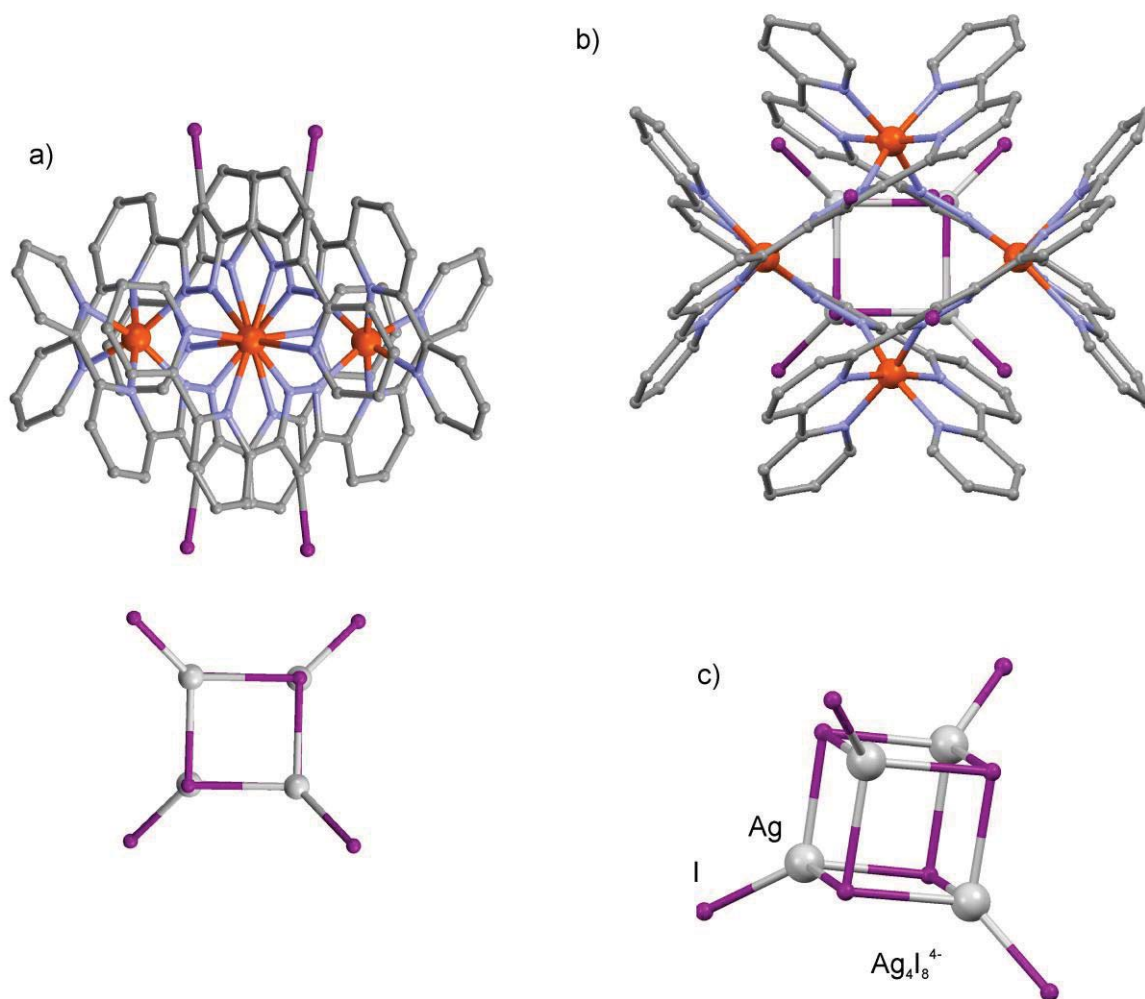


Abbildung 4.37: Molekülstruktur von $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ mit einem Komplexation $[\text{Fe}_4\text{L}_4]^{4+}$ und dem $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$ Cluster in a) Seitenansicht, b) Draufsicht und c) der $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$ Cluster gekippt. Weitere Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die Molekülstruktur weist je zwei kristallographisch identische LS-Fe(II) und HS-Fe(II) in alternierender Anordnung auf. Die mittleren $\text{Fe} \cdots \text{N}$ Abstände von 1.97 und 2.20 Å sowie die Verzerrung des Koordinationspolyeders ($S(\text{O}_h) = 2.0$ und 7.9) erlauben eine zweifelsfreie Zuordnung. Die vier Fe(II) Ionen liegen in einer perfekten Ebene und die Fe-Fe-Fe Winkel betragen 95° mit einem LS-Fe(II) in der Mitte und 85° mit einem HS-Fe(II) als zentrales Ion. Die $\text{Fe} \cdots \text{Fe}$ Bindungslängen betragen 4.49 Å. Die Liganden von $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ sind mit 24.4° und 26.4° von allen hier vorgestellten Verbindungen die am stärksten verdrehtesten und auch die Staffelung zweier Liganden ist mit 13.7° sehr hoch.

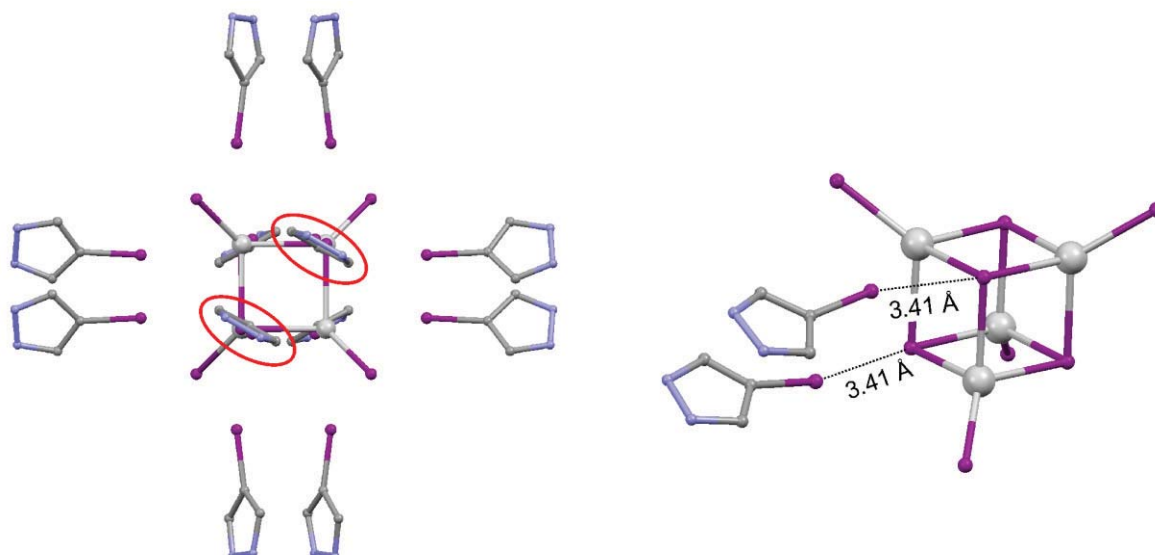


Abbildung 4.38: Links: Molekülstruktur des $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$ Clusters mit allen ihn umgebenden Pyrazolaten. Rot eingekreist sind die Pyrazolate, dessen Iodsubstituenten von vorn auf den Cluster zeigen. Rechts: Halogenbindungen vom Typ I zwischen einem Gitter und dem $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$ Cluster.

Ganz allgemein sind kubusartige Silber(I)halogenidverbindungen in der Literatur bekannt, von Verbindungen des Typs $[\text{Ag}_4\text{I}_4]$ gibt es beispielsweise eine Reihe Verbindungen, bei denen die für Ag(I) bevorzugte Koordinationszahl von vier durch N-Donorliganden,^[239] Phosphor-Donorliganden^[240] oder Arsenionen^[241] erreicht wird. Kubusartige Verbindungen des hier vorgestellten Typs $[\text{Ag}_4\text{I}_8]^{4-}$ sind hingegen äußerst selten. Zunächst sind zwei Verbindungen bekannt, bei denen dieser Cluster Teil einer eindimensionalen Ag-I Polymerkette ist.^[242,243] Lediglich *Jagner et al.* berichten von einer Verbindung, in der dieser Cluster als isoliertes Gegenion vorliegt, wobei die Symmetrie auf C_2 -Symmetrie erniedrigt ist.^[244]

Eine genauere Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen cokrystallisierten Lösungsmitteln und Gegenionen mit allen in diesem Kapitel vorgestellten Gitterkationen kann aus den in Kapitel 4.1.4 ausführlich erläuterten Gründen nicht stattfinden. Nach der Definition von Jeffrey^[233,245] besitzt lediglich $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ zwei potentielle, mäßig starke Wasserstoffbrückenbindungen. Eine qualitative Aussage zu den Wechselwirkungen muss auch hier ausbleiben.

4.3 Vergleich der Brom- und Iodsubstituierten Gitterkomplexe

Da erst seit wenigen Jahren bekannt ist, dass das Lösungsmittel im Kristallgitter einen derart großen Einfluss auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften der in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Gitterkomplexe hat, und den zuvor synthetisierten Verbindungen $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{H}}_4]^{4+[\text{42}]}$ und $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4]^{4+[\text{231}]}$ dementsprechend wenig Aufmerksamkeit in dieser Richtung geschenkt wurde, ist ein Vergleich der Festkörperstrukturen mit den in dieser Arbeit hergestellten Komplexe nicht zielführend. In Lösung dagegen ist ein Vergleich problemlos möglich. Wie schon in Kapitel 4.2.2 ausführlich gezeigt wurde, nehmen die Potentiale der metallbasierten Oxidationsprozesse in der Reihenfolge der Ligandsubstituenten Br, I, H, Me ab, was aufgrund der $-I$ Effekte der Halogenide und des $+I$ Effekts der Methylgruppe zu erwarten war. Auch die Maxima der Absorptionen im sichtbaren Bereich für sämtliche Komplexe verschieben sich in dieser Reihenfolge erwartungsgemäß zu kürzeren Wellenlängen (siehe Tabelle 4.6). Eine Ausnahme bildet hier die Schulter bei $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4]^{4+}$, die von allen Schultern die größte Wellenlänge aufweist. Dies liegt vermutlich daran, dass hier eine weitere, sehr breite Bande bei 880 nm vorliegt, die die Schulter teilweise überlagert. Mößbauer Messungen in Lösungen zeigen einen [2HS-2LS] Zustand, mit Ausnahme von $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{Me}}_4]^{4+}$ welches eine HS zu LS Verteilung von 27:73 aufweist. Eine Begründung hierfür konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 4.6: Maxima der Absorptionen im sichtbaren Bereich der Verbindungen $[\text{Fe}_4\text{L}^{\text{R}}_4]\text{X}_4$.

R	Br ^{a)}	I ^{b)}	H	Me
$\lambda^1_{\text{max}} / \text{nm}$	576	564	544	539
$\lambda^2_{\text{max}} / \text{nm}$	679	625	650	686

a) Kapitel 4.1.2 b) Kapitel 4.2.2

Im Hinblick auf die Festkörperstruktur können, wie oben erwähnt, nur die Verbindungen $3\text{X}_4 \times \text{solv}$ und $4\text{X}_4 \times \text{solv}$ verlässlich verglichen werden. Auffällig ist sofort, dass das magnetische Verhalten lediglich von den Gegenionen und dem zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel, nicht jedoch vom verwendeten Liganden abhängt. Beispielsweise kristallisieren sowohl $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ als auch $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ in der Raumgruppe I41/abd. Dies gilt interessanterweise auch für $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$, dessen Gegenion eine ähnliche Polarität, Größe und Symmetrie aufweist wie das BF_4^- Anion. Alle drei Verbindungen liegen bei tiefen Temperaturen im [3HS-1LS] Zustand, bei hohen Temperaturen im [4HS] Zustand vor. Weiterhin teilen sie die Eigenschaft, beim Abkühlen spröde zu werden, weshalb die Molekülstruktur röntgenographisch bei Raumtemperatur bestimmt wurde. Die Winkel der Elementarzelle betragen entsprechend dem tetragonalem Kristallsystem 90° , die Kantenlängen betragen $a = b = 24.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ und $c = 45.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$. In



Abbildung 4.39 sind die Molekülstrukturen des Komplexkations von $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ (grün) $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ (magenta) und $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ (blau) zum Vergleich übereinandergelegt.

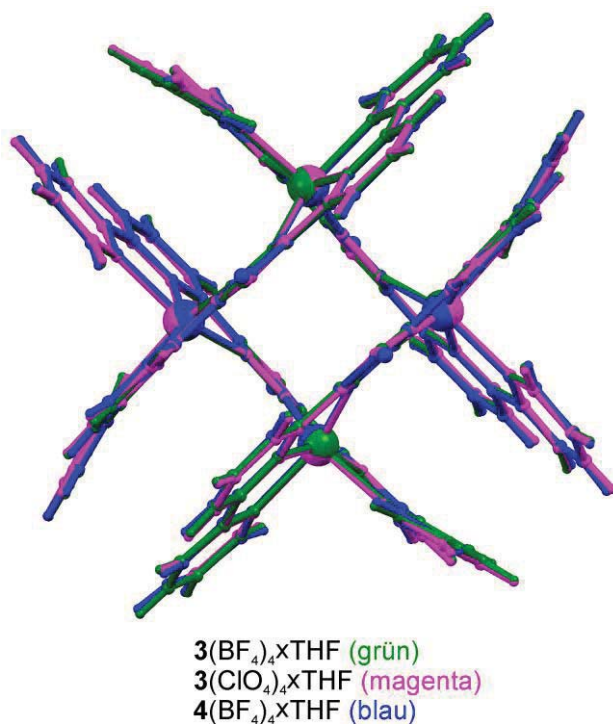


Abbildung 4.39: Überlagerung der Komplexkationen von $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ (grün), $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$ (magenta) und $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ (blau).

Ähnliches gilt für die Verbindungen $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ als auch $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$, die beide triklin und in der Raumgruppe P-1 kristallisieren. Die Kantenlängen der Elementarzellen weichen um lediglich etwa 0.1 Å voneinander ab, ihre Winkel um weniger als 1° und beide enthalten zwei Gitterkationen in der Elementarzelle. In Abbildung 4.40 sieht man links die Gitterkationen der beiden übereinandergelegten Elementarzellen von $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ (grün) und $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ (blau), rechts ein Gitterkation vergrößert.

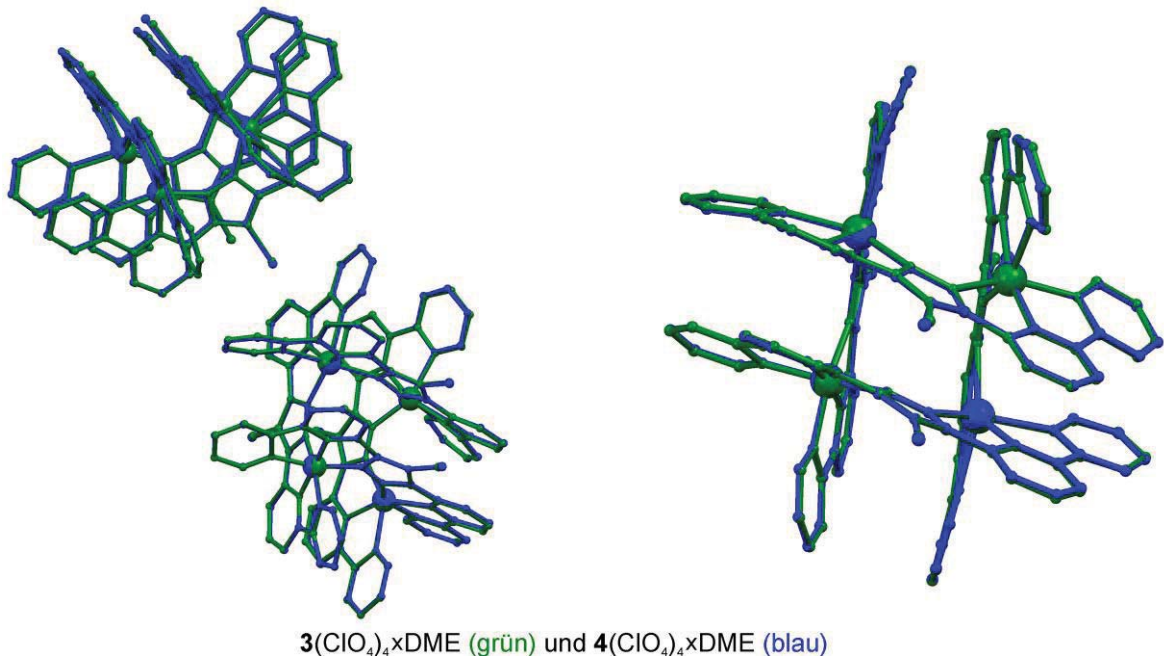
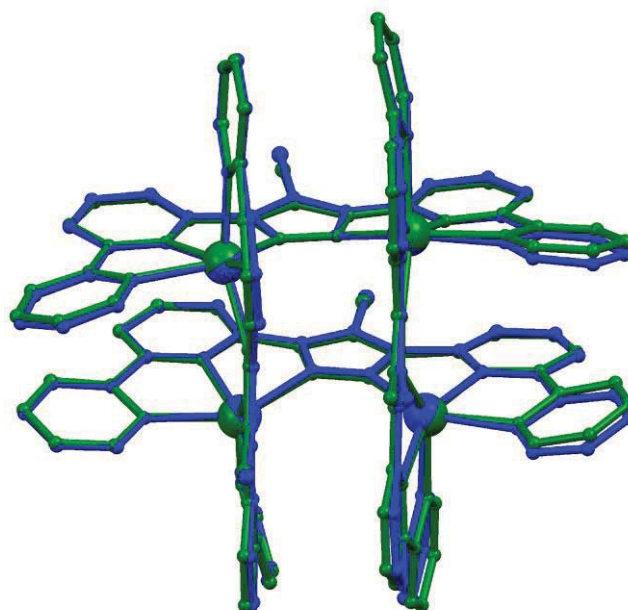


Abbildung 4.40: Überlagerung der Komplekationen von $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ (grün) und $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ (blau). Links: Beide Kationen der Elementarzelle. Rechts: Ein Kation vergrößert.

Die Verbindung $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem, die Verbindung $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ im monoklinen, allerdings mit einem Winkel $\beta = 90.3^\circ$ und damit nur einer sehr geringen Abweichung vom orthorhombischen System. Bei $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ befinden sich zwei Gitterkationen in einer Elementarzelle, bei $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ hingegen nur eins, was sich unmittelbar auf die Dimensionen der Zelle auswirkt. Beide Verbindungen haben eine Kantenlänge $a = 14.1 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Die Kantenlängen b und c von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ sind sich mit 27.6 \AA und 28.3 \AA sehr ähnlich und recht genau doppelt so groß wie die Kantenlängen von $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ ($a = 14.0 \text{ \AA}$; $b = 14.2 \text{ \AA}$). Auf die Struktur des Komplekations (Abbildung 4.41) hat dies allerdings kaum Auswirkungen, ebenso wie auf die magnetischen Eigenschaften, beide Verbindungen liegen über den gesamten Messbereich im [4HS] Zustand vor.



$3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (grün)
 $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (blau)

Abbildung 4.41: Überlagerung der Komplekkationen von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (grün) und $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (blau).

Ein Vergleich der Festkörperstrukturen von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ und $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ erscheint zunächst gewagt, da letzteres nur mit einem $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$ Cluster als Templat kristallisiert. Die magnetischen Eigenschaften ähneln sich allerdings sehr, diese beiden Verbindungen sind die einzigen in dieser Arbeit vorgestellten Komplexe, die im Festkörper im [2HS-2LS] Zustand vorliegen. $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ kristallisiert dabei monoklin, und $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ kubisch, was vermutlich durch den kubischen Cluster $\text{Ag}_4\text{I}_8^{4-}$ forciert wird. Ein Vergleich der Komplekkationen ist allerdings sehr wohl möglich, wie in Abbildung 4.42 gezeigt ist. Alle wichtigen Bindungswinkel und -längen sind beinahe identisch, nur die Verdrillung der Liganden von $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (blau) ist stärker ausgeprägt. Es scheint also so, als ob das Templat nur zur Ausbildung des Einkristalls notwendig ist, jedoch einen weit geringeren Einfluss auf die Struktur und damit die magnetischen Eigenschaften hat als das Lösungsmittel im Kristallgitter und die Gegenionen.

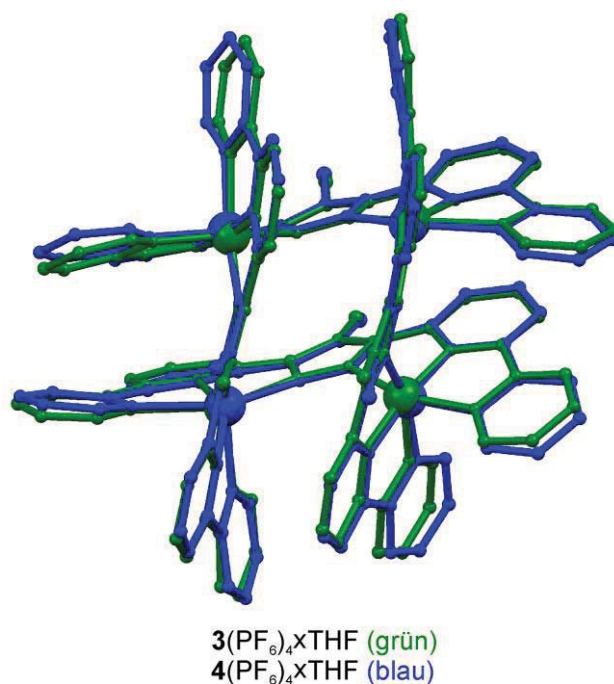


Abbildung 4.42: Überlagerung der Komplexkationen von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (grün) und $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (blau).

4.4 Komplexe mit Co(II) oder Mn(II)

Neben den bisher gezeigten Fe_4 -Gittern wurden auch Gitter mit Kobalt(II) und Mangan(II) hergestellt und hinsichtlich ihrer Eigenschaften in Lösung und im Festkörper untersucht. Hier sollen zunächst ausführlich die Komplexe gezeigt werden, die mit dem Liganden HL^{Br} dargestellt wurden. Da sich die mit HL^{I} synthetisierten Gitterkomplexe meist nicht unterscheiden, wird dies jeweils nur kurz erwähnt und nur im Falle einer Abweichung weiter ausgeführt. Zuletzt sollen die Co_4 - und Mn_4 -Gitter mit den Fe_4 -Gittern verglichen werden.

4.4.1 Komplexe vom Typ $[\text{M}_4\text{L}^{\text{Br}}_4](\text{ClO}_4)_4$ und $[\text{M}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{ClO}_4)_4$

Die Komplexe $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{Br}}_4](\text{ClO}_4)_4$ ($5(\text{ClO}_4)_4$) und $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{Br}}_4](\text{ClO}_4)_4$ ($6(\text{ClO}_4)_4$) sowie ihre Iodoanaloga $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{ClO}_4)_4$ ($7(\text{ClO}_4)_4$) und $[\text{Mn}^{\text{II}}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{ClO}_4)_4$ ($8(\text{ClO}_4)_4$) konnten analog zu dem Komplex $3(\text{ClO}_4)_4$ hergestellt werden, indem $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ durch das entsprechende Co^{II} bzw. Mn^{II} Salz ersetzt wurde. Die Kristallisation erfolgte ebenfalls durch Diffusion von Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid. Sofern nicht anders angegeben wurden alle Messungen in Lösung mit zuvor einkristallinem Material durchgeführt. Da die Komplexe einzig während der Synthese empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind, wurde auf die Verwendung von Inertbedingungen verzichtet.



Massenspektrometrie

In Abbildung 4.43 links ist das mittels positiver Elektrosprayionisation erhaltene Massenspektrum von **5**(ClO₄)₄ in Acetonitril gezeigt. Zu sehen ist einzig der Molpeak des intakten Komplexkations [Co^{II}₄L^{Br}₄]⁴⁺ bei $m/z = 513.1$. Lediglich bei deutlich niedrigeren Konzentrationen kommt ein Peak des *corner*-Komplexes [CoL^{Br}₂]⁺ bei $m/z = 968.5$ hinzu. Diese Resultate zeigen, dass auch dieses Komplexkation in Lösung außerordentlich stabil ist, und nur wenig mit Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen wechselwirkt. Dasselbe gilt für den Mangankomplex **6**(ClO₄)₄, wie in Abbildung 4.43 rechts gezeigt ist. Auch hier ist der einzig signifikante Peak dem Komplexkation [Mn^{II}₄L^{Br}₄]⁴⁺ mit $m/z = 509.0$ zuzuordnen, ein Hinweis auf die Stabilität des Komplexkations in Lösung und seine nur geringen Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen. Identisches Verhalten wurde bei den Iodoanaloga **7**(ClO₄)₄ und **8**(ClO₄)₄ beobachtet (siehe Anhang, Abbildung 10.6).

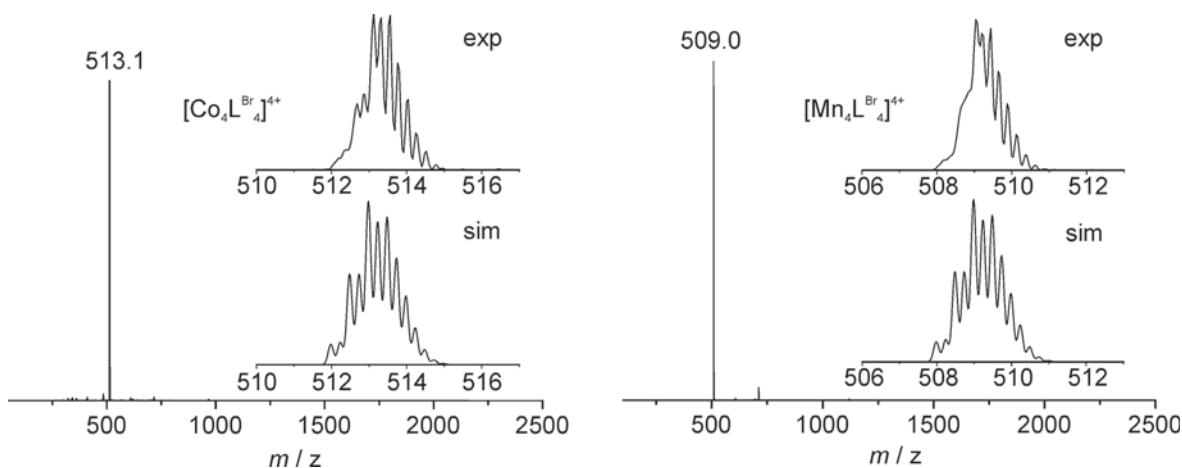


Abbildung 4.43: ESI MS (MeCN, m/z). Links: **5**(ClO₄)₄: **5**⁺ 513.1 (100). Rechts: **6**(ClO₄)₄: **6**⁺ 509.0 (100). Inset: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Daten des Hauptpeaks.

Elektrochemie

Zur Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften wurden die Verbindungen **5**(ClO₄)₄ bzw. **6**(ClO₄)₄ in 0.1M NH₄PF₆ Lösung in Acetonitril gemessen. Verbindung **5**(ClO₄)₄ zeigt bei einer Messung zwischen ca. -0.5 und 1.0 V gegen SCE zwei quasireversible Oxidationsprozesse bei $E_{1/2} = 426$ mV ($\Delta E = 154$ mV) und $E_{1/2} = 654$ mV ($\Delta E = 201$ mV), wie in Abbildung 4.44 rechts zu sehen ist. Es ist erneut davon auszugehen, dass diese beiden Prozesse zwei Einelektronenoxidationen an zwei gegenüberliegenden Co(II) Ionen zugeordnet werden können, die aufgrund ihrer ähnlichen Umgebung ein nur um 230 mV verschiedenes Potential besitzen. Die nächsten beiden Oxidationsschritte sollten ein deutlich höheres Potential aufweisen, da die zu oxidierenden Co(II) Ionen schon zwei oxidierte

Nachbarn besitzen. Eine Messung bis 2.3 V gegen SCE (siehe Anhang, Abbildung 10.5) zeigt in der Tat weitere Prozesse bei ca. 1.7 V gegen SCE, alle Oxidationen werden dabei aber irreversibel, sodass die Zuordnung nicht eindeutig erfolgen kann. In der Reduktion gibt es eine Vielzahl von Prozessen, die allesamt nicht reversibel sind (Abbildung 4.44 links). Eine Zuordnung wie es bei den zuvor gezeigten Gitterkomplexen teilweise der Fall war, kann hier nicht stattfinden. Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Iodoverbindung $7(\text{ClO}_4)_4$ (siehe Anhang, Abbildung 10.7) sind beinahe identisch, lediglich die Potentiale sind anodisch leicht verschoben (Tabelle 4.7).

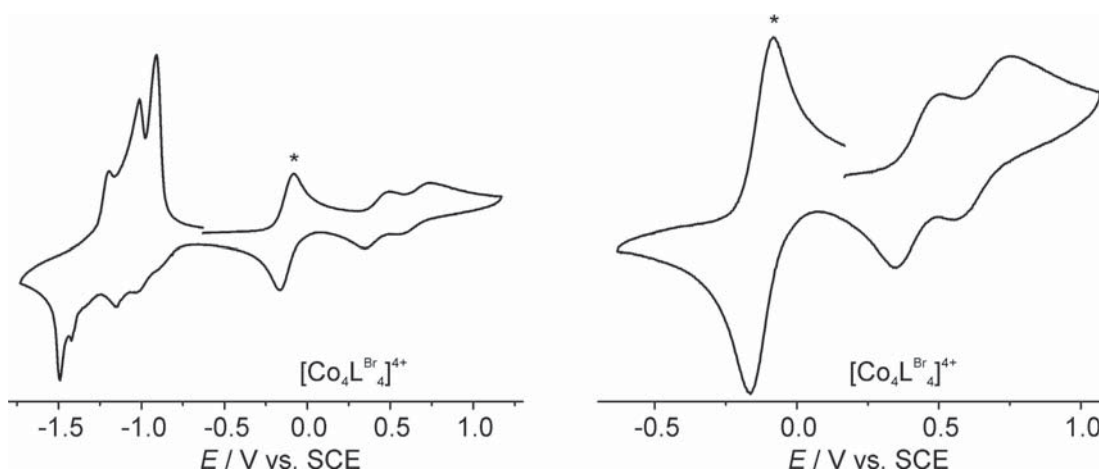


Abbildung 4.44: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $5(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1M NH_4PF_6 als Leitsalz, Decamethylferrocen als internem Standard (mit einem Stern gekennzeichnet) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Links: Spektrum von 1.2 bis -1.7 V vs. SCE. Rechts: Vergrößerung der ersten beiden Oxidationsprozesse.

Die Messungen der analogen Manganverbindung $6(\text{ClO}_4)_4$ sind in Abbildung 4.45 gezeigt. Zu sehen sind eine Vielzahl an Reduktionsprozessen sowie zwei Oxidationsprozesse, die allesamt nicht reversibel sind. Auch bei dieser Verbindung wird davon ausgegangen, dass die Oxidationsprozesse den Oxidationen zweier gegenüberliegender Mn(II) Ionen entsprechen und die folgenden Oxidationsschritte nicht zu sehen sind. Die Potentiale betragen bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s $E_{1/2} = 766 \text{ mV}$ und 1199 mV , bei höheren Vorschubgeschwindigkeiten werden sie zu höheren Potentialen verschoben.

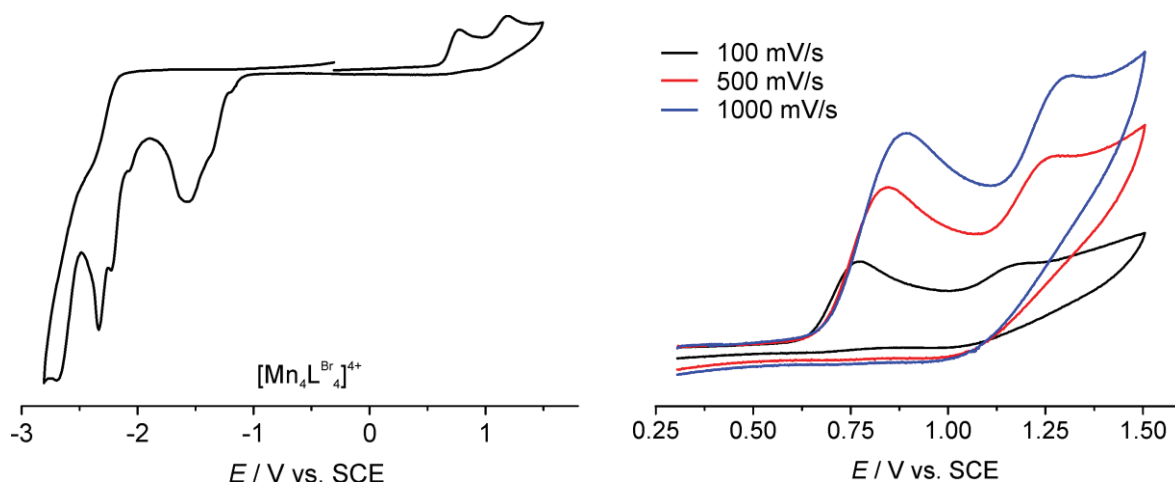


Abbildung 4.45: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $\mathbf{6}(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1M NH_4PF_6 als Leitsalz. Links: Gesamtes Spektrum mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Rechts: Vergrößerung der ersten beiden Oxidationsprozesse bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten gemessen.

Die Iodoverbindung $\mathbf{8}(\text{ClO}_4)_4$ zeigt ähnliches Verhalten, auch wenn die Peaks hier etwas breiter und schlechter separiert sind (siehe Anhang, Abbildung 10.8).

Tabelle 4.7: Vergleich der Potentiale $E_{1/2}$ (für Co-Komplexe) bzw. E_{max} (für Mn-Komplexe) der beiden Oxidationsschritte (grau hinterlegt) gegen SCE und der Peakseparationen ΔE (sofern möglich) der vier Verbindungen $\mathbf{5}(\text{ClO}_4)_4$, $\mathbf{6}(\text{ClO}_4)_4$, $\mathbf{7}(\text{ClO}_4)_4$ und $\mathbf{8}(\text{ClO}_4)_4$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100mV/s.

Verbindung		1.Oxidation	2.Oxidation
$[\text{Co}_4\text{L}^{\text{Br}}_4]^{4+}$	$E_{1/2}/\text{mV}$	426	654
	$\Delta E/\text{mV}$	154	201
$[\text{Mn}_4\text{L}^{\text{Br}}_4]^{4+}$	E_{max}/mV	766	1199
	$\Delta E/\text{mV}$	-	-
$[\text{Co}_4\text{L}^{\text{I}}_4]^{4+}$	$E_{1/2}/\text{mV}$	362	622
	$\Delta E/\text{mV}$	117	141
$[\text{Mn}_4\text{L}^{\text{I}}_4]^{4+}$	E_{max}/mV	503	954
	$\Delta E/\text{mV}$	-	-

UV/vis Spektroskopie

Zur Untersuchung der spektroskopischen Eigenschaften von $\mathbf{5}(\text{ClO}_4)_4$ bzw. $\mathbf{6}(\text{ClO}_4)_4$ wurden verschieden konzentrierte Lösungen in Acetonitril dieser Verbindungen hergestellt und im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm gemessen. Bei der Verbindung $\mathbf{5}(\text{ClO}_4)_4$ lassen sich insgesamt drei intensive Banden im UV Bereich finden bei $\lambda_{\text{max}} = 242$ ($\epsilon_{\text{M}} \text{Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1} = 109000$), 280 (86300) und 337 (60200) nm die vermutlich $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen am Liganden zugeordnet werden können, sowie eine Schulter bei ca. 455 (1760) nm die voraussichtlich einen MLCT repräsentiert (Abbildung 4.46 links). Verbindung $\mathbf{6}(\text{ClO}_4)_4$ weist lediglich drei Banden im UV Bereich bei 242 (203000), 278 (150000) und 340 (129000) nm auf die ebenfalls $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen am Liganden zugeordnet werden (Abbildung 4.46 rechts). Die mit \mathbf{HL}^{I} synthetisierte Verbindung $[\text{Co}_4\text{L}_4^{\text{I}}](\text{ClO}_4)_4$ zeigt dasselbe Verhalten wie $\mathbf{5}(\text{ClO}_4)_4$ (siehe Anhang, Abbildung 10.9 links). Bei $[\text{Mn}_4\text{L}_4^{\text{I}}](\text{ClO}_4)_4$ findet sich bei 495 nm eine schwache Schulter ($\epsilon_{\text{M}} = 340 \text{ Lmol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) die auf einen MLCT hindeutet (siehe Anhang, Abbildung 10.9 rechts).

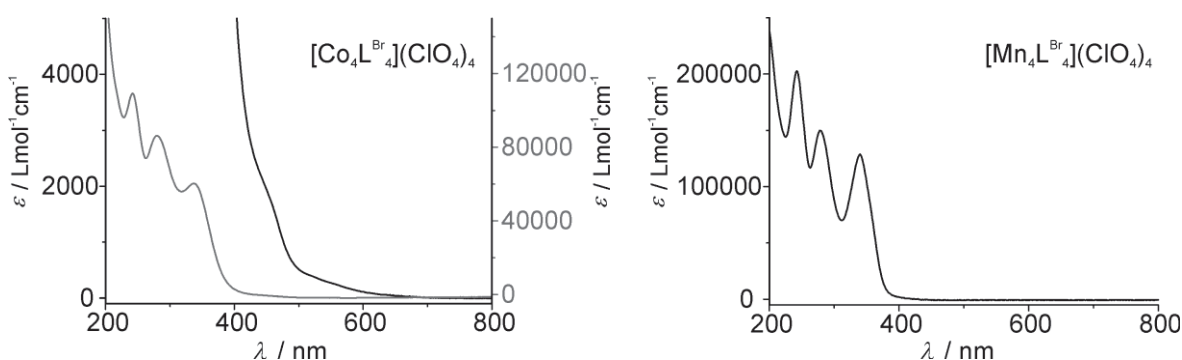


Abbildung 4.46: UV/vis Spektren in Acetonitril von $\mathbf{5}(\text{ClO}_4)_4$ (links) und $\mathbf{6}(\text{ClO}_4)_4$ (rechts).

Magnetische Eigenschaften

Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften der Verbindungen $\mathbf{5}(\text{ClO}_4)_4$ und $\mathbf{6}(\text{ClO}_4)_4$ im Festkörper wurde mittels SQUID Magnetometrie durchgeführt. Die beiden Verbindungen zeigen die erwarteten Werte für vier ungekoppelte Metallionen im $S = 3/2$ Zustand (für Co(II), Erwartungswert $\chi_{\text{M}}T = 12.0 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ mit $g = 2.5$) bzw. $S = 5/2$ Zustand (für Mn(II), Erwartungswert $\chi_{\text{M}}T = 17.5 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$) mit einem Wert von $\chi_{\text{M}}T = 12.5 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für die Kobaltverbindung (Abbildung 4.47 links) und $\chi_{\text{M}}T = 17.2 \text{ cm}^3 \text{Kmol}^{-1}$ für $[\text{Mn}_4\text{L}_4^{\text{Br}_4}](\text{ClO}_4)_4$ über den Temperaturbereich von 50 bis 300 K. Unterhalb 50 K fallen beide Kurven aufgrund der Nullfeldaufspaltung stark ab.

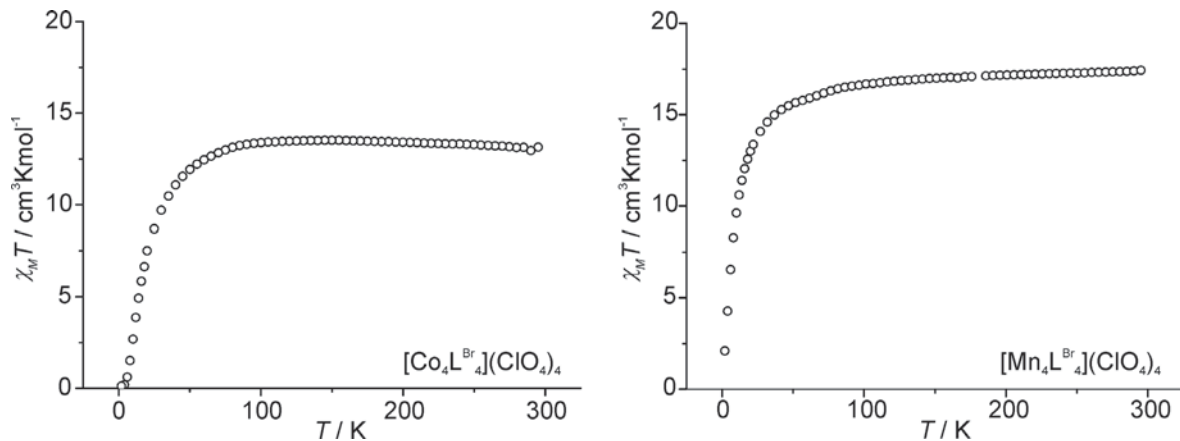


Abbildung 4.47: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ von **5**(ClO₄)₄ (links) und **6**(ClO₄)₄ (rechts) von 2 bis 300 K.

Strukturelle Eigenschaften

Sowohl **5**(ClO₄)₄ als auch **6**(ClO₄)₄ weisen wie erwartet die gewünschte tetranukleare [2×2] Gitterstruktur auf. Zwei zueinander senkrechte Liganden bilden jeweils eine {N₆} Bindungstasche aus, die das M(II) Ion verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Gesamtladung von 4+ wird durch vier Perchlorat Gegenionen ausgeglichen. Außerdem befinden sich immer Lösungsmittelmoleküle im Kristallgitter, von denen aufgrund von Fehlordnungen und schlechter Einkristallqualität kristallographisch meist nicht alle zugeordnet werden können. Wie schon bei den Fe(II) Komplexen sind die beiden M···N Bindungen der Metallionen zu den terminalen Pyridinen signifikant länger als die restlichen vier Bindungen. Einige Strukturparameter sind in Tabelle 4.8. Da Einkristalle des Komplexes **5**(ClO₄)₄ beim Abkühlen spröde werden und dadurch kein auswertbares Beugungsbild erzeugen, wurde die Molekülstruktur röntgenographisch bei Raumtemperatur bestimmt. Hier besitzt der Komplex vier kristallographisch identische Kobalt(II) Ionen mit einem durchschnittlichen Co···N Abstand von 2.16 Å in einem stark verzerrten Oktaeder mit einem S(O_h) Wert von 6.07. Die Co···Co Abstände betragen 4.47 Å und die Co-Co-Co Winkel 89°. Die paarweise angeordneten Liganden sind mit 12.1° relativ stark zueinander gestaffelt und die Liganden in sich auf einer Seite um 6.6° auf der anderen um 16.7° verdrillt. Ähnlich verhält sich der Komplex **6**(ClO₄)₄. Er besitzt vier kristallographisch verschiedene, jedoch sehr ähnliche, Mn(II) Ionen die eine mittlere Mn···N Bindungslänge von 2.25 Å und eine starke Verzerrung des Koordinationspolyeders (S(O_h) zwischen 7.9 und 9.1) besitzen. Die Mn···Mn Abstände betragen etwa 4.4 Å und die Mn-Mn-Mn Winkeln im Mittel 89°. Die Liganden sind gegeneinander mit 15° stark gestaffelt und in sich zwischen 5.5° und 15.4° verdrillt. In Kapitel 4.4.2 werden diese Komplexe noch mit den analogen Eisengittern verglichen.

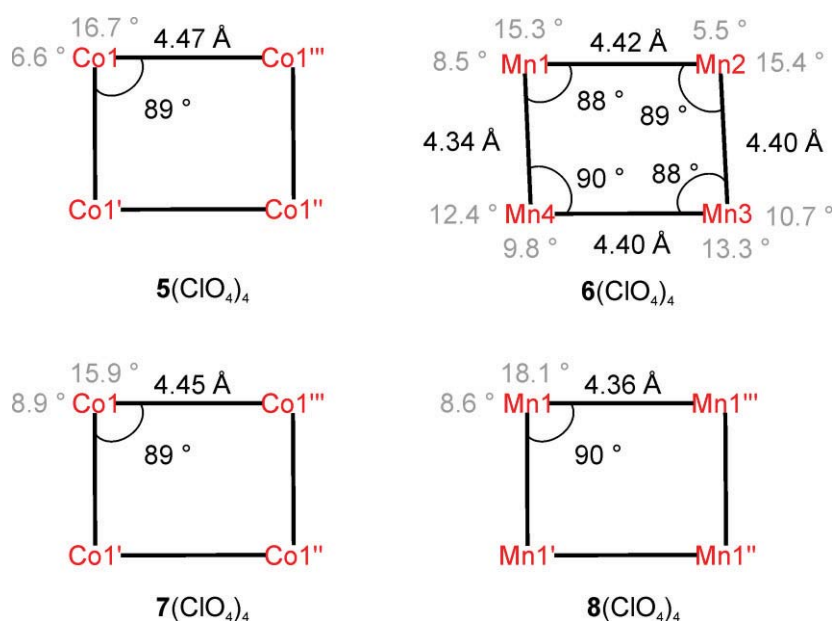


Abbildung 4.48: M-M Abstände, M-M-M Winkel (schwarz) und Torsionswinkel der terminalen Pyridine gegen das Pyrazolat desselben Liganden (grau).

Die Iodoverbindungen $7(\text{ClO}_4)_4$ und $8(\text{ClO}_4)_4$ verhalten sich ähnlich, daher sind ihre Strukturparameter lediglich kurz in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Strukturparameter von $5(\text{ClO}_4)_4$, $6(\text{ClO}_4)_4$, $7(\text{ClO}_4)_4$, und $8(\text{ClO}_4)_4$ bei Raumtemperatur.

Verbindung	M-Ion	$d_{\text{mean}}(\text{M}\cdots\text{N})/\text{Å}$	Spin- zustand	$S(\text{O}_h)$	$S(\text{itp})$	Ligand- torsion ^{a)/°}
$5(\text{ClO}_4)_4$	1, 1', 1'', 1'''	2.16	HS	6.07	6.39	12.1
$6(\text{ClO}_4)_4^{\text{b)}$	1	2.25	HS	8.35	6.15	14.8/14.6
	2	2.26	HS	9.14	6.01	
	3	2.25	HS	8.46	6.45	
	4	2.25	HS	7.85	7.17	
$7(\text{ClO}_4)_4$	1, 1', 1'', 1'''	2.16	HS	6.27	6.19	9.0
$8(\text{ClO}_4)_4$	1, 1', 1'', 1'''	2.25	HS	8.61	6.12	8.0

a) Torsionswinkel Hal-C-C-Hal b) gemessen bei 133 K

4.4.2 Vergleich mit Fe₄ Gittern

Da sämtliche Kobalt- und Mangangitter mit Perchlorat als Gegenion hergestellt wurden und die Kristallisation nur durch langsame Diffusion von Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid gelang, sollen sie mit den entsprechend erhaltenen Eisengittern $3(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ (isostrukturell zu $3(\text{ClO}_4)_4 \times \text{THF}$) und $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ verglichen werden. In Lösung verhalten sich alle Verbindungen ähnlich. Bei sämtlichen Verbindungen



lässt sich in der Massenspektrometrie per Elektrosprayionisation das vierfach geladene und intakte Komplexkation $[M_4L^X_4]^{4+}$ detektieren, was einerseits auf einen stabilen Metallkomplex, andererseits auf nur geringe Wechselwirkungen mit Lösungsmittelmolekülen und Gegenionen hindeutet. Im UV/vis Spektrum sieht man überall drei intensive Banden im UV-Bereich, im sichtbaren Bereich besitzen die Eisengitter eine Bande mit einer Schulter, die Kobaltgitter nur eine Schulter und von den Mangangittern einzig $8(ClO_4)_4$ eine sehr schwache Schulter. Die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen ähneln sich ebenso. Alle zeigen zwei metallbasierte Oxidationsprozesse bevor die Oxidation des Liganden einsetzt. Bei $3(BF_4)_4 \times THF$ (Abbildung 4.6), $4(BF_4)_4 \times THF$ (Abbildung 4.28) und $7(ClO_4)_4$ (Abbildung 10.7) sieht man zusätzlich eine Schulter die von der Ligandoxidation überlagert wird und der Oxidation eines dritten Metallions zugeordnet wird. Außer bei den Mangankomplexen können die Oxidationen der Metallzentren als elektrochemisch quasireversibel angesehen werden. In der Reduktion weisen sämtliche Komplexe eine Vielzahl von irreversiblen und nicht zuzuordnenden Prozessen auf. Am auffälligsten ist die Ähnlichkeit der Festkörperstrukturen. Fast alle Verbindungen bilden Einkristalle, die beim Abkühlen zerspringen und die Bindungslängen, -winkel, Atomabstände und weitere Parameter sind nahezu identisch wie in Abbildung 4.49 exemplarisch an den drei Verbindungen $3(BF_4)_4 \times THF$, $5(ClO_4)_4$ und $8(ClO_4)_4$ gezeigt wird.

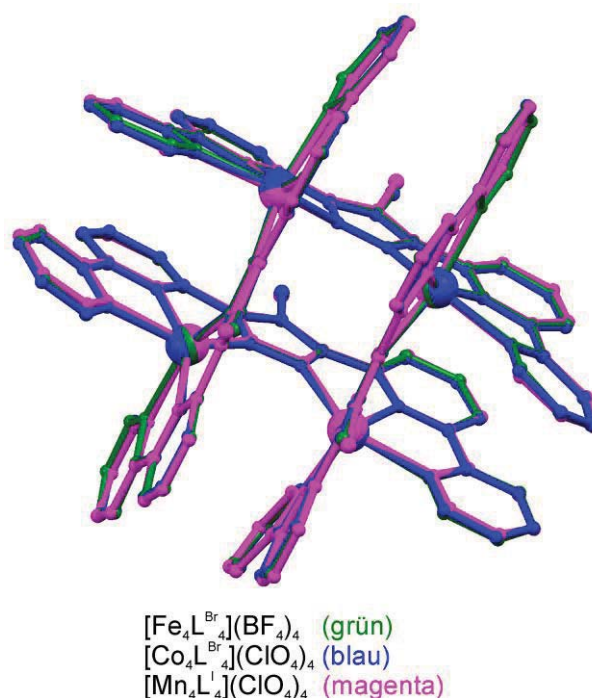


Abbildung 4.49: Überlagerung der Komplexkationen von $3(BF_4)_4 \times THF$ (grün), $5(ClO_4)_4$ (blau) und $8(ClO_4)_4$ (magenta).

4.5 Fazit

Im Laufe dieser Arbeit wurden $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe mit Eisen(II), Kobalt(II) und Mangan(II) und den Liganden \mathbf{HL}^{Br} und \mathbf{HL}^{I} eingehend untersucht. Sämtliche Komplexkationen sind in Lösung stabil und wurden vollständig charakterisiert. Alle Komplexe mit Ausnahme der Mangankomplexe zeigen zwei elektrochemisch quasireversible Einelektronenoxidationen, die voraussichtlich zwei diagonal gegenüberliegende Metallionen betreffen. Die erwartbaren Oxidationen der beiden verbleibenden Metallionen ist zu solch hohen Potentialen verschoben, dass sie entweder nicht, oder nur von der einsetzenden irreversiblen Ligandoxidation überlagert zu sehen sind.

Es wurde zunächst anhand der Fe(II) Gitter versucht den Einfluss der Festkörperstruktur auf die magnetischen Eigenschaften des Komplexes zu untersuchen. Es konnte festgestellt werden, dass das zum Kristallisieren verwendete Lösungsmittel einen sehr starken Einfluss auf die Struktur des Gitterkations und dessen magnetische Eigenschaften hat, während ein Austausch der Liganden sich kaum auswirkt (siehe Abbildung 4.50). Um diese Unterschiede reproduzierbar messen zu können und definierte Spinzustände zu erhalten war es notwendig, die erhaltenen Einkristalle direkt aus der Mutterlauge in hydrophobes Öl zu überführen, um ein Verdampfen des Lösungsmittels im Kristallgitter zu verhindern.

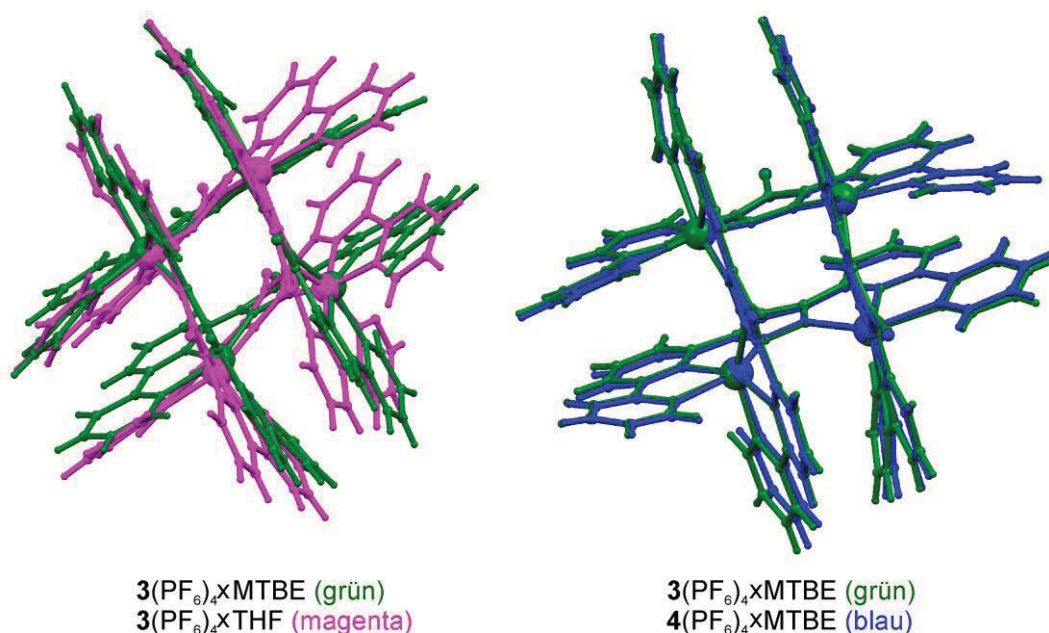


Abbildung 4.50: Links: Überlagerung der Komplexkationen von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (grün) und $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (magenta). Rechts: Überlagerung der Komplexkationen von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (grün) und $4(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (blau).



Hierbei gelang es, Gitterkomplexe mit verschiedensten magnetischen Eigenschaften darzustellen, angefangen von solchen mit einem [4HS] Zustand über den gesamten Temperaturbereich, über Gitter im [3HS-1LS] Zustand, teilweise auch mit einem SCO verbunden, bis hin zu [2HS-2LS] Gittern, wie sie für eine potentielle Anwendung als QCA notwendig sind. Diese Arbeit hat gezeigt, dass schon geringe strukturelle Änderungen, induziert durch einen Wechsel des Lösungsmittels im Kristallgitter oder des Gegenions, starken Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben; eine genauere Aussage zu der Art der hierfür verantwortlichen Einflüsse kann allerdings nicht gegeben werden, da zum einen nicht alle Lösungsmittelmoleküle im Festkörper eindeutig zugeordnet werden können, zum anderen keine eindeutige Aussage über Wechselwirkungen der Gegenionen und Lösungsmittelmoleküle mit dem Gitterkation gemacht werden können. Verwendet man Kobalt(II)- oder Mangan(II)-Perchlorat anstatt Eisen(II)-Perchlorat und kristallisiert aus DMF/THF, so lassen sich keine wesentlichen strukturellen Änderungen feststellen.

Aufgrund der zu geringen Probenanzahl und der Komplexität des Systems kann keine abschließende Aussage zu der Art des Einflusses der Gegenionen und kokristallisierten Lösungsmittelmoleküle auf die strukturellen und magnetischen Eigenschaften des Gitterkations und auch keine Vorhersage getroffen werden. Diese ersten Untersuchungen deuten allerdings daraufhin, dass der Einfluss kokristallisierter Lösungsmittelmoleküle stärker ist als der der Gegenionen, und dass der Austausch des Liganden HL^{Br} mit HL^{I} kaum Auswirkungen hat. Diese Arbeit hat gezeigt, wie sensitiv die [2×2] Gitterkomplexe auf Lösungsmiteinflüsse reagieren können und hat neue Methoden zum Umgang mit diesen Verbindungen aufgezeigt und die Eignung dieser Methoden verifiziert. Insgesamt wurde das Verständnis über das Verhalten der supramolekularen Komplexe deutlich verbessert und hilft auch bei zukünftigen Projekten Fehlinterpretationen von vornherein zu vermeiden.

5 Rutheniumbasierte Lichtsammelkomplexe

5.1 Motivation

Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt wurde, sind Gitterkomplexe prinzipiell in der Lage, als bi- oder multistabile molekulare Speicherbausteine oder QCA zu fungieren. Die unterscheidbaren Zustände können dabei entweder unterschiedliche Redoxzustände oder unterschiedliche Spinzustände sein, für QCA kommen außerdem energetisch entartete, alternierende Anordnungen von beispielsweise Fe(II)/Fe(III) oder Fe(II)-LS/Fe(II)-HS in Frage. Geschaltet werden die Redoxzustände elektrochemisch oder chemisch, während Spinzustände häufig thermisch und lediglich bei tiefen Temperaturen lichtinduziert geschaltet werden können. Wie in Kapitel 1.4 gezeigt wurde, ist es mit Komplexen vom Typ $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ möglich, lichtinduziert sowohl intramolekular zu oxidieren als auch zu reduzieren (Abbildung 5.2). Die Oxidationspotentiale der $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ Komplexe bewegen sich mit ca. 1 V gegen SCE in dem notwendigen Bereich um $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe mit dem in dieser Arbeit verwendeten Ligandensystem zweifach zu oxidieren. Ziel dieser Arbeit war es daher, einen $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ Komplex an unser bestehendes Ligandensystem HL^X zu koppeln (Abbildung 5.1), $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe damit herzustellen und zu überprüfen ob diese dann durch Einstrahlung von Licht intramolekular oxidiert werden können.

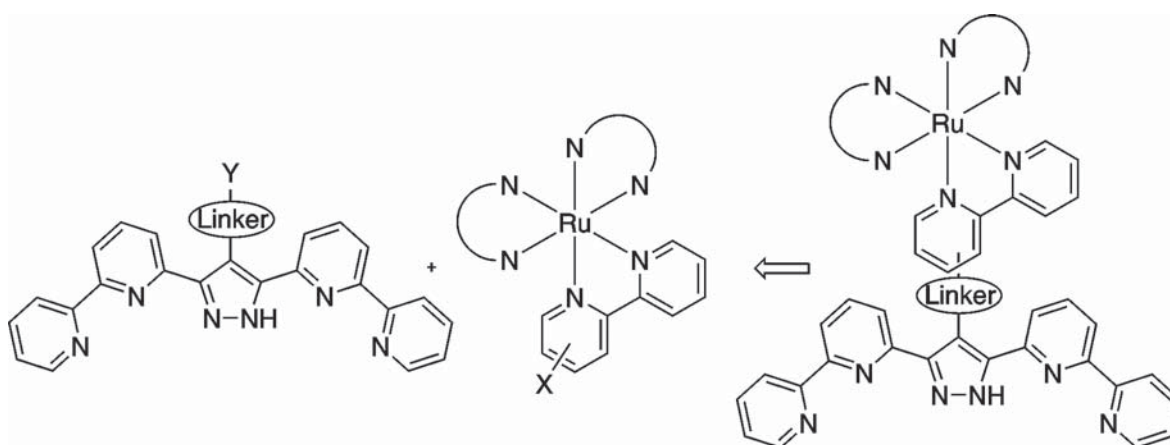


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Kopplung von $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ mit HL^X .

Wie in der Einleitung erwähnt, hängt die Geschwindigkeit der intramolekularen Oxidation in erster Linie von der Entfernung der Redox-Zentren zueinander ab, außerdem spielt die Befähigung zur Lochtunnelung eine wichtige Rolle. Daher wurde darauf geachtet, die beiden Bausteine mit einem möglichst kleinem und konjugiertem Linker zu verbinden.

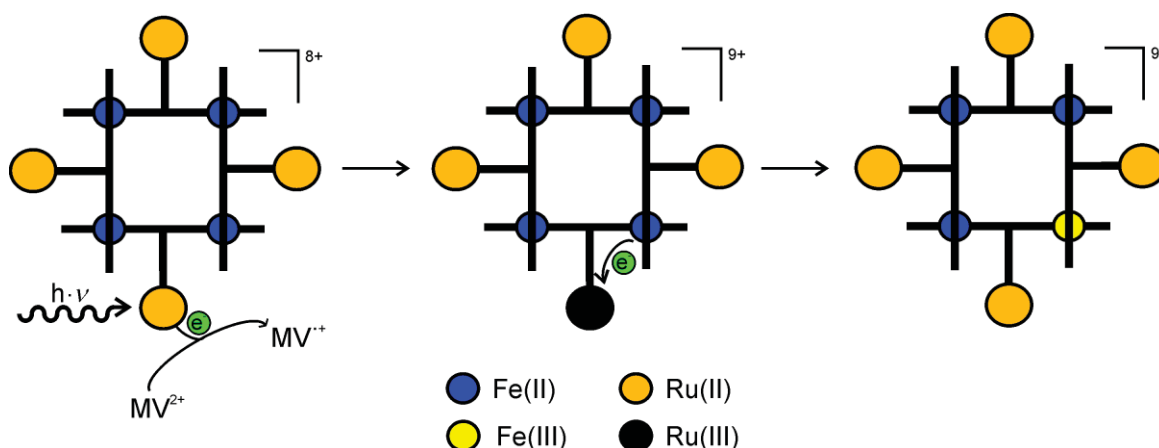


Abbildung 5.2: Darstellung der lichtinduzierten Oxidation des Gitters mit externem Elektronenquencher Methylviologen MV^{2+} . Zunächst wird ein Ru(II) Ion durch Licht angeregt. Das angeregte Elektron dieses langlebigen Zustands wird von Methylviologen gequencht (links). Das Rutheniumion, nun in der Oxidationsstufe 3^+ oxidiert intramolekular ein Fe(II) Ion (mitte) sodass dass wieder Ru(II) und Fe(III) vorliegt (rechts).

5.2 Komplexsynthesen

Die Synthese des gewünschten Produkts gestaltete sich sehr schwierig und war mit vielen Fehlschlägen verbunden. Der Übersichtlichkeit halber werden hier nur einige Ansätze die nicht zum Ziel führten sehr kurz vorgestellt; andere, wie der Ansatz der unsymmetrisch substituierten Ausgangsverbindungen werden nicht weiter ausgeführt. Der synthetische Ansatz bestand darin, die funktionalisierten Liganden HL^{Br} und HL^I durch Kreuzkupplung mit einem kleinen, konjugierten und mit einer funktionellen Gruppe versehenem Linken zu koppeln (Kapitel 5.2.1 und 5.2.2). Im finalen Schritt soll dieser erweiterte Ligand mit relativ leicht zugänglichen Derivaten von $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (Kapitel 5.2.3) zum Lichtsammelkomplex umgesetzt werden (Kapitel 5.2.4).

5.2.1 Versuchte Funktionalisierung von HL^{Br}

Zunächst wurde versucht den in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Liganden HL^{Br} weiter zu funktionalisieren. Hierfür wurden eine Reihe von Reaktionen durchgeführt (Abbildung 5.3), unter anderem Reaktionen mit *n*- oder *t*-BuLi, *Grignard*- oder *Turbogrignard*-Reaktionen, wobei als Testreaktion jeweils mit Wasser oder Dimethylformamid gequencht wurde. Die Reaktionsbedingungen hielten sich an literaturbekannte Methoden und wurden vielfach variiert, des Weiteren wurde das Pyrazol-H mit 3,4-Dihydro-2H-pyran geschützt, da sich diese Position in vorangegangenen Arbeiten häufig als problematisch erwiesen hat.^[246] Trotz aller Bemühungen wurde in keiner einzigen dieser Reaktionen das gewünschte Produkt erhalten. Weiterhin wurden *Sonogashira*-, *Suzuki*- und *Stille*-Kupplungen unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit einfachen Testverbindungen durchgeführt, doch

auch hier konnte kein gewünschtes Produkt erhalten werden. Um ausschließen zu können, dass die katalytisch aktiven Metallionen vom Liganden komplexiert werden und somit aus dem Katalysezyklus ausscheiden wurde HL^{Br} direkt mit zwei Äquivalenten PdCl_2 bzw. $\text{CuCl} \cdot \text{MeCN}_4$ umgesetzt und massenspektrometrisch mittels positiver Elektrosprayionisation untersucht. Mit Palladium wurde in Lösung nur freier Ligand und kein Metallkomplex beobachtet; mit Kupfer wurden zwar *corner*-Komplexe gefunden, jedoch auch eine beträchtliche Menge des freien Liganden, sodass eine vollständige Inhibierung der katalytischen Aktivität unwahrscheinlich ist. Vorbereitend auf die sogenannte *click*-Chemie sollte die Bromo-Funktion gegen eine Azid-Funktion ausgetauscht werden, doch alle gängigen Vorschriften versagten hierbei. Zusammenfassend muss man feststellen, dass der Ligand HL^{Br} erstaunlich unreaktiv ist. Selbst unter harschen Bedingungen fanden keinerlei Reaktionen statt, dass Edukt konnte fast immer zurückgewonnen werden. Der Grund für diese geringe Reaktivität wurde in dieser Arbeit nicht untersucht.

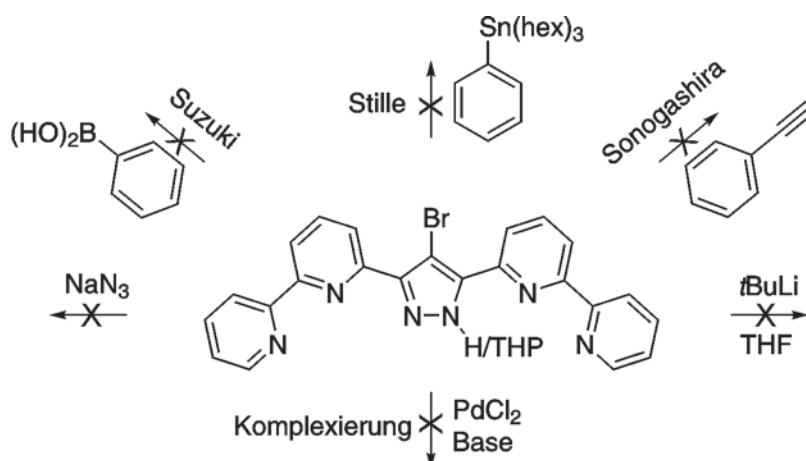


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der versuchten Funktionalisierung von HL^{Br} .



5.2.2 Funktionalisierung von HL^I

Der Austausch von **HL^{Br}** durch **HL^I** ergab einen vielversprechenden Ansatz. Der neue Ligand war nicht mehr komplett unreaktiv, auch wenn die Ausbeuten zunächst sehr schlecht waren oder man den zerfallenen Liganden **HL^H** erhielt. Konsequentes Screening zeigte auf, dass die *Suzuki*-Kupplung von Methylmethoxyethylether geschütztem **MOML^I** mit 4-(Pinacolboran)benzaldehyd (**VIII**) in guten Ausbeuten ablief, auch wenn hierfür hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten notwendig waren (Abbildung 5.4).

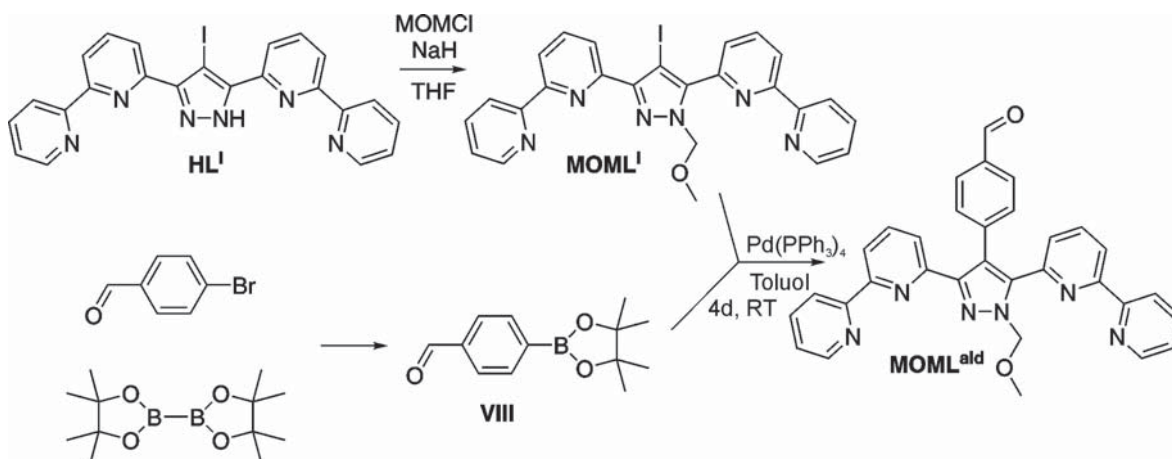


Abbildung 5.4: Schematische Darstellung der Ligandsynthese und **MOML^{ald}**.

5.2.3 Funktionalisierung von [Ru(bpy)₃]²⁺

Für die Kopplung dieses Liganden an einen Komplex vom Typ [Ru(bpy)₃]²⁺ wurden zwei Routen verfolgt. Zum einen sollte der Ruthenium Komplex derart substituiert werden, dass ein 1,2-Diketon als Funktionalität zur Weiterreaktion mit Ammoniumacetat und **HL^{ald}** zu einem verbrückenden Imidazol erhalten wird. Zum anderen sollte eine Triphosphanylgruppe eingeführt werden, die mit dem Aldehyd in einer *Wittig*-Reaktion zu einer durchkonjugierten Doppelbindung umgesetzt werden kann. Auf beiden Routen wurde zunächst das 2,2'-Bipyridinderivat nach literaturbekannter Synthese dargestellt^[247–249] (Abbildung 5.5) und dann nach einer allgemeinen Vorschrift^[250] mit *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂ zu den monosubstituierten Komplexen Bis(bipyridin)-1,10-Phenantrolin-5,6-dion-ruthenium-hexafluorophosphat (**XVI**) und Bis(bipyridin)-4-Triphenylphospanyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin-ruthenium-hexafluorophosphat (**XVII**) umgesetzt (Abbildung 5.5).

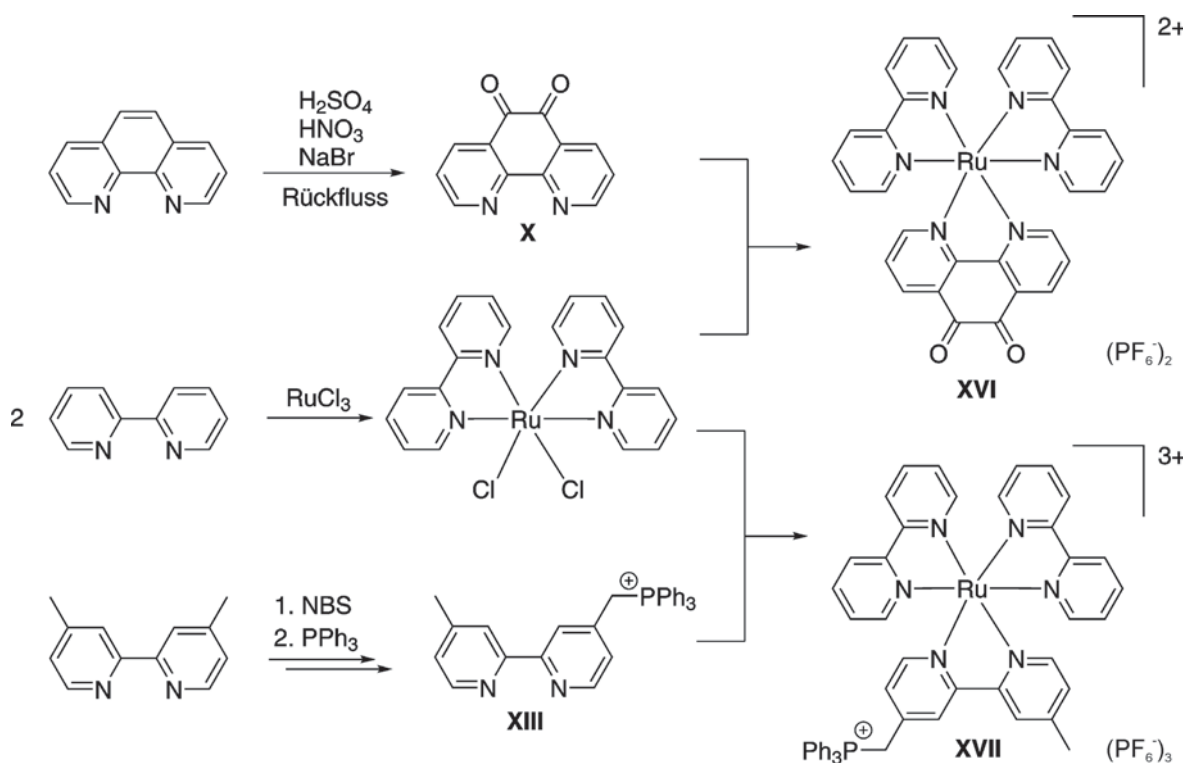


Abbildung 5.5: Schema der Synthese der Komplexe XVI und XVII.

5.2.4 Kopplung von Ligand und Lichtsammelkomplex

Die Umsetzung von 1.15 Äquivalenten MOML^{ald} mit dem 1,2-Diketon XVI findet mit einem Überschuss Ammoniumacetat bei Raumtemperatur in Acetonitril über mehrere Tage statt (Abbildung 5.11, links). Der Nachweis der gewünschten Spezies $\text{MOML}^{\text{RuI}}(\text{OAc})_2$ gelang über positive Elektrosprayionisation, wobei hier nur das Komplexkation bei $m/z = 564.1$ gefunden wird, und über die Art der ladungsausgleichenden Anionen nur spekuliert werden kann (siehe Abbildung 5.6 links). Die weiteren Peaks bei $m/z = 547.1$ und 575.1 entsprechen dem intakten Liganden MOML^{ald} sowie dem Komplexkation bei dem das Imidazol-H gegen Natrium (vermutlich aus dem Massenspektrometer) ausgetauscht wurde. Entschützt wird der Komplex mit einer 1M methanolischen Salzsäurelösung bei Raumtemperatur über Nacht. Auch hier fand der Nachweis zunächst mittels Massenspektrometrie statt: zu sehen ist der Peak des zweifach geladenen Komplexkations bei $m/z = 542.0$ (siehe Abbildung 5.6 rechts).

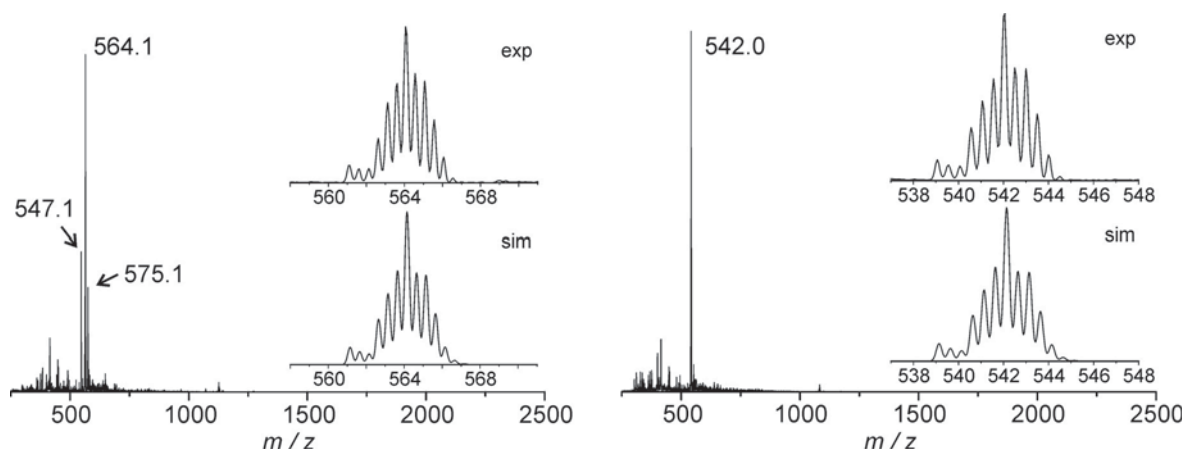


Abbildung 5.6: Links: ESI MS (MeOH, m/z) von $\text{MOML}^{\text{Ru1}}(\text{OAc})_2$: $[\text{MOML}^{\text{Ru1}}]^{2+}$ 564.1 (100), $[\text{MOML}^{\text{Ru1}}+\text{H}]^+$ 547.1 (40), $[\text{MOML}^{\text{Ru1}}-\text{H}+\text{Na}]^{2+}$ 575.1 (30). Rechts: ESI MS (MeOH, m/z) von $\text{HL}^{\text{Ru1}}(\text{PF}_6)_2$: $[\text{HL}^{\text{Ru1}}]^{2+}$ 542.0 (100).

Neben diesem deutlichen Hinweis auf die erfolgreiche Bildung des Produkts konnte *M. Cattaneo* den fertigen Liganden nach säulenchromatographischer Reinigung erfolgreich kristallisieren. Auch wenn die Qualität der Einkristalle nicht besonders hoch ist, können anhand des erhaltenen Bildes (siehe Abbildung 5.7) einige interessante Festkörpereigenschaften festgestellt werden. Neben dem strukturellen Nachweis der bisher lediglich postulierten Struktur der Verbindung kann ein Ruthenium- N_{Donor} Abstand von ca. 15 Å gefunden werden. Die Bipyridineinheit am Ruthenium liegt mit dem Linker beinahe in einer Ebene, die um ca. 90° gegenüber der Pyrazoleinheit verdreht ist. Die Pyrazolverbrückten Bipyridineinheiten sind stark verdrillt, ähnlich wie es bei den kleineren Liganden HL^{Br} und HL^{I} der Fall ist. Sowohl der Abstand des Rutheniumions zu den Donoratomen als auch die Verdrehung um 90° sind grundsätzlich dazu geeignet einen schnellen intramolekularen Oxidationsprozess zu unterstützen, wie in Kapitel 1.4 gezeigt wurde.

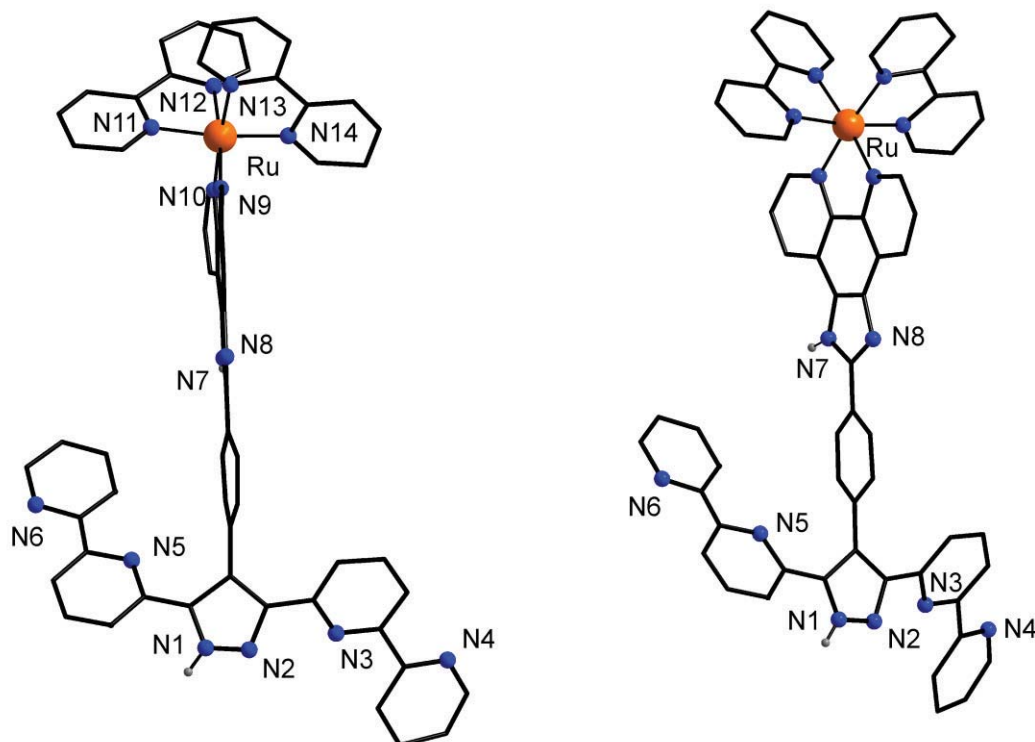


Abbildung 5.7: Molekülstruktur von HL^{Ru1} kristallisiert von M. Cattaneo. Wasserstoffatome (außer Stickstoffgebundene) und Gegenionen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In Abbildung 5.8 ist das UV/vis Spektrum von HL^{Ru1} gezeigt. Im UV Bereich gibt es zwei Banden bei 243 (λ_{max} (ϵ_{M} , $\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) = 39200) und 288 (71180) nm, die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen am Liganden zugeordnet werden können. Im für spätere photochemische Untersuchungen wichtigen sichtbaren Bereich befindet sich für Rutheniumkomplexe dieses Typs erwartungsgemäß eine Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 451$ ($\epsilon_{\text{M}}/\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1} = 14500$) nm, welche dem MLCT entspricht, der für den photoinduzierten Elektronentransfer notwendig ist.

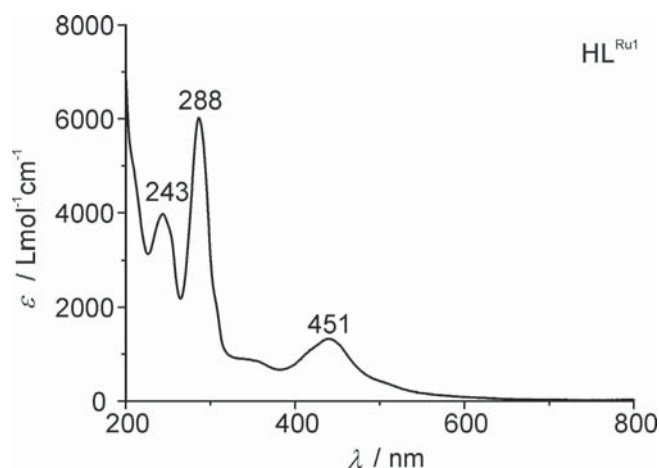


Abbildung 5.8: UV/vis Spektrum von HL^{Ru1} in Acetonitril.

Bei der Reaktion zu $\text{MOML}^{\text{Ru1}}(\text{OAc})_2$ wurde manchmal eine Überlagerung des Molpeaks im Massenspektrum beobachtet. Interpretiert werden kann dies mit einer Nebenreaktion, bei der statt des Imidazols ein Oxazol gebildet wird (MOML^{Ru2} , Abbildung 5.9).

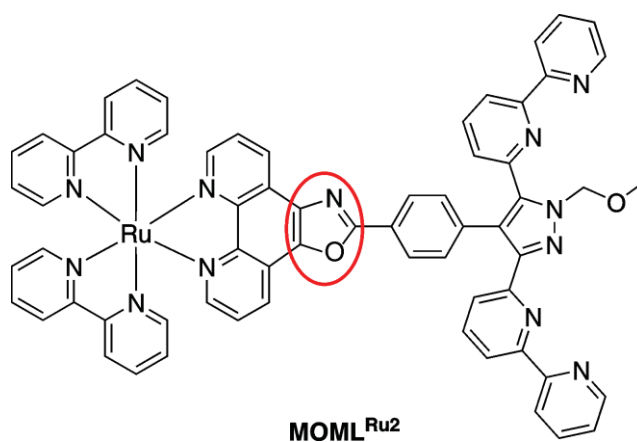


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung des Liganden MOML^{Ru2} . Rot eingekreist ist die Oxazolfunktion, die sich statt der Imidazolfunktion gebildet hat.

Die Masse des Liganden ist um 1u höher, m/z verschiebt sich also aufgrund der zweifachen Ladung um 0.5. In Abbildung 5.10 ist ein Spektrum gezeigt, bei dem das gebildete Oxazol der Hauptpeak ist und nur leicht vom Imidazol überlagert wird. Diese Art Reaktion ist nicht gänzlich unbekannt, wird in der Literatur jedoch selten beschrieben.^[251] Da diese Gemische nur selten auftauchten sollte deren Ursprung durch Screening herausgefunden werden: Untersucht wurde die Abhängigkeit der Reaktion von der Temperatur, der Reaktionsdauer, der stöchiometrischen Zusammensetzung, basischer/saurer Reaktionsführung, Lichteinfall und Aufarbeitung. Die Bildung des Produktgemischs erfolgte hierbei zufällig und konnte nicht reproduziert werden. Ob ein anderer Faktor ursächlich ist oder ein Multifaktorenproblem vorliegt konnte nicht geklärt werden.

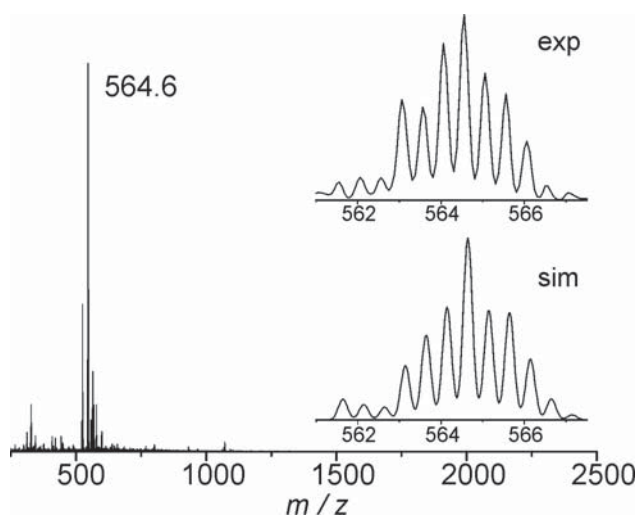


Abbildung 5.10: ESI MS (MeOH, m/z) von $\text{MOML}^{\text{Ru}2}(\text{OAc})_2$ leicht überlagert mit $\text{MOML}^{\text{Ru}1}$.

Aus MOML^{ald} und dem triphenylphosphanyl-substituierten Rutheniumkomplex **XVII** konnte durch eine *Wittig*-Reaktion mit einer starken Base der Ligandvorläufer $\text{MOML}^{\text{Ru}3}$ hergestellt werden (Abbildung 5.11, rechts). Dazu wurde **XVII** zunächst ca. eine Stunde mit 4.5 Äquivalenten Natrium*tert*butanolat auf 60°C erhitzt bevor 2.7 Äquivalente MOML^{ald} zugefügt wurden. Nach zwei Tagen bei 60°C konnte das Rohprodukt gewonnen werden.

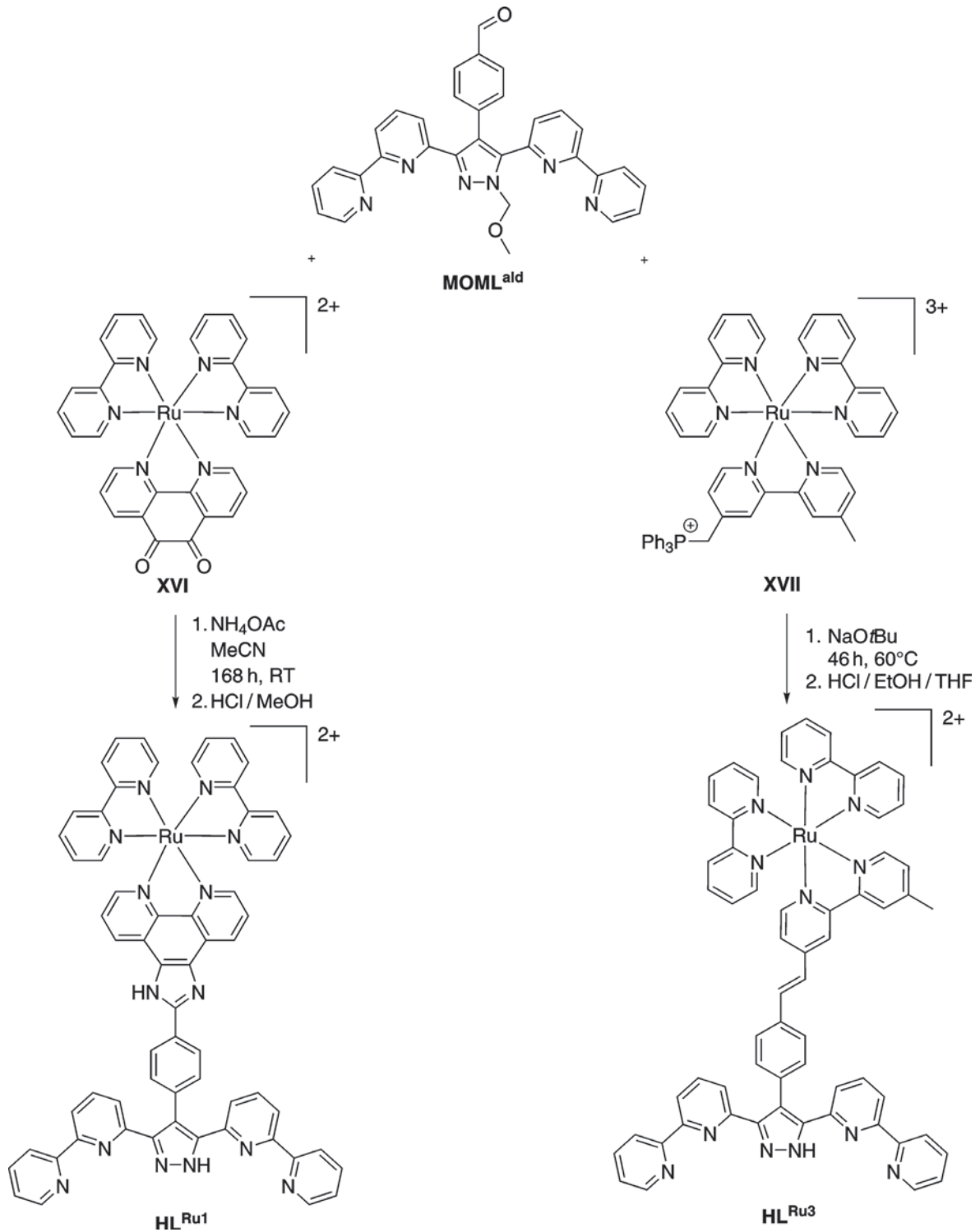


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Komplexsynthesen von **HL^{Ru1}** und **HL^{Ru3}**. Der Übersichtlichkeit halber ist von **HL^{Ru3}** nur das *E*-Isomer gezeigt.

Massenspektrometrische Untersuchungen in Acetonitril (Abbildung 5.12) zeigen wie gewünscht das Komplekxation des Zielmoleküls als Hauptpeak ($m/z = 552.2$) und weitere Peaks mit einer relativen Intensität kleiner 10% die den Molekülen $[\text{MOML}^{\text{Ru}3}+\text{Na}]^{3+}$ ($m/z = 375.8$) und diversen Addukten des bei der *Wittig* Reaktion als Nebenprodukt anfallenden Triphenylphosphin ($m/z = 301.1, 579.1, 857.1$) zugeordnet werden können. Wie schon zuvor kann anhand dieser Messung keine Aussage zu den ladungsausgleichenden Anionen getroffen werden.

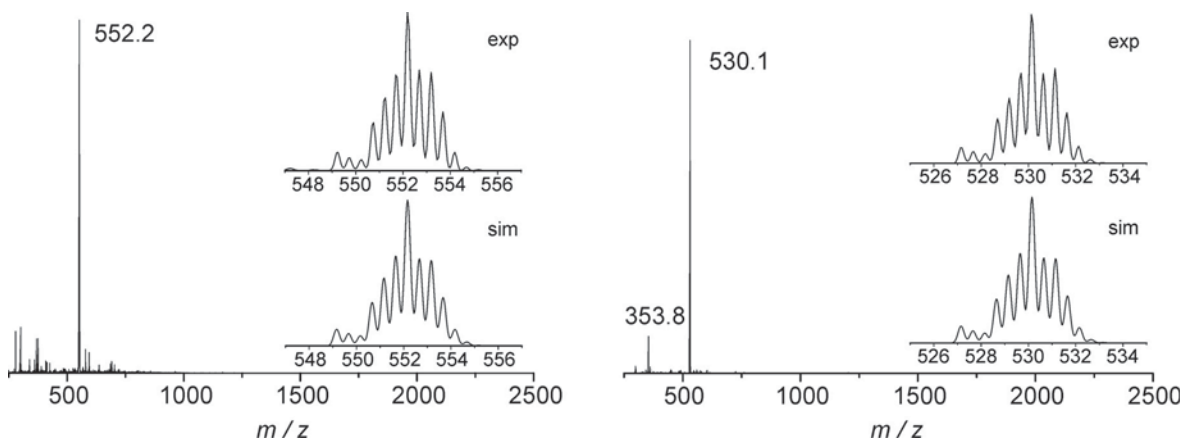


Abbildung 5.12: Links: ESI MS (MeCN, m/z) von $\text{MOML}^{\text{Ru}3}(\text{X})_2$: $[\text{MOML}^{\text{Ru}3}]^{2+}$ 552.2 (100). Rechts: ESI MS (MeCN, m/z) von $\text{HL}^{\text{Ru}3}(\text{X})_2$: $[\text{HL}^{\text{Ru}3}]^{2+}$ 530.1 (100), $[\text{HL}^{\text{Ru}3}+\text{Na}]^{3+}$ 353.8 (10).

Zur Entschützung wurde ein 1:1 Gemisch aus 1M ethanolischer Salzsäure und Tetrahydrofuran hergestellt und $\text{MOML}^{\text{Ru}3}$ über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde unter Vakuum bei 70°C bis zur Trockene eingedampft um $\text{HL}^{\text{Ru}3}\text{Cl}_2$ zu erhalten. Der Nachweis der Verbindung gelang erneut mittels Massenspektrometrie (Abbildung 5.12, rechts) wobei berücksichtigt werden muss, dass bei *Wittig*-Reaktionen sowohl *E*- als auch *Z*-Isomere entstehen können. Welches Isomer gebildet wird, hängt in erster Linie von den Substituenten am Ylidkohlenstoff des Edukts ab. Sind diese wie in diesem Fall elektronenziehend, so werden die Verbindungen stabile Ylide genannt, da ihre zur Reaktion notwendige Nucleophilie gesenkt ist und sie weniger reaktiv sind. Reaktionen mit diesen Yliden führen bevorzugt zu *E*-Isomeren. Sind die nicht elektronenziehend, so ist das Ylidkohlenstoff sehr nucleophil, damit reaktiv und wird labil genannt. Reaktionen mit labilen Yliden laufen bevorzugt unter Bildung des *Z*-Isomers ab.^[252] Ob hier tatsächlich nur das elektronisch und sterisch bevorzugte *E*-Isomer gebildet wird, oder auch anteilig das *Z*-Isomer, konnte in dieser Arbeit nicht festgestellt werden.



Helikale Chiralität

Bisher unberücksichtigt blieb, dass oktaedrische Komplexe mit drei zweizähligen Liganden eine helikale Chiralität aufweisen. Die Enantiomere derartiger Komplexe werden mit Λ und Δ bezeichnet.^[253,254] Die beiden Enantiomere der Verbindung $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ (der Einfachheit halber sind Ladung und Gegenionen hier weggelassen) sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Zur weiteren Charakterisierung sollten daher auch die enantiomerenreinen Verbindungen $\Lambda\text{-HL}^{\text{Ru1}}$ und $\Delta\text{-HL}^{\text{Ru1}}$ synthetisiert und mittels CD-Spektroskopie untersucht werden, bei der die Absorption von zirkular polarisiertem Licht in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen wird.

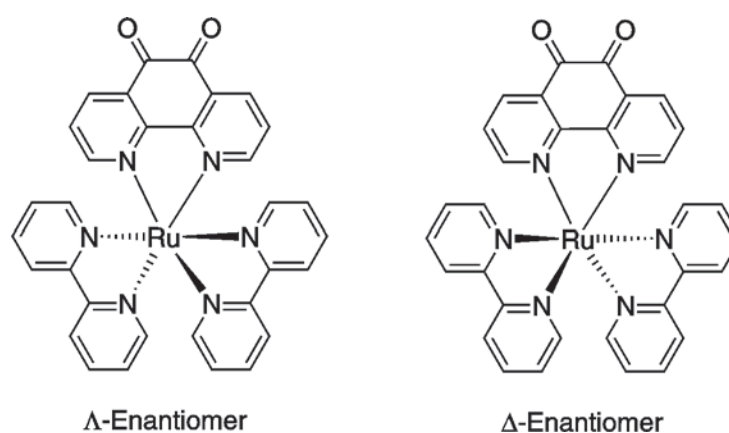


Abbildung 5.13: Die beiden Enantiomere Λ (links) und Δ (rechts) am Beispiel von **XVI**.

Dazu wurde der in Abbildung 5.5 vorgestellte Komplexvorläufer **XIV** nach literaturbekannter Synthese mit Pyridin zu Bis(bipyridin)-bis(pyridin)-ruthenium-dichlorid umgesetzt und anschließend mit Natrium(-)-dibenzoyl-L-tartrat (für das Λ Enantiomer) bzw. Natrium(+)-Dibenzoyl-D-Tartrat (für das Δ Enantiomer) kristallisiert. Anschließend wurde nach der bereits gezeigten Vorschrift weitergearbeitet, wodurch man zunächst enantiomerenreine Verbindungen des Komplexes **XVI** und nach Kondensation mit MOML^{ald} und anschließender Entschützung die enantiomerenreine Verbindung HL^{Ru1} erhält. Die CD-Spektren des Vorläufers und des Liganden sind in Abbildung 5.14 gezeigt.

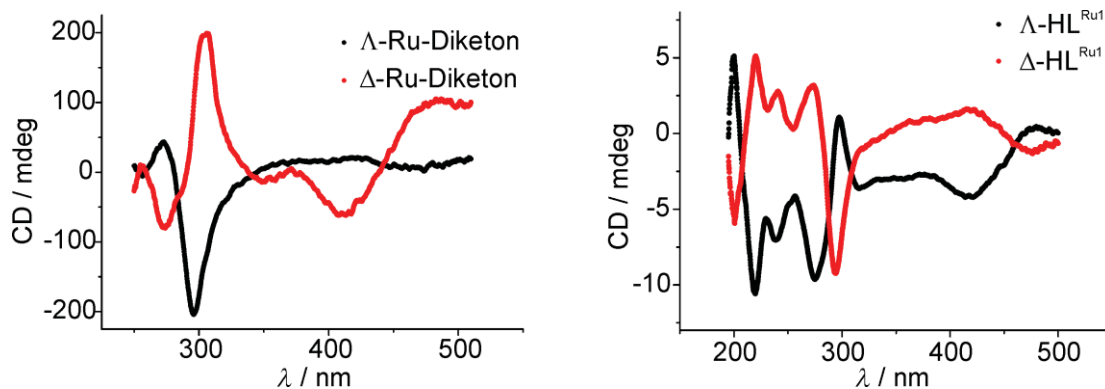


Abbildung 5.14: CD-Spektren des Ligandenvorläufers **XVI** (links) und des Liganden **HL^{Ru1}** (rechts). Die Λ Enantiomere sind schwarz, die Δ Enantiomere rot dargestellt.

5.3 Erste Komplexe mit Eisen(II) und Kobalt(II)

In Kapitel 4 wurden [2×2] Gitterkomplexe stets durch Eintopfreaktionen synthetisiert. In den gebildeten Gitterkomplexen stehen sich die Substituenten am Rückgrat des Liganden immer paarweise gegenüber. Da zuvor sterisch wenig anspruchsvolle Substituenten verwendet wurden, ergab sich hieraus auch kein Nachteil, mit der Einführung des Ru(bpy)₃-Komplexfragments als Substituenten kann dies allerdings ein Problem darstellen (Abbildung 5.15). Der typische Ligand···Ligand Abstand zweier paralleler Liganden der in dieser Arbeit vorgestellten [2×2] Gitterkomplexe ist kleiner als 4 Å, der Durchmesser von Ru(bpy)₃ beträgt ca. 9 Å, zwei Rutheniumsubstituenten finden also nur unter starker Verzerrung des Gitters nebeneinander Platz.

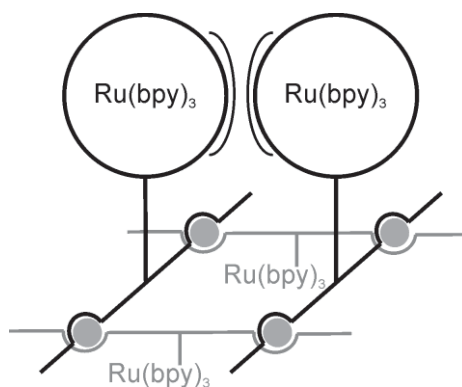


Abbildung 5.15: Die Substituenten der Liganden eines [2×2] Gitterkomplexes hindern sich paarweise sterisch.



Von daher sollten drei Ansätze verfolgt werden, um den gewünschten Gitterkomplex zu erhalten: wie zuvor sollte versucht werden mit einer Eintopfreaktion zu arbeiten (Reaktion a) in Abbildung 5.16); die Hälfte des Liganden kann durch den unsubstituierten Liganden HL^{H} ersetzt werden, wodurch man idealerweise entweder ein kinetisch begünstigtes Hauptprodukt mit gemischten Liganden erhält, oder ein statistisches Gemisch, welches sich (beispielsweise durch Kristallisation) auftrennen lässt (Reaktion b) in Abbildung 5.16); am elegantesten wäre die Kristallisation eines $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{Ru}})]\text{X}_6$ *corner*-Komplexes, der kinetisch so stabil ist, dass er in einem weiteren Schritt mit dem unsubstituierten und bekannten *corner*-Komplex $[\text{Fe}(\text{L}_2^{\text{H}})](\text{BF}_4)_2$ und zugesetztem Eisen(II)salz das gewünschte $[\text{Fe}_4(\text{L}_2^{\text{H}})(\text{L}_2^{\text{Ru}})]\text{X}_8$ Gitter bildet (Reaktion c) in Abbildung 5.16).

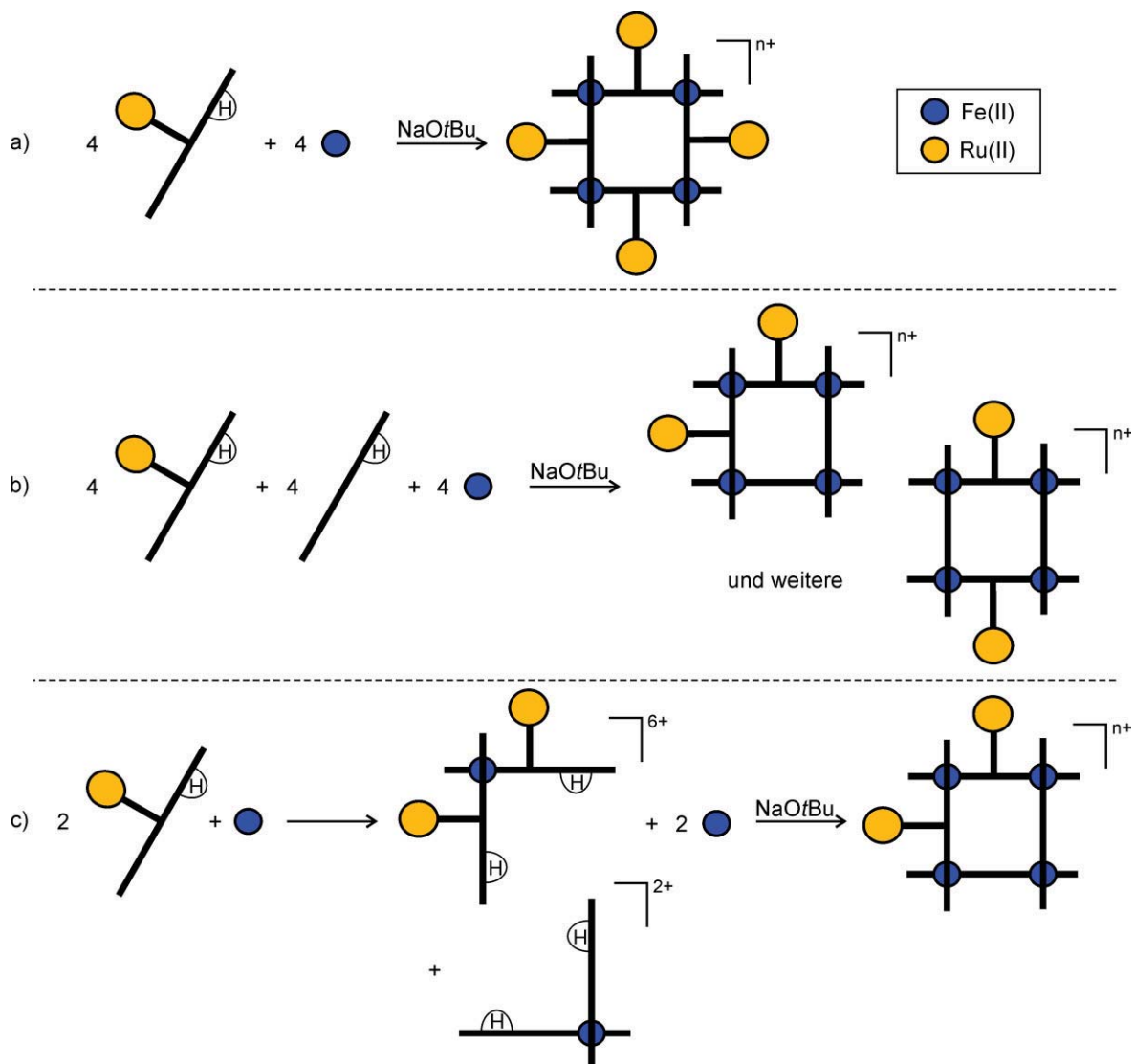


Abbildung 5.16: Mögliche Routen zu einem $[2 \times 2]$ Gitterkomplex mit mindestens zwei Rutheniumhaltigen Liganden.

Die Detektion der gebildeten Produkte stellte dabei ein Problem dar. Aufgrund der hohen Masse und der hohen Ladung kam das verwendete Massenspektrometer an seine Grenzen, und mit einem HR-Massenspektrometer konnten keine zu Rutheniumkomplexen gehörigen Peaks gefunden werden. Es stellte sich heraus, dass massenspektrometrische Messungen an diesen Verbindungen deutlich sensibler auf die Art des Lösungsmittels und Geräteparameter reagierten als vorherige Messungen in dieser Arbeit. Daher wurden stets mehrere Messungen mit Methanol, Acetonitril und jeweils verschiedenen Geräteparametern durchgeführt. Nicht jede Kombination führte zu einem interpretierbaren Spektrum, die hier gezeigten Ergebnisse sind also noch vorsichtiger zu interpretieren als dies für massenspektrometrische Resultate ohnehin gilt.

Zunächst wurden, wie bei den bisherigen [2×2] Gitterkomplexen in dieser Arbeit üblich, die Rutheniumliganden \mathbf{HL}^{Ru1} und \mathbf{HL}^{Ru3} in einer Eintopfsynthese in stöchiometrischem Verhältnis mit einem Eisen(II)-salz bzw. Kobalt(II)-salz und einer Base umgesetzt (Route a) in Abbildung 5.16). Wie erwartet bildete sich das Gitter (vermutlich aufgrund der Sterik) nicht. Stattdessen findet man für \mathbf{HL}^{Ru1} den *corner*-Komplex in seiner zweifach deprotonierten, vierfach geladenen Form $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}})_2]^{4+}$ bei $m/z = 555.5$ und einfach deprotoniert, fünffach geladen bei $m/z = 444.8$ (Abbildung 5.17, links). Um die Verbindung vollständig zu deprotonieren und zu überprüfen, ob auch die Imidazol Protonen abstrahiert werden können, wurde die Verbindung mit einem Überschuss Natrium*tert*butanolat versetzt und erneut gemessen. Zu finden sind nun der zu $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}}-\text{H})_2+\text{Na}^+]^{3+}$ gehörige Peak bei $m/z = 747.7$, bei dem beide Imidazol Protonen abstrahiert, eines jedoch durch ein Natriumion ersetzt wurde, sowie (mit geringer Intensität und teilweise vom Rauschen überlagert) ein Peak bei $m/z = 1110.2$, der $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}}-\text{H})_2]^{2+}$ zugeordnet werden kann (Abbildung 5.17, rechts). Bei der Umsetzung mit Kobalt(II) konnte kein interpretierbares Spektrum erhalten werden.

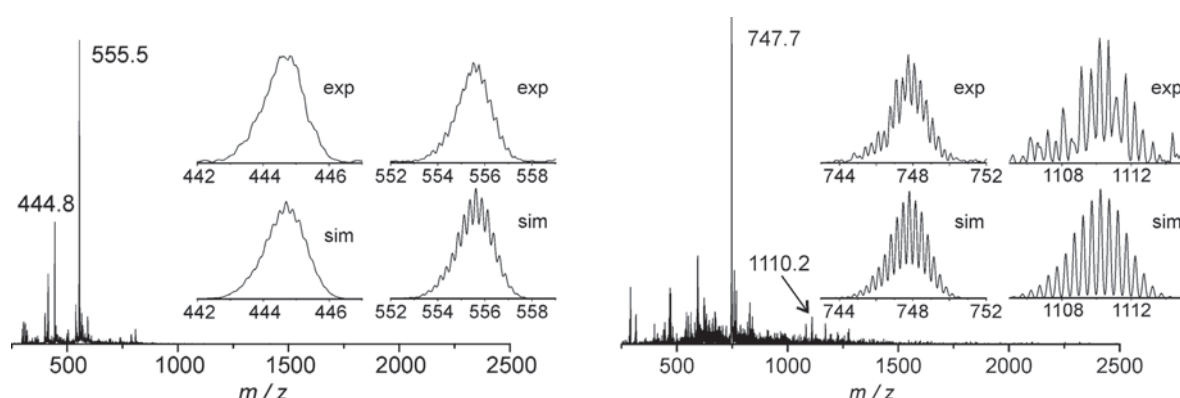


Abbildung 5.17: Links: ESI MS (MeCN, m/z) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}})_2]^{4+}$ inert: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}}-\text{H})_2]^{4+}$ 555.5 (100%), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{HL}^{\text{Ru1}})(\mathbf{L}^{\text{Ru1}})]^{5+}$ 444.8 (40%). Rechts: ESI MS (MeCN, m/z) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}})_2]^{4+}$ mit einem Überschuss Base: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}}-\text{H})_2+\text{Na}^+]^{3+}$ 747.7 (100%), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}}-\text{H})_2]^{2+}$ (5%).



Wird der Ligand \mathbf{HL}^{Ru3} , wie oben beschrieben, stöchiometrisch mit Natrium*tert*butanolat und Eisen(II) Tetrafluoroborat umgesetzt, so bildet sich auch hier nicht das Gitter, sondern der *corner*-Komplex, diesmal nur in der zweifach deprotonierten Form $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})_2]^{4+}$ bei $m/z = 543.7$ (Abbildung 5.18, links). Lässt man diese Probe eine Weile an Luft stehen und misst sie erneut, findet man die einfach deprotonierte bzw. völlig protonierte Form $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{HL}^{\text{Ru3}})(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})]^{5+}$ bzw. $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{HL}^{\text{Ru3}})_2]^{6+}$ bei $m/z = 435.1$ und 362.9 (Abbildung 5.18, rechts).

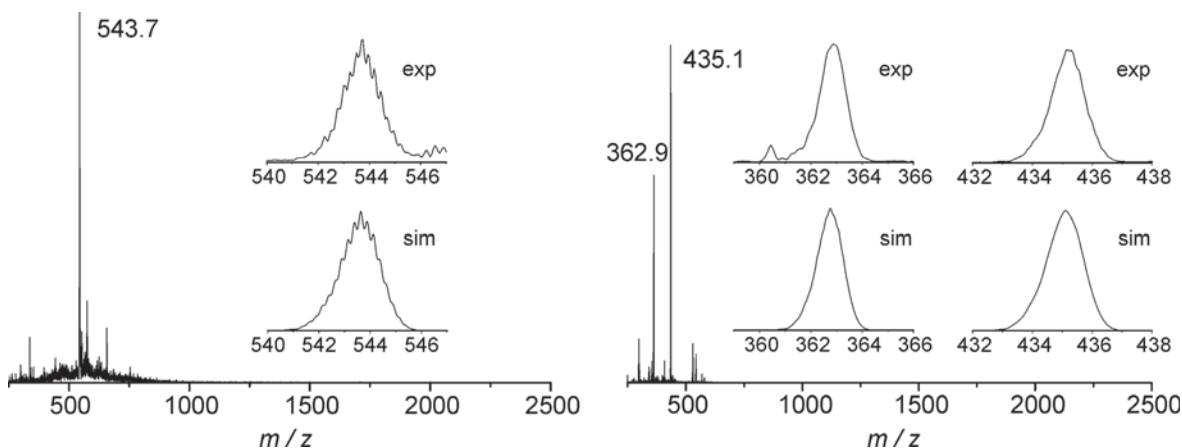


Abbildung 5.18: Links: ESI MS (MeCN, m/z) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})_2]^{4+}$ inert: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})_2]^{4+}$ 543.7 (100%). Rechts: ESI MS (MeCN, m/z) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})_2]^{4+}$ an Luft: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{HL}^{\text{Ru3}})(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})]^{5+}$ 435.1 (100%), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\mathbf{HL}^{\text{Ru3}})_2]^{6+}$ 362.9 (70%).

Setzt man \mathbf{HL}^{Ru3} mit Kobalt(II) um, so findet man ebenfalls den *corner*-Komplex, entweder in der einfach deprotonierten Form $[\text{Co}^{\text{II}}(\mathbf{HL}^{\text{Ru3}})(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})]^{5+}$, oder der zweifach deprotonierten und oxidierten Form $[\text{Co}^{\text{III}}(\mathbf{L}^{\text{Ru3}})_2]^{5+}$ (Abbildung 5.19). Welche dieser Verbindungen vorliegt, kann durch diese Messung nicht geklärt werden, es ist auch nicht auszuschließen, dass sich beide Peaks überlagern oder die oxidierte Form *in situ* im Massenspektrometer entsteht.

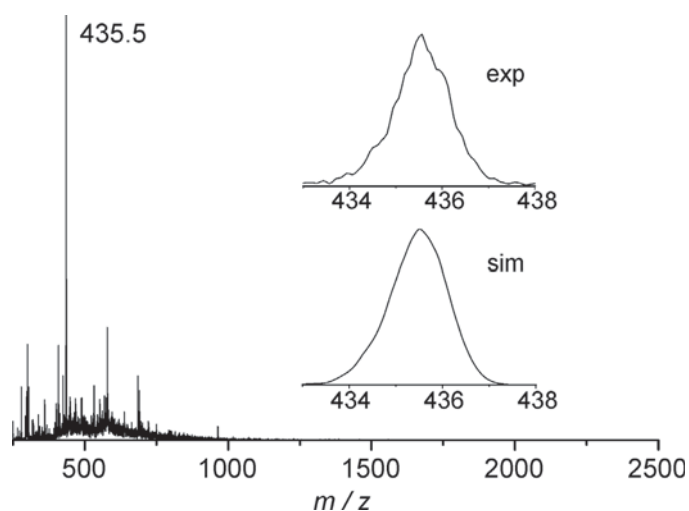


Abbildung 5.19: ESI MS (MeCN, m/z) von $[\text{Co}(\text{L}^{\text{Ru}3})_2]^{n+}$: $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{Ru}3})(\text{L}^{\text{Ru}3})]^{5+}$ 435.5 (100%).

Um zu überprüfen, ob der *corner*-Komplex auch gezielt hergestellt werden kann, wurden zwei Äquivalente $\text{HL}^{\text{Ru}1}$ mit einem Äquivalent Eisen(II)-salz ohne Base umgesetzt (Abbildung 5.16, Route c), erster Teilschritt). Neben dem erwarteten vollständig protonierten *corner*-Komplex $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{Ru}1})_2]^{6+}$ bei $m/z = 370.4$ (überlagert vom Rauschen) gibt es ebenfalls zwei Peaks zugehörig zu den einfach, beziehungsweise zweifach deprotonierten Spezies bei $m/z = 444.7$ bzw. 556.1 (Abbildung 5.20) sowie eine Reihe weiterer, nicht zuzuordnende Signale. Dies zeigt, dass die Pyrazol- und/oder Imidazol-Protonen vermutlich aufgrund der hohen Gesamtladung des Komplexes sehr azide und damit einfach zu abstrahieren sind.

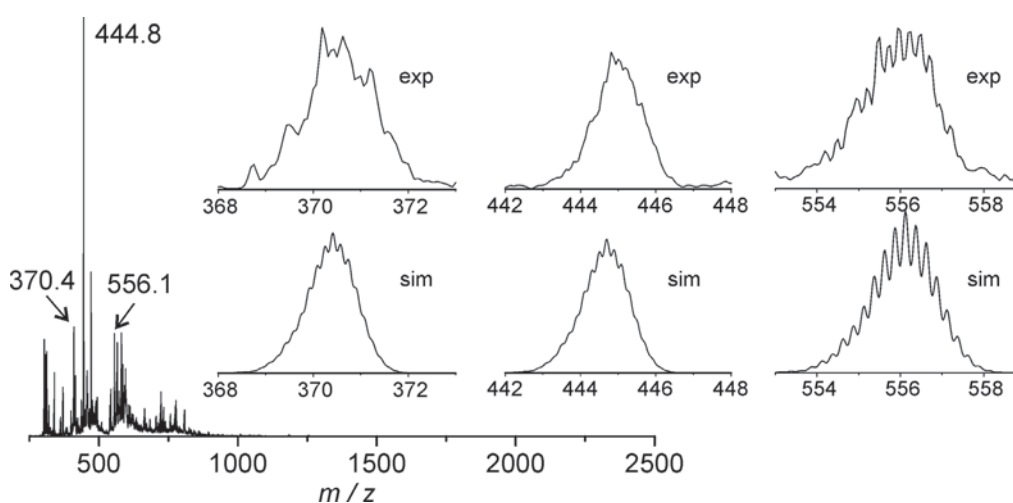


Abbildung 5.20: ESI MS (MeCN, m/z) von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{Ru}1})_2]^{6+}$: $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{Ru}1})_2]^{6+}$ 370.4 (20%), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HL}^{\text{Ru}1})(\text{L}^{\text{Ru}1})]^{5+}$ 444.8 (100%), $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L}^{\text{Ru}1})_2]^{4+}$ 556.1 (20%).



Zuletzt wurde versucht, das Gitter wie in Abbildung 5.16, Route b) zu synthetisieren. Dazu wurden zwei Äquivalente \mathbf{HL}^{Ru1} , zwei Äquivalente \mathbf{HL}^{H} und vier Äquivalente $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$ mit sechs Äquivalenten Base in einer Eintopfreaktion umgesetzt. Nach vier Stunden Reaktionszeit wurde ein Massenspektrum der Reaktionslösung mittels positiver Elektrosprayionisation unter inerten Bedingungen aufgenommen (Abbildung 5.21). Zu sehen sind eine Vielzahl von Peaks im Bereich zwischen $m/z = 300$ und 1000 , die in Tabelle 5.1 genauer aufgeschlüsselt, und der Übersichtlichkeit halber in vier Gruppen eingeteilt sind: *corner*-Komplexe der Art $[\text{FeL}_2]^{n+}$ sind mit einem geschlossenen Kreis (●) gekennzeichnet, zweikernige Verbindungen vom Typ $[\text{Fe}_2\text{L}_2]^{n+}$ mit einem geschlossenen Dreieck (▲), die gefundene Verbindung des Typs $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{n+}$ mit einem offenen Kreis (○) und Peaks die das Isotopenmuster einer einkernigen Rutheniumverbindung aufweisen, aber eine Masse kleiner als die eines einzelnen Liganden \mathbf{HL}^{Ru1} besitzen, mit einem Stern (*).

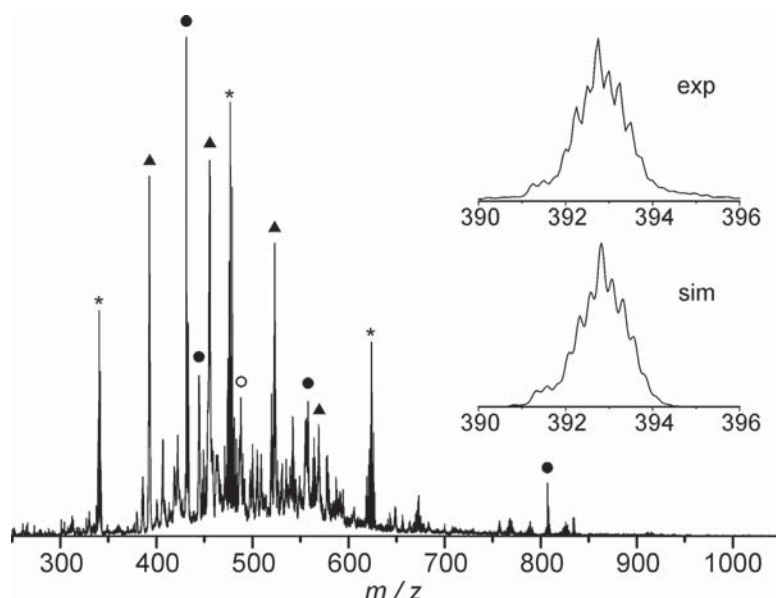


Abbildung 5.21: ESI MS (MeCN, m/z) der Reaktionsmischung nach Route b) aus Abbildung 5.16: Eine Übersicht der Peaks ist in Tabelle 5.1 enthalten. Verbindungen des Typs $[\text{FeL}_2]^{n+}$ sind mit einem ● versehen, Verbindungen des Typs $[\text{Fe}_2\text{L}_2]^{n+}$ mit ▲, einkernige Rutheniumverbindungen mit * und die Verbindung vom Typ $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{n+}$ mit ○. Die Vergrößerung zeigt den Vergleich des gemessenen mit dem simulierten Spektrum von $[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ru1}})(\text{L}^{\text{H}})]^{4+}$.

Neben den zu erwartenden *corner*-Komplexen (●), welche in allen denkbaren Zusammensetzungen auftreten, findet man vor allem zweikernige Verbindungen des Typs $[\text{Fe}_2\text{L}_2]^{n+}$ (▲). Dies ist ungewöhnlich, da diese Verbindungen chemisch wenig sinnvoll sind und zuvor noch nicht beobachtet wurden. Dabei ist es anhand des Isotopenmusters auszuschließen, dass es sich bei diesen Peaks um Verbindungen des Typs $[\text{Fe}_4\text{L}_4]^{2n+}$ handelt, welche dasselbe Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) hätten wie ihre zweikernigen

Analoga, wie es am Beispiel des Peaks bei $m/z = 392.7$ in Abbildung 5.21 gezeigt ist. Die Vielzahl der gebildeten Spezies lässt darauf schließen, dass der hier gewählte Reaktionspfad nicht zur Darstellung der gewünschten Gitterkomplexe geeignet ist. Um auszuschließen, dass die Reaktionsdauer zu kurz war um das gewünschte Produkt zu erhalten, wurde eine erneute Messung nach fünf Tagen durchgeführt, die jedoch zu demselben Ergebnis kam.

Tabelle 5.1: Auflistung der Peaks des in Abbildung 5.21 gezeigten Massenspektrums in aufsteigender Reihenfolge. Verbindungen des Typs $[\text{FeL}_2]^{n+}$ sind mit einem • versehen, Verbindungen des Typs $[\text{Fe}_2\text{L}_2]^{n+}$ mit ▲, einkernige Rutheniumverbindungen mit * und die Verbindung vom Typ $[\text{Fe}_2\text{L}_3]^{n+}$ mit ○.

m/z	Symbol	Spezies	Ladung	Masse
340.7	*	unbekannt	2+	681.4
392.7	▲	$[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ru1}})(\text{L}^{\text{H}})]$	4+	1571
431.2	•	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{H}})_2]$	2+	862.4
444.6	•	$[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{Ru1}})(\text{L}^{\text{Ru1}})]$	5+	2223
455.8	▲	$[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ru1-}})(\text{L}^{\text{Ru1}})]$	5+	2279
477.1	*	unbekannt	1+	477.1
486.7	○	$[\text{Fe}_2(\text{HL}^{\text{Ru1}})(\text{L}^{\text{H}})_2]$	4+	1947
523.2	▲	$[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ru1-}})(\text{L}^{\text{H}})]$	3+	1570
555.6	•	$[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Ru1}})_2]$	4+	2222
569.2	▲	$[\text{Fe}_2(\text{L}^{\text{Ru1-}})_2]$	4+	2276
624.1	*	unbekannt	1+	624.1
807.2	•	$[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{H}})(\text{L}^{\text{H}})]$	1+	807.2

Die zuvor gezeigten massenspektrometrischen Untersuchungen haben gezeigt, dass es sehr unwahrscheinlich ist, durch eine Eintopfsynthese das gewünschte $[2 \times 2]$ Gitter mit zwei Rutheniumliganden zu erhalten. Daher ist es notwendig, den *corner*-Komplex $[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{Ru1}})_2]^{6+}$ zu isolieren, um anschließend nach der in Abbildung 5.16 Route c) gezeigten Methode vorgehen zu können. Erste Versuche haben gezeigt, dass dies nicht trivial ist. Trotz zahlreicher durchgeführter Versuche unter Variation der Lösungsmittel und Gegenionen konnte bisher kein einkristallines Material dieser Verbindung erhalten werden.



5.4 Ausblick

In dieser Arbeit ist es gelungen, die anspruchsvolle und vielschrittige Synthese der Liganden \mathbf{HL}^{Ru1} und \mathbf{HL}^{Ru3} durchzuführen und zu etablieren. Der Ligand \mathbf{HL}^{Ru1} ist gegenüber dem Liganden \mathbf{HL}^{Ru3} zu bevorzugen, da dieser sehr viel günstiger und schneller herzustellen ist, das Ligandgerüst schwerer oxidierbar und deprotonierbar ist (für weitere Anwendungen oder um die hohe Gesamtladung des Komplexes zu verringern) und kein Problem der *E/Z*-Isomerie besteht. Nachdem grundsätzlich gezeigt wurde, dass die Liganden Fe(II) Ionen in einem *corner*-Komplex koordinieren und stabilisieren können, muss im nächsten Schritt versucht werden vollständige $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe ausgehend von diesen *corner*-Komplexen herzustellen und zu kristallisieren. Da die Ru(bpy)₃-Substituenten am Gittergerüst sterisch sehr anspruchsvoll sind, ist der Weg über die *corner*-Komplexe, bei denen zwei Ru-Reste senkrecht zueinander anstatt nebeneinander stehen, bevorzugt. Da hierfür sauberer Komplex der Art $[\text{Fe}(\mathbf{L}^{\text{Ru1}})_2]^{4+}$ mit klar definiertem Protonierungsgrad benötigt wird, ist dieser idealerweise vor weiteren Reaktionen zu kristallisieren. Sollte es gelingen, den Gitterkomplex zu isolieren, können die Photochemie und die Redoxchemie untersucht werden, um dann im letzten Schritt das Schalten durch photoinduzierte, intramolekulare Oxidation zu untersuchen.

Im langfristigen Ausblick können diese Verbindungen auf Oberflächen aufgebracht werden, wobei die in der Literatur gut untersuchten Verfahren zur Tauchbeschichtung (bei der oft Nanodrähte an Stufen des Substrats entstehen) oder chemische Bindung mit modifizierten Gitterkomplexen Verwendung finden können.

Neben den $[2 \times 2]$ Gitterkomplexen kann dieser einzigartige Ligand auch für weitere Themengebiete Verwendung finden, beispielsweise für die photoinduzierte Wasseroxidation, da in vorangegangenen Arbeiten bereits gezeigt wurde, dass das System der pyrazolverbrückten Bipyridine hierfür geeignet ist.^[255]

6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe und gitterähnliche, dreikernige Defektgitter eingehend untersucht. Dabei wurde das Verständnis der Festkörpereigenschaften dieser Verbindungen verbessert. Es konnte festgestellt werden, dass die cokrystallisierten Lösungsmittelmoleküle einen unmittelbaren Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften und Spinzustände besitzen, und somit ein besonderes Augenmerk auf die Probenvorbereitung gelegt werden muss. Um dennoch aussagekräftige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten wurden neue Methoden bei der Probenvorbereitung und -messung eingeführt und etabliert.

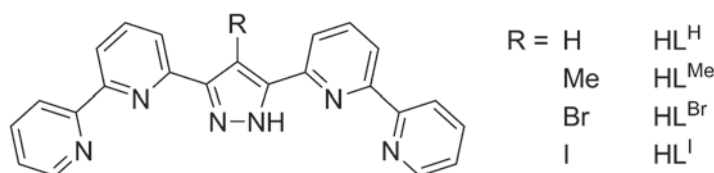


Abbildung 6.1: Übersicht der in dieser Arbeit für Defektgitter und $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe verwendeten Liganden

In Kapitel 3 wurde das dreikernige Defektgitter $[\text{Fe}_3(\text{HL}^{\text{H}})_2(\text{L}^{\text{H}})_2](\text{BF}_4)_4$ ausführlich untersucht. Es konnten reproduzierbare Synthese- und Kristallisationsbedingungen mit sehr guten Ausbeuten gefunden werden. Dieses Defektgitter weist einen für mehrkernige Komplexe sehr scharfen und vollständigen thermischen Spincrossover zwischen dem $[1\text{HS}-2\text{LS}]$ Zustand und dem $[2\text{HS}-1\text{LS}]$ Zustand auf. Dieser besitzt eine mit ca. 40 K sehr breite Hysterese bei Raumtemperatur, was ihn für potentielle Anwendungen als Speicherbaustein interessant macht. Außerdem wurde gezeigt, dass zwar kristallines Material benötigt wird, damit die Verbindung einen Spincrossover aufweist, andererseits aber die Hysterese breiter wird, je kleiner die Kristalle sind. Weitergehende Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Spincrossover nur bei dem lösungsmittelfreien Komplex stattfindet, und schon Wasser aus der Luft nach kurzen Kontaktzeiten ($<1\text{min}$) diesen Übergang vollständig inhibiert. Andere Lösungsmittelmoleküle als Wirt unterbinden diesen Spincrossover, mit abnehmender Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, weniger stark. Diese Eigenschaft prädestiniert die Verbindung als Lösungsmittelsensor.

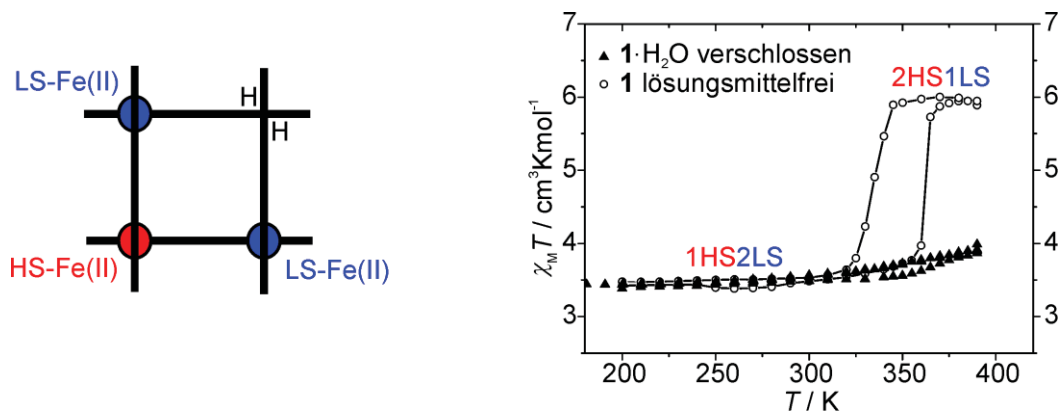


Abbildung 6.2: Links: Schematische Darstellung eines Defektgitters bei tiefen Temperaturen. Rechts: Temperaturabhängige Messung von $\chi_M T$ zwischen 200 und 400 K von $1(\text{BF}_4)_4$. Vergleich zwischen wasserhaltiger Probe (im abgeschmolzenem NMR-Röhrchen, geschlossene Dreiecke) und wasserfreier Probe (offene Kreise).

Dass der Spinzustand der Fe-Zentren bei tiefen Temperaturen alternierend [LS-HS-LS] ist (wie in Abbildung 6.2 links dargestellt), kann durch die Molekülstruktur verifiziert werden. Um herauszufinden, ob bei Temperaturerhöhung nun ein äußeres Metallion schaltet (resultierend in [HS-HS-LS]) oder alle drei Metallionen ihren Spinzustand ändern (führt zu [HS-LS-HS]), wurden weitere Untersuchungen vorgenommen. Durch Mößbauermessungen bei Temperaturen oberhalb des Spincrossovers und auf der Hystereseurve, sowie durch Mößbauermessungen mit gezielt ^{57}Fe angereichertem Komplex konnte gezeigt werden, dass nur ein äußeres Metallion schaltet.

Des Weiteren wurde mit dem Liganden HL^{Me} ein analoges Defektgitter synthetisiert und charakterisiert. Dieses zeigt in Lösung und bei tiefen Temperaturen ähnliches Verhalten wie das unsubstituierte Defektgitter, besitzt allerdings keine interessanten magnetischen Eigenschaften bei höheren Temperaturen.

In Kapitel 4 wurden $[2 \times 2]$ Gitterkomplexe mit den Liganden HL^{Br} und HL^{I} synthetisiert und kristallisiert. Diese Komplexe verlieren an Luft cokrystallisierte Lösungsmittelmoleküle, was zu nicht klar definierten und nicht reproduzierbaren Spinzuständen führt. Dies gilt ebenso für Pulver. Um dies zu vermeiden wurden neue Methoden der Probenvorbereitung und Messung etabliert, wobei die Kristalle nach dem Kristallisieren zügig in ein für die Messung geeignetes, hydrophobes Öl überführt werden. Auf diese Weise war es möglich eine Vielzahl von Gitterkomplexen mit unterschiedlichen Kombinationen von Gegenionen und cokrystallisiertem Lösungsmittel herzustellen und hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften und Spinzustände zu untersuchen. Dabei wurde eine große Bandbreite verschiedener Spinzustände gefunden. Von Verbindungen die über den Messbereich zwischen 2 und 300 K den $[2\text{HS}-2\text{LS}]$ Zustand stabilisieren, über Verbindungen im $[3\text{HS}-1\text{LS}]$ Zustand, teilweise mit Spincrossover zum $[4\text{HS}]$ Zustand, bis hin zu Verbindungen mit einem $[4\text{HS}]$ Zustand über den gesamten Temperaturbereich.

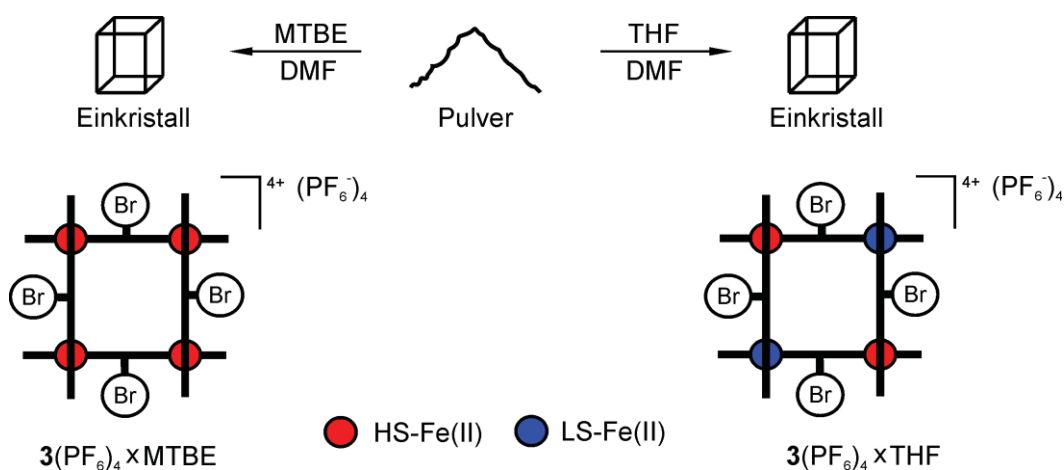


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Spinzustände von $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{MTBE}$ (links) und $3(\text{PF}_6)_4 \times \text{THF}$ (rechts).

Dabei wurde festgestellt, dass die Spinzustände nicht von den Liganden abhängen, HL^{Br} und HL^{I} können nach Belieben ausgetauscht werden, sondern in erster Linie von den cokrystallisierten Lösungsmittelmolekülen, aber auch von den verwendeten Gegenionen. All diese Ergebnisse haben deutlich zur Sensibilisierung bei der Probenvorbereitung beigetragen und das Verständnis über Gitterkomplexe grundlegend verbessert.



In Kapitel 5 wurde die erfolgreiche Verbindung von Gitterligand und Lichtrezeptor in den Molekülen HL^{Ru1} und HL^{Ru3} gezeigt. Die synthetisch sehr aufwändige und vielschrittige Darstellung konnte optimiert und etabliert werden. Erste Festkörperuntersuchungen haben gezeigt, dass der Linker sowie der Ligandgrundbaustein jeweils planar, und zueinander um 90° verdreht sind. Dies, sowie wie der Abstand $\text{Ru}\cdots\text{N}_{\text{Donor}}$ von etwa 15 \AA zeigen eine grundsätzliche Eignung dieses Liganden für einen schnellen, intramolekularen Elektronentransfer in $[2\times 2]$ Gitterkomplexen. Lediglich der sterische Anspruch des $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ Substituenten erschwert die Ausbildung eines Gitterkomplexes, Lösungsansätze für dieses Problem wurden in dieser Arbeit präsentiert und teilweise bereits umgesetzt. Erste Eisenkomplexe haben gezeigt, dass die hohe Gesamtladung solcher Verbindungen kein Hinderungsgrund zur Ausbildung höherkerniger Komplexe ist. Diese Arbeit hat den Grundstein für eine erfolgreiche Umsetzung von lichtschtbaren $[2\times 2]$ Gitterkomplexen gelegt, sodass Nachfolgearbeiten sich auf die wesentlichen Aufgaben bei der Untersuchung lichtinduzierten Elektronentransfers fokussieren können.

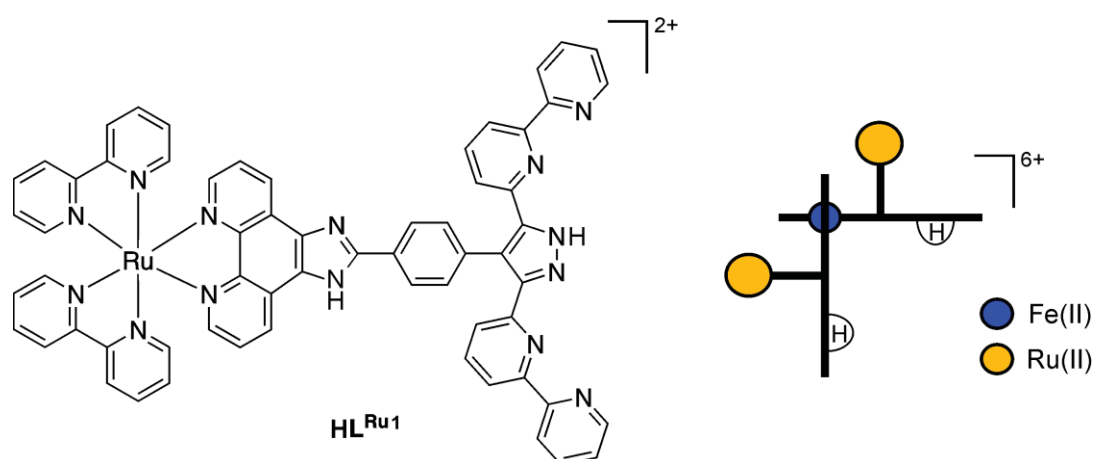


Abbildung 6.4: Links: Schematische Darstellung des Hybridliganden HL^{Ru1} . Rechts: Schematische Darstellung der synthetisierten *corner*-Komplexe.

7 Materialien und Methoden

7.1 Arbeitstechniken

Allgemeine Arbeitstechniken

Sauerstoff- oder wasserempfindliche Arbeiten wurden entweder in einer Glovebox (MBraun, Labmaster) unter Stickstoffatmosphäre oder an einer Inertgaslinie unter Argonatmosphäre durchgeführt. Das jeweilige Inertgas wurde hierbei über Phosphor(V)-oxid getrocknet und an einem heißen Kupferkatalysator von eventuellen Sauerstoffresten befreit. Verwendete Glasgeräte wurden vor dem Zusammenbau mehrere Stunden bei 120 °C getrocknet.

Beim Umgang mit Ruthenium-Eisen-Diaden wurde weitestgehend unter Lichtausschluss gearbeitet. Die Reaktionen fanden in abgedunkelten Abzügen und in mit Aluminiumfolie umwickelten Glasgeräten statt.

Lösungsmittel

Lösungsmittel wurden nach literaturbekannten Methoden getrocknet und unter Luftausschluss aufbewahrt. Sauerstoffreste wurden durch etwa 15 minütiges Einleiten eines getrockneten Argonstroms entfernt. Dichlormethan und Toluol wurden nach Trocknung über Molsieb unter Verwendung einer MBraun-SPS verwendet.

Für luftunempfindliche organische Synthesen wurden frisch destillierte Lösungsmittel technischer Qualität verwendet.

Für luftunempfindliche Komplexsynthesen wurden kommerziell erhältliche Lösungsmittel der Qualitätsstufen p.a. oder HPLC verwendet.

Chemikalien

Verwendete Chemikalien waren entweder im Arbeitskreis vorhanden oder wurden kommerziell erworben und, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Säulenchromatographie

Säulenchromatographische Aufreinigungen wurden entweder auf Kieselgel (Korngrößen 0.063-0.2 mm), basischem oder neutralem Aluminiumoxid durchgeführt. Dünnschichtchromatographie wurde entweder auf Kieselgel (*Macherey-Nagel*, Polygram SIL G/UV254) oder Aluminiumoxid (*Macherey-Nagel*, Polygram Alox N G/UV254) durchgeführt.



7.2 Analytik

Elektrochemie

Cyclovoltammetrische Messungen wurden mit einem *PerkinElmer* Potentiostaten (263A-2) oder einem *Princeton Applied Research* Versastat 3 Potentiostaten durchgeführt. Die Messungen erfolgten in Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (0.1 M) als Leitsalz und Decamethylferrocen diente als interner Standard. Die Potentiale sind gegen SCE im relevanten Lösungsmittel angegeben. Eine Glassy-Carbon Elektrode oder ein Platinnetz wurden als Arbeitselektroden, eine Platinelektrode als Gegenelektrode und eine Silberelektrode als Referenzelektrode verwendet.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen unter Verwendung eines *Elementar Vario EL III* Analysators durchgeführt. Es wurde der Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestimmt.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden als KBr-Pressling mit einem *Digilab Excalibur Series FTS 3000* oder *Bruker Vertex 70* Spektrometer aufgenommen. IR-Spektroskopie an luftempfindlichen Proben wurde in einer Glovebox (*MBraun Unilab*) unter Argonatmosphäre mit einem *Agilent Cary 630 ATR*-Spektrometer durchgeführt.

Massenspektrometrie

Massenspektren wurden an einem *Finnigan MAT 8200* (EI-MS) oder einem *Bruker HTC Ultra* (ESI-MS) aufgenommen, ESI-Massenspektren von luftempfindlichen Proben wurden hierbei unter Inertbedingungen direkt aus einer Glovebox (*MBraun Unilab*) unter Argonatmosphäre gemessen.

Mößbauer-Spektroskopie

Mößbauer-Spektren wurden mit einem *Wissel* Spektrometer unter Verwendung einer ^{57}Co -Quelle in einer Rh-Matrix im Transmissionsmodus aufgenommen. Zur Kühlung wurde ein *Janis closed-cycle* Helium Kryostat eingesetzt. Die Isomerieverschiebungen δ sind gegen α -Eisenfolie referenziert und ebenso wie die Quadrupolaufspaltungen ΔE_Q in mm/s angegeben. Anpassungen an die experimentellen Daten wurden mit dem Programm *Mfit* durchgeführt.^[256]

NMR Spektroskopie

^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -Kernresonanzspektren wurden mit einem *Bruker Avance* 300 MHz Spektrometer bei Raumtemperatur aufgenommen. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben und wurden auf die jeweiligen Lösungsmittel als interner Standard referenziert.^[257] Für die Signalmultiplizitäten gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett. Kopplungskonstanten werden mit *J* abgekürzt und sind in Hz angegeben.

SQUID Magnetometrie

Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden mithilfe eines *Quantum Design* MPMS-XL-5 SQUID Magnetometers mit Feldstärken von bis zu 5 T durchgeführt. Es wurde in einem Temperaturbereich von 1.8 bis 400 K gemessen. Die Rohdaten wurden um diamagnetische Beiträge (nach dem *Pascal*-Inkrementensystem) und temperaturunabhängigen Paramagnetismus (TIP) korrigiert.

Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Messungen wurden im analytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen mit Hilfe einer *Netzsch* STA409PC LUXX Thermowaage mit Messraten von 10 K/min durchgeführt.

UV/vis-Spektroskopie

UV/vis-Spektren von Lösungen wurden mit einem *Varian Cary* 5000 oder *Varian Cary* 50 Bio Spektrometer aufgenommen. Es wurde eine 1.0 cm dicke Quarz-Küvette verwendet. Festkörperspektren wurden als diffuse Reflexion einer KBr-Verreibung mit einer *Harrick* Praying Mantis am *Varian Cary* 5000 Spektrometer aufgenommen.



8 Experimentaltteil

Einige der hier vorgestellten Synthesen sind an literaturbekannte Synthesen angelehnt und wurden zur Verbesserung der Ausbeute und Reinheit optimiert (Vorstufen **II**,^[221] **III**, **IV**, **V**,^[220] **VI**, Ligand **HL^H**.^[105,220] Weiterhin wurde der Komplex **[Fe^{II}₃(HL^H)₂(L^H)₂](BF₄)₄ (**1**) bereits zuvor synthetisiert,^[105] der Syntheseweg jedoch deutlich verändert. Der Ligand **HL^{Me}** wurde von Jann Meyer und Lukas Schaaf nach bekanntem Syntheseweg^[105,231] hergestellt und zur Verfügung gestellt. Die Einführung der Schutzgruppe zum **MOM-L^I** wurde analog zu einem bekannten, pyrazolbasiertem System durchgeführt. Die Vorläufer zur Kreuzkupplung **VII**^[258] und **VIII**^[259] basieren auf bekannten Vorschriften. Die Rutheniumkomplexe **XIV**,^[260] **XV**,^[261] **XVI**, **XVII**,^[250] **MOM-L^{RuI}(OAc)₂**^[251] sowie ihre Vorstufen **X**,^[247] **XII**^[248] und **XIII**^[249] wurden durch Variation literaturbekannter Synthesen hergestellt.**

8.1 Liganden

2,2'-Bipyridyl-*N*-Oxid (**II**)

Eine Lösung von 2,2'-Bipyridin **I** (50.0 g, 321 mmol, 1.0 eq.) in Trifluoressigsäure (250 mL) wurde tropfenweise unter Eiskühlung mit Wasserstoffperoxid (aq., 35 %ig, 48 mL, 1.5 eq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Natriumhydroxid (80.0 g, 2.00 mol) wurde in 300 mL Wasser gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemperatur unter Eiskühlung zur Reaktionsmischung gegeben. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (12 × 200 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet. Es wurden 49.2 g (89.3 %, 287 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₁₀H₈N₂O, 172.18 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.90 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.71 (dd, *J* = 4.9, 0.8 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 7.29 – 7.24 (m, 1H), 8.17 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1H), 7.82 (dt, *J* = 7.9, 1.8 Hz, 1H), 7.38 – 7.32 (m, 2H) ppm.

6-Cyano-2,2'-Bipyridin (**III**)

Eine Lösung von 2,2'-Bipyridyl-*N*-Oxid **II** (25.0 g, 145 mmol, 1.0 eq.) in Dichlormethan (400 mL) wurde unter Eiskühlung zunächst tropfenweise mit Trimethylsilylcyanid (25.2 mL, 20 g, 196 mmol, 1.35 eq.) und anschließend tropfenweise mit Benzoylchlorid (42 mL, 290 mmol, 2.0 eq.) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Natriumcarbonatlösung (aq., 10 %ig,



350 mL) gequenchet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (4×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck bei $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ vom Lösungsmittel befreit, bis ein Feststoff ausfiel. Dieser wurde durch langsame Zugabe von Dichlormethan gerade wieder in Lösung gebracht. Die Lösung wurde zügig mit Hexan auf ca. 1 L aufgefüllt, wobei ein voluminöser, weißer Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, mit Hexan (4×50 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 13.4 g (74.0 mmol, 51 %) eines weißen Feststoffs erhalten.

Anmerkung: Das so erhaltene Produkt enthält noch ca. 15 % Benzoesäure, die in den beiden Folgereaktionen zu **IV** und **V** nicht stört. Um analytisch reine Substanz zu erhalten, kann eine säulenchromatographische Reinigung über Kieselgel (Hexan/Dichlormethan 1:1) erfolgen.

Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}_3$, 181.06 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.75 - 8.69$ (m, 2H), 8.47 (dt, $J = 8.0, 1.0$ Hz, 1H), 7.96 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.89 (td, $J = 7.8, 1.9$ Hz, 1H), 7.71 (dd, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 1H), 7.41 (dd, $J = 7.6, 4.8$ Hz, 1H) ppm.

6-(2,2'-Bipyridyl)methylcarboxylat (IV)

Zu einer Lösung von 6-Cyano-2,2'-Bipyridin **III** (5.00 g, 27.6 mmol, 1.0 eq.) in Methanol (100 mL, abs.) wurde unter Schutzgas portionsweise Natriummethanolat (2.50 g, 47.1 mmol, 1.7 eq.) zugegeben. Es wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Reaktionslösung rot färbte. Es wurde Essigsäure (7.5 mL) und Natriumcarbonat (7 g) zugegeben und für 10 min gerührt. Die Mischung wurde filtriert und der Rückstand mit viel MeOH (4×50 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der so erhaltene Feststoff wurde in Ethylacetat (100 mL) und Natriumhydrogencarbonatlösung (aq., gesättigt, 50 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Ethylacetat (2×100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung (aq., gesättigt, 100 mL) und Wasser (100 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Wasser (50 mL) und Methanol (50 mL) aufgenommen, mit Schwefelsäure (aq., 5 %ig, ca. 50 mL) auf pH ca. 1 gebracht und für 2 h gerührt. Die Lösung wurde unter Eiskühlung langsam mit Natriumhydroxidlösung (aq., 2 N, ca. 30 mL) versetzt bis sie dickflüssig, oder ein pH-Wert von 4 erreicht wurde. Die Mischung wurde anschließend mit Ethylacetat (4×150 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurden 3.47 g (59 %, 16.2 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, 214.22 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 (d, J = 7.0 Hz, 1 H), 8.62 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 8.55 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 8.15 (d, J = 8.6 Hz, 1 H), 7.98 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.86 (dt, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.35 (dd, J = 7.1, 4.0 Hz, 1H), 4.05 (s, 3H) ppm.

6-Acetyl-2,2'-bipyridin (V)

Eine auf -15 °C gekühlte Lösung von 6-Cyano-2,2'-Bipyridin **III** (6.00 g, 32.9 mmol, 1.0 eq.) in THF (abs., 50 mL) wurde langsam mit Methylmagnesiumbromid (3 M in Et₂O, 13.3 mL, 39.8 mmol, 1.2 eq.) versetzt. Nach 30 min bei -15 °C wurde noch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde mit Ammoniumchloridlösung (aq., gesättigt, 100 mL) gequenchet. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (4 × 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 × 50 mL) gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Falls ein braunes Öl erhalten wurde, wurde dieses mit siedendem Pentan (8 × 30 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde erneut unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurden 4.52 g (68 %, 22.8 mmol) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₁₂H₁₀N₂O, 198.22 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.69 – 8.65 (m, 1H), 8.59 (dd, J = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 8.50 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.02 (dd, J = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.91 (t, J = 8.2 Hz, 1H), 7.83 (dt, J = 7.9, 1.2 Hz, 1H), 7.32 (ddd, J = 8.2, 3.8, 0.9 Hz, 1H), 2.79 (s, 3H) ppm.

1,3-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}propan-1,3-dion (VI)

Die Verbindungen 6-(2,2'-Bipyridyl)methylcarboxylat **IV** (2.00 g, 9.33 mmol, 1.0 eq.) und 6-Acetyl-2,2'-bipyridin **V** (2.00 g, 10.3 mmol, 1.1 eq.) wurden unter Schutzgasatmosphäre in einem *Schlenk*-Rohr in 1,4-Dioxan (12 mL, abs.) gelöst. Es wurde Natrium*tert*butanolat (1.00 g, 10.4 mmol, 1.1 eq.) zugegeben, woraufhin ein brauner Feststoff entstand. Es wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Essigsäure (0.595 mL, 624 mg, 10.4 mmol, 1.1 eq.) wurde mit Wasser (10 mL) verdünnt und zu der Reaktionsmischung gegeben, woraufhin die Farbe des Feststoffs schlagartig zu cremefarben umschlug. Nach guter Durchmischung wurde der Feststoff abfiltriert, mit Wasser (3 × 20 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 2.83 g (80 %, 7.46 mmol) eines beigen Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₂₃H₁₅N₄O₂, 379.39 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CHCl₃): δ = 15.82 (s, 1H), 8.82 – 8.70 (m, 4H), 8.65 (dd, J = 7.9, 1.1 Hz, 2H), 8.59 (s, 1H), 8.22 (dd, J = 7.7, 1.1 Hz, 2H), 8.04 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.91 (td, J = 7.6, 1.8 Hz, 2H), 7.46 – 7.38 (m, 2H) ppm.



Pd(PPh₃)₂Cl₂ (VII)

Zu einer Lösung von Palladium(II)-chlorid (500 mg, 2.82 mmol, 1.0 eq.) und Lithiumchlorid (240 mg, 5.66 mmol, 2.0 eq.) in Methanol (6 mL, abs.) wurde Triphenylphosphin (1.55 g, 5.92 mmol, 2.1 eq.) gegeben. Beim Erwärmen auf 80 °C im Wasserbad bildete sich ein gelber Niederschlag. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde dieser abfiltriert, und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.80 g (91 %, 2.57 mmol) eines gelben Feststoffs erhalten. Die Verbindung wurde ohne weitere Charakterisierung weiterverwendet.

Summenformel, Molmasse: C₃₆H₃₀Cl₂P₂Pd, 701.90 g/mol.

4-(Pinacolboran)benzaldehyd (VIII)

In einer Eintopfsynthese wurde 4-Brombenzaldehyd (1.00 g, 5.41 mmol, 1.0 eq.), Bis(pinacolato)diboron (2.00 g, 7.87 mmol, 1.5 eq.), Natriumacetat (1.80 g, 22.0 mmol, 4.1 eq.), und Pd(PPh₃)₂Cl₂ **VII** (190 mg, 271 µmol, 0.05 eq.) mit Polyethylenglycol 600 (40 mL) versetzt. Die Mischung wurde über Nacht bei 110 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Rohprodukt mit Diethylether (5 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (4 × 10 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (Silica, Hexan/Ethylacetat 2:1; DC-Kontrolle Silica, Ethylacetat, R_f(Produkt) = 0.85). Es wurden 1.04 g (83 %, 4.48 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.05 (s, 1H), 7.96 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.86 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 1.36 (s, 12H).

Summenformel, Molmasse: C₁₃H₁₇BO₃, 232.08 g/mol.

3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol (HL^H)

Das Diketon **VI** (2.00 g, 5.27 mmol, 1.0 eq.) wurde in Ethanol (20 mL) suspendiert und mit Hydrazinmonohydrat (0.50 mL, 526 mg, 2.0 eq.) versetzt. Die Mischung wurde für 3h unter Rückfluss erhitzt, wobei zunächst alles in Lösung geht, bevor das Rohprodukt als farbloser Feststoff ausfällt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Aceton (ca. 4 mL) suspendiert. Nach tropfenweiser Zugabe von Wasser (40 mL) wurde das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Wasser (3 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.92 g (97 %, 5.11 mmol) eines weißen Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₂₃H₁₆N₆, 376.41 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CHCl₃): δ = 8.72 (ddd, J = 4.8, 1.8, 0.9 Hz, 2H), 8.57 (dt, J = 8.1, 1.1 Hz, 2H), 8.39 (dd, J = 7.2, 1.7 Hz, 2H), 8.03 – 7.82 (m, 6H), 7.58 (s, 1H), 7.35 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 2H) ppm.

4-Bromo-3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol (HL^{Br})

HL^H (2.00 g, 5.31 mmol, 1.0 eq.) wird in Dichlormethan (30 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird Natriumcarbonatlösung (aq., 10 %ig, 30 mL) gegeben. Das Zweiphasensystem wird unter Eiskühlung und starkem Rühren zügig mit elementarem Brom (1.00 mL, 3.12 g, 19.5 mmol, 4.0 eq.) versetzt, wobei das Produkt sofort als hellgelber Feststoff ausfiel. Nachdem sich die Lösung entfärbt hat, wurde das Produkt abfiltriert und mit Wasser (5 × 20 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 2.22 g (92 %, 4.89 mmol) eines gelben Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₂₃H₁₅N₆Br, 455.31 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.85 (d, J = 8.0 Hz, 2H, 3'-H), 8.74 (ddt, J = 4.8, 1.8, 0.7 Hz, 2H, 6'-H), 8.65 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H, 3-H), 8.48 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 2H, 5-H), 8.03 (t, J = 7.9 Hz, 2H, 4-H), 7.97 (td, J = 7.9, 2.0 Hz, 2 H, 4'-H), 7.40 (ddd, J = 7.6, 4.8, 1.2 Hz, 2 H, 5'-H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.0 (pz-3C), 155.7 (bpy-6C), 155.6 (bpy-2'C), 149.2 (bpy-6'C), 145.9 (bpy-2C), 137.7 (bpy-4C), 137.2 (bpy-4'C), 124.5 (bpy-5C), 124.2 (bpy-5'C), 123.2 (bpy-3C), 121.8 (bpy-3'C) ppm. Das Signal des pz-4C ist nicht sichtbar.

ESI-MS (MeCN, m/z): [M+H]⁺ 455.3 (100%); [M+Na]⁺ 477.3 (22%).

IR (KBr, cm⁻¹): 2954, 2924, 2854, 1580, 1560, 1460, 1431, 1096, 833, 767, 740, 638.

UV-vis (MeCN): λ_{\max} (ϵ_M , L mol⁻¹ cm⁻¹): 236 (13520), 266 (11320), 304 (9180), 366 (1160) nm.

4-Iodo-3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol (HL^I)

Zu 3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol **HL^H** (2.00 g, 5.31 mmol, 1.0 eq.), *N*-Iodsuccinimid (1.30 g, 5.78 mmol, 1.1 eq.) und einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure (104 mg, 547 μ mol, 0.1 eq.) wurde unter Eiskühlung Dimethylformamid (10 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde in Dichlormethan (10 mL) und Natriumcarbonatlösung (aq., 10 %ig, 30 mL) aufgenommen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (7 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Natriumthiosulfatlösung (aq., 10 %ig, 30 mL) und Wasser (2 × 30 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem



Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit sehr wenig Acetonitril versetzt und abfiltriert. Es wurden 1.42 g (53 %, 2.83 mmol) eines beigen Feststoffes erhalten.

Summenformel, Molmasse: $C_{23}H_{15}N_6I$, 502.31 g/mol.

1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.81 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.71 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 8.42 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.12 (dt, J = 15.4, 7.7 Hz, 2H), 8.01 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.50 (dd, J = 7.5, 4.8 Hz, 1H) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, DMSO- d_6): δ = 208.2, 155.3, 155.1, 149.4, 138.7, 138.1, 125.0, 122.6, 122.1, 120.4 ppm.

ESI-MS (MeCN, m/z): $[M+H]^+$ 503.2 (100 %), $[M+Na]^+$ 525.2 (85 %), $[2M+Na]^+$ 1027.0 (10 %).

IR (KBr, cm^{-1}): 3229, 1582, 1564, 1459, 1428, 1402, 992, 974, 779, 741.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ϵ_M , L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$): 239 (37620), 249 (36090), 256 (37950), 303 (18510).

4-Iodo-1-methoxymethyl-3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol (MOM-L^I)

Zu einer Suspension von 4-Iodo-3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol **HL^I** (400 mg, 797 μ mol, 1.0 eq.) in THF (8 mL, abs.) wurde unter Schutzgas Natriumhydrid (56 mg, 2.33 mmol, 3.0 eq.) gegeben. Nach 10 min wurde zu der so erhaltenen Lösung (Chlormethyl)methylether (68 μ L, 877 μ mol, 1.1 eq.) gegeben. Nach 30 min wurde die Lösung mit Ammoniumchloridlösung (aq., gesättigt, 5 mL) gequench, mit Wasser (10 mL) und Dichlormethan (10 mL) versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 \times 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck im Vakuum getrocknet. In den meisten Fällen wurde so sauberes Produkt (weißer Feststoff, 414 mg, 758 μ mol, 95 %) erhalten. Sollten noch Verunreinigungen vorliegen, kann eine Filtration über Aluminiumoxid (neutral) mit Hexan/Ethylacetat 2:1 erfolgen.

Summenformel, Molmasse: $C_{25}H_{19}N_6IO$, 546.36 g/mol.

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.88 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 8.69 – 8.71 (m, 2H), 8.54 (dd, J = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 8.52 – 8.45 (m, 2H), 8.10 – 7.75 (m, 6H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 5.78 (s, 2H), 3.35 (s, 3H) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.4, 156.3, 155.6, 155.2, 151.2, 150.4, 149.3, 148.9, 148.0, 145.4, 137.7, 137.6, 137.2, 126.1, 124.2, 123.9, 122.6, 122.3, 121.4, 121.1, 120.4, 81.4, 57.2 ppm.

ESI-MS (MeCN, m/z): $[M+H]^+$ 547.4 (100), $[M+Na]^+$ 569.4 (66).

IR (KBr, cm^{-1}): 1582, 1564, 1454, 1432, 1405, 1108, 1096, 1083, 999, 779, 749.

UV-vis (MeCN): λ_{\max} (ϵ_M , L mol⁻¹ cm⁻¹): 237 (36440), 285 (29840).

4-[1-methoxymethyl-3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol]benzaldehyd (MOM-L^{ald})

Unter Schutzgas wurden 4-Iodo-1-methoxymethyl-3,5-Bis{6-(2,2'-bipyridyl)}pyrazol **MOML^I** (332 mg, 606 μ mol, 1.0 eq.), 4-(Pinacolboran)benzaldehyd **VIII** (216 mg, 931 μ mol, 1.5 eq.), Cäsiumcarbonat (797 mg, 2.45 mmol, 4.0 eq.) und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium (35 mg, 30.3 μ mol, 5 mol%) mit Toluol (22 mL, abs.) versetzt. Die Suspension wurde unter Rühren für 4 d auf 100 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit Dichlormethan (30 mL) und Wasser (30 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (2 \times 30 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (Alox N, Hexan/Ethylacetat 3:1 \rightarrow 2.5:1 \rightarrow 2:1; DC-Kontrolle Alox, Hexan/Ethylacetat 2:1 R_f (Edukt) = 0.4, R_f (Produkt) = 0.3, R_f (**VIII**) = 0) Es wurden 187 mg (59 %, 357 μ mol) eines weißen Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₃₂H₂₄N₆O₂, 524.57 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 10.04 (s, 1H), 8.70 (ddd, J = 4.9, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.60 (ddd, J = 5.0, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.46 – 8.38 (m, 2H), 8.29 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 8.10 (dd, J = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.94 – 7.68 (m, 5H), 7.56 – 7.48 (m, 2H), 7.47 – 7.39 (m, 1H), 7.35 (ddd, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H), 7.19 (dd, J = 7.7, 1.0 Hz, 1H), 7.14 (dt, J = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 5.89 (s, 2H), 3.51 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 192.1, 156.3, 155.5, 151.5, 149.3, 148.5, 148.5, 147.8, 141.9, 141.7, 137.7, 137.3, 137.0, 134.9, 131.8, 129.7, 125.4, 124.3, 123.9, 122.2, 121.5, 121.4, 121.4, 120.6, 119.9, 81.1, 57.4.

ESI-MS (MeCN, m/z): [M+2H]²⁺ 263.3 (10), [M+H]⁺ 525.6 (100).

IR (KBr, cm⁻¹): 1690, 1577, 1565, 1468, 1420, 1308, 1105, 786, 757.

UV-vis (MeCN): λ_{\max} (ϵ_M , L mol⁻¹ cm⁻¹): 237 (53340), 263 (45540), 281 (46140).



8.2 Gitter- und Gitterähnliche Komplexe



Unter Schutzgasatmosphäre wurde der Ligand HL^{H} (400 mg, 1.06 mmol, 1.0 eq.), Natrium*tert*butanolat (53 mg, 552 μmol , 0.5 eq.) und $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (267 mg, 791 μmol , 0.75 eq.) in Acetonitril (40 mL, abs.) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die tiefrote Lösung wurde in ein 200 mL *Schlenk*-Rohr filtriert und zur Kristallisation mit Diethylether überschichtet. Es wurden 337 mg (63 %, 167 μmol) tiefrote Kristalle erhalten.

Summenformel, Molmasse: $\text{Fe}_3(\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{N}_6)_2(\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_6)_2(\text{BF}_4)_4$ 2018.39 g/mol (ohne Lösungsmittel).

ESI-MS (MeCN, m/z): 404.2 (45), $[\text{Fe}_3(\text{HL})_2\text{L}_2]^{4+}$ 417.9 (100), 433.1 (25), $[\text{Fe}_3(\text{HL})\text{L}_3]^{3+}$ 556.7 (30), $[\text{Fe}(\text{HL})\text{L}]^+$ 807.2 (20).

IR (KBr, cm^{-1}): 1604, 1597, 1560, 1458, 1438, 1124, 1084, 1055, 1037, 1001, 777.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ϵ_{M} , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): = 233 (121000), 263 (88700), 310 (73100), 551 (10100), 625 (2920) nm.

Elementaranalyse berechnet (%): Für $1 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{1.3}$: C, 54.10; H, 3.19; N, 16.46. Gefunden: C, 53.32; H, 3.18; N, 16.44. Der Wassergehalt leitet sich aus Thermogravimetriemessungen ab.



Analog zur Synthese von (1) wurde unter Schutzgas der Ligand HL^{Me} (100 mg, 256 μmol , 1.0 eq.) zusammen mit Natrium*tert*butanolat (12.3 mg, 128 μmol , 0.5 eq.) und $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (64.9 mg, 192 μmol , 0.75 eq.) in Acetonitril (10 mL, abs.) gelöst. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, filtriert und in mit Diethylether überschichtet.

Summenformel, Molmasse: $\text{Fe}_3(\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{N}_6)_2(\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6)_2(\text{BF}_4)_4$ 2075.50 g/mol (ohne Lösungsmittel).

ESI-MS (MeCN, m/z): $[\text{Fe}_2(\text{HL}^{\text{Me}})(\text{L}^{\text{Me}})]^{3+}$ 297.0 (70), 418.1 (30), $[\text{Fe}_3(\text{HL}^{\text{Me}})_2\text{L}^{\text{Me}_2}]^{4+}$ 431.8 (100), $[\text{Fe}_3\text{Cu}(\text{HL}^{\text{Me}})\text{L}^{\text{Me}_3}]^{4+}$ 447.0 (30), $[\text{Fe}_3(\text{HL}^{\text{Me}})\text{L}^{\text{Me}_3}]^{3+}$ 575.4 (90), $[\text{Fe}(\text{HL}^{\text{Me}})\text{L}^{\text{Me}}]^+$ 835.3 (40).

IR (KBr, cm^{-1}): 1596, 1560, 1459, 1453, 1438, 1306, 1123, 1084, 1034, 779, 749, 701.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ϵ_{M} , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): = 238 (99300), 266 (76500), 325 (54900), 559 (5620), 642 (2660) nm.

Elementaranalyse Berechnet: C, 55.58, H, 3.40, 16.20. Gefunden: C, 47.79; H, 3.41; N, 13.83. Die große und reproduzierbare Diskrepanz zwischen berechneter und gemessener Zusammensetzung kann nicht erklärt werden.

[Fe₄L^{Br}₄](ClO₄)₄ (3**(ClO₄)₄)**

Der Ligand **HL**^{Br} (200 mg, 0.439 mmol, 1.0 eq.) wurde mit Natrium*tert*butanolat (84.0 mg, 875 μmol, 2.0 eq.) in Methanol (7 mL) deprotoniert. Die so erhaltene Lösung wurde nach 10 min Rühren zu einer Lösung von Fe(ClO₄)₂·6H₂O (162 mg, 0.446 mmol, 1.0 eq., eine Stunde im Vakuum getrocknet) in Methanol (3 mL, abs.) gegeben. Die tiefrote Reaktionsmischung wurde über Nacht gerührt und über Celite filtriert. Das Rohprodukt wurde mit Methanol (3 × 20 mL) gewaschen und mit Acetonitril (150 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurden 234 mg (87 %, 96.0 μmol) eines dunkelroten Feststoffs erhalten, der direkt zum Umsalzen verwendet werden konnte. Um einkristallines Material zu erhalten, wurde Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid diffundiert (resultiert in **3**(ClO₄)₄×THF) beziehungsweise eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid mit Dimethoxyethan im Reagenzglas überschichtet (resultiert in **3**(ClO₄)₄×DME).

Summenformel, Molmasse: Fe₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄(ClO₄)₄, 2438.39 g/mol.

ESI-MS (MeCN, *m/z*): [Fe₄L^{Br}₄]⁴⁺ 510.1 (100 %).

IR (KBr, cm⁻¹): 1596, 1574, 1564, 1514, 1456, 1437, 1384, 1308, 1122, 1109, 998, 779, 701, 636, 626.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ε_M, L mol⁻¹ cm⁻¹): 242 (80100), 272 (60700), 331 (50400), 587 (5700) nm.

Elementaranalyse berechnet für Fe₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄(ClO₄)₄·5H₂O: C, 45.32; H, 2.31; N, 13.79. Gefunden: C, 44.87; H, 2.53; N, 12.66. Der Wasseranteil wurde anhand thermogravimetrischer Messungen einer luftgetrockneten Probe bestimmt.

[Fe₄L^{Br}₄](BF₄)₄ (3**(BF₄)₄)**

Der Ligand **HL**^{Br} (200 mg, 439 μmol, 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (84.0 mg, 875 μmol, 2.0 eq.) wurden in Methanol (5 mL, abs.) gelöst. Die Lösung wurde nach 10 min Rühren zu einer Lösung von Fe(BF₄)₂·6H₂O (163 mg, 483 μmol, 1.0 eq., 1 h im Vakuum getrocknet) in Methanol (5 mL, abs.) gegeben. Nach vier Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde das tiefrote Rohprodukt über Celite filtriert, mit Methanol (3 × 20 mL) gewaschen und mit Acetonitril (150 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es wurde 226 mg (86 %, 94.6 μmol) eines dunkelroten Feststoffs erhalten. Gasphasendiffusion von Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid ergab dunkelrote Einkristalle von **3**(BF₄)₄×THF. Die Charakterisierung erfolgte über Röntgenstrukturanalyse.

Summenformel, Molmasse: Fe₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄(BF₄)₄, 2387.80 g/mol.



[Fe₄L^{Br}₄](PF₆)₄ (3(PF₆)₄)

Kaliumhexafluorophosphat (3.00 g, 16.3 mmol) in Wasser (50 mL) wurde zu einer Lösung von 3(ClO₄)₄ (200 mg, 81.9 μmol) in Acetonitril (10 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h auf 0 °C gekühlt und anschließend über eine Glasfilternutsche filtriert. Der Rückstand wurde in Acetonitril (10 mL) aufgenommen und der Vorgang wiederholt. Nach der zweiten Filtration wurde der Rückstand in Dimethylformamid aufgenommen und durch Gasphasendiffusion von Tetrahydrofuran (resultiert in 3(PF₆)₄×THF) oder Methyl*tert*butylether (resultiert in 3(PF₆)₄×MTBE) kristallisiert. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse.

Summenformel, Molmasse: Fe₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄(PF₆)₄, 2620.44 g/mol.

[Fe₄L^{Br}₄]₂Br₄ (3Br₄)

Eine methanolische Lösung von Kaliumbromid (100 mL, ges.) wurde zu einer Lösung von 3(ClO₄)₄ (200 mg, 81.9 μmol) in Acetonitril gegeben. Nach 1 h Rühren wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Methanol (je 5 mL) extrahiert, bis der Rückstand nahezu farblos war. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Acetonitril (3 × 5 mL) extrahiert um überschüssiges Salz zu entfernen. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, und der gesamte Vorgang wurde mit dem Rückstand wiederholt. Anschließend wurde das Rohprodukt in Dimethylformamid gelöst und durch Gasphasendiffusion mit Tetrahydrofuran kristallisiert (resultiert in 3Br₄×THF). Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse.

Summenformel, Molmasse: Fe₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄Br₄, 2360.20.

[Fe₄L^I₄](ClO₄)₄ (4(ClO₄)₄)

Der Ligand HL^I (400 mg, 796 μmol, 1.0 eq.) wurde unter Schutzgas mit Natrium*tert*butanolat (100 mg, 1.03 mmol, 1.3 eq.) in Methanol (18 mL, abs.) deprotoniert. Die Reaktionsmischung wurde 10 min gerührt und unter Eiskühlung zu einer Lösung von Fe(ClO₄)₂·6H₂O (317 mg, 876 μmol, 1.1 eq., 1h im Vakuum getrocknet) in Methanol (3 mL, abs.) gegeben. Es wurde über Nacht gerührt und das Rohprodukt über Celite filtriert. Der Feststoff wurde mit Methanol (2 × 20 mL) gewaschen und mit Acetonitril (ca. 150 mL) extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 293 mg (56 %, 111 μmol) eines dunkelroten Feststoffs erhalten. Durch Überschichtung einer Lösung des Komplexes in Dimethylformamid mit Dimethoxyethan wurden dunkelrote Einkristalle gewonnen.

Summenformel, Molmasse: Fe₄(C₂₃H₁₄N₆I)₄(ClO₄)₄, 2626.39 g/mol.

ESI-MS (*m/z*): [Fe₄L^I₄]⁴⁺ 557.0 (100 %).



IR (KBr, cm^{-1}): 1596, 1574, 1564, 1505, 1460, 1436, 1145, 1122, 1109, 1084, 998, 779, 700, 636.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ϵ_{M} , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 243 (89500), 275 (70200), 333 (54000) nm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{Fe}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{I})_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot 0.25\text{DMF}$: C, 40.80; H, 2.49; N, 12.41. Gefunden: C, 40.89; H, 2.51; N, 13.36. Der Lösungsmittelanteil setzt sich aus durch Lufttrocknung erhaltenes Wasser und schwerverdampfbares DMF aus der Molekülstruktur zusammen.

[Fe₄L^I]₄(BF₄)₄ (4(BF₄)₄)

Analog zu **4**(ClO₄)₄ wurde der Ligand **HL^I** (400 mg, 796 μmol , 1.0 eq.) unter Schutzgas mit Natrium*tert*butanolat (100 mg, 1.03 mmol, 1.3 eq.) in Methanol (18 mL, abs.) versetzt. Nach 10 min Rühren wurde die Suspension unter Eiskühlung zu einer Lösung von $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (296 mg, 876 μmol , 1.1 eq.) in Methanol (3 mL, abs.) gegeben. Nach Rühren über Nacht wurde das Rohprodukt über Celite filtriert, mit Methanol (2×20 mL) gewaschen und mit Acetonitril (150 mL), extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 318 mg (62 %, 123 μmol) eines dunkelroten Feststoffs erhalten. Durch Gasphasendiffusion von Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid konnten dunkelrote Einkristalle erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte durch Röntgenstrukturanalyse.

Summenformel, Molmasse: $\text{Fe}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{I})_4(\text{BF}_4)_4$, 2575.81 g/mol.

[Fe₄L^I]₄(PF₆)₄ (4(PF₆)₄)

Eine Lösung von Kaliumhexafluorophosphat (aq., 3.00 g, 16.3 mmol) in Wasser (50 mL) wurde zu einer Lösung von **4**(ClO₄)₄ (200 mg, 76.2 μmol) in Acetonitril (10 mL) gegeben. Zur vollständigen Fällung des Produktes wurde die Mischung ca. 1 h auf 0 °C gekühlt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert, mit Wasser (3×30 mL) gewaschen und mit Acetonitril extrahiert. Der gesamte Vorgang wurde noch einmal wiederholt. Nun wurde das Rohprodukt statt in Acetonitril in Dimethylformamid aufgenommen und durch Gasphasendiffusion von Methyl*tert*buthylether zur Kristallisation gebracht (resultiert in **4**(PF₆)₄×MTBE). Die Charakterisierung erfolgte mittels Röntgenstrukturanalyse.

Summenformel, Molmasse: $\text{Fe}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{I})_4(\text{PF}_6)_4$, 2808.44 g/mol.

**[Co₄L^{Br}₄](ClO₄)₄ (5)**

Der Ligand **HL^{Br}** (200 mg, 440 μmol, 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (84.5 mg, 880 μmol, 2.0 eq.) wurden in Methanol (7 mL, abs.) gelöst, 30 min gerührt und zu einer Lösung von Co(ClO₄)₂·6H₂O (161 mg, 440 μmol, 1.0 eq., 1 h im Vakuum getrocknet) in Methanol (3 mL, abs.) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, das Rohprodukt über Celite filtriert, mit Methanol (3 × 15 mL) gewaschen und mit Acetonitril extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt um 218 mg (81 %, 89.0 μmol) eines gelben Pulvers zu erhalten. Das Rohprodukt wurde in Dimethylformamid gelöst und durch Gasphasendiffusion von Tetrahydrofuran in Form von dunkelbraunen Kristallen kristallisiert.

Summenformel, Molmasse: Co₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄(ClO₄)₄, 2450.74 g/mol.

ESI-MS (*m/z*): [Co₄L^{Br}₄]⁴⁺ 513.0 (100 %).

IR (KBr, cm⁻¹): 1458, 1441, 1309, 1124, 1084, 1064, 1039, 778, 533, 522.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ε_M, L mol⁻¹ cm⁻¹): 242 (109000), 280 (86300), 337 (60200), 455 (1760) nm.

Elementaranalyse berechnet für Co₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄(ClO₄)₄·5THF: C, 47.85; H, 3.44; N, 11.96. Gefunden: C, 47.55; H, 3.55; N, 11.74. Der Lösungsmittelanteil wurde anhand der Molekülstruktur ermittelt.

[Mn₄L^{Br}₄](ClO₄)₄ (6)

Analog zu **5** wurde der Ligand **HL^{Br}** (200 mg, 440 μmol, 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (84.5 mg, 880 μmol, 2.0 eq.) in Methanol (7 mL, abs.) gelöst, 30 min gerührt und zu einer Lösung von Mn(ClO₄)₂·6H₂O (159 mg, 440 μmol, 1.0 eq., 1 h im Vakuum getrocknet) in Methanol (3 mL, abs.) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, das Rohprodukt über Celite filtriert, mit Methanol (3 × 15 mL) gewaschen und mit Acetonitril extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt um 201 mg (75 %, 82.5 μmol) eines hellgelben Pulvers zu erhalten. Durch Gasphasendiffusion von Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid wurden hellgelbe, nadelförmige Einkristalle erhalten.

Summenformel, Molmasse: Mn₄(C₂₃H₁₄N₆Br)₄(ClO₄)₄, 2434.76 g/mol.

ESI-MS (*m/z*): [Mn₄L^{Br}₄]⁴⁺ 509.0 (100 %).

IR (KBr, cm⁻¹): 1594, 1566, 1509, 1458, 1437, 1306, 1158, 1122, 1109, 1090, 998, 795, 779, 700, 625.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ε_M, L mol⁻¹ cm⁻¹): 243 (125800), 278 (93600), 340 (79800) nm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{Mn}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{Br})_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: C, 43.77; H, 2.64; N, 13.31. Gefunden: C, 43.46; H, 2.57; N, 13.35. Der Lösungsmittelanteil wurde anhand der Molekülstruktur ermittelt.

$[\text{Co}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{ClO}_4)_4$ (7)

Eine Reaktionsmischung aus dem Liganden **HL^I** (200 mg, 398 μmol , 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (49.7 mg, 518 μmol , 1.3 eq.) in Methanol (15 mL, abs.) wurde nach 30 min Rühren zu einer Lösung von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (145 mg, 398 μmol , 1.0 eq., 1 h im Vakuum getrocknet) in Methanol (3 mL, abs.) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt, unter Schutzgas über Celite filtriert, mit Methanol (10 mL, abs.) gewaschen und mit Acetonitril (25 mL, abs.) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt um 215 mg (82 %, 81.6 μmol) eines hellbraunen Feststoffs zu erhalten. Das hellbraune Rohprodukt wurde unter Schutzgas in Dimethylformamid aufgenommen und durch Gasphasendiffusion von absolutiertem Tetrahydrofuran kristallisiert, wobei zunächst ein gelbes Pulver ausfiel, bevor dunkelbraune Kristalle entstanden.

Summenformel, Molmasse: $\text{Co}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{I})_4(\text{ClO}_4)_4$, 2638.74 g/mol.

ESI-MS (m/z): $[\text{Co}_4\text{L}^{\text{I}}_4]^{4+}$ 557.0 (100 %), $[\text{Co}(\text{HL}^{\text{I}})_2]^{3+}$ 354.3 (15).

IR (KBr, cm^{-1}): 3472, 1596, 1566, 1502, 1459, 1437, 1306, 1152, 1115, 1107, 1089, 998, 780, 702, 627.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ϵ_{M} , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 243 (87100), 282 (68000), 339 (45580), 464 (600) nm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{Co}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{I})_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{THF}$: C, 42.20; H, 2.55; N, 11.81. Gefunden: C, 42.32; H, 2.67; N, 11.86. Der Lösungsmittelanteil setzt sich aus durch Lufttrocknung erhaltenes Wasser und schwerverdampfbares THF aus der Molekülstruktur zusammen.

$[\text{Mn}_4\text{L}^{\text{I}}_4](\text{ClO}_4)_4$ (8)

Der Ligand **HL^I** (100 mg, 199 μmol , 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (38 mg, 396 μmol , 2.0 eq.) wurden unter Schutzgas mit Methanol (5 mL, abs.) versetzt. Nach ca. 10 min wurde die Mischung zu $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (72 mg, 199 μmol , 1.0 eq.) in Methanol (2 mL, abs.) gegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt, über Celite filtriert, mit Methanol (2×10 mL) gewaschen und mit Acetonitril (80 mL) extrahiert. Nach entfernen des Lösungsmittels wurden 74.37 mg (57 %, 28.4 μmol) eines braun-gelben Pulvers erhalten. Durch Gasphasendiffusion von Tetrahydrofuran in eine Lösung des Komplexes in Dimethylformamid konnten gelbe, einkristalline Nadeln erhalten werden.



Summenformel, Molmasse: $\text{Mn}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{I})_4(\text{ClO}_4)_4$, 2622.76 g/mol.

ESI-MS (m/z): $[\text{Mn}_4\text{L}_4]^{4+}$ 556.1 (100 %).

IR (KBr, cm^{-1}): 1595, 1566, 1498, 1458, 1436, 1096, 995, 780, 700, 622.

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ϵ_{M} , $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$): 244 (102200), 280 (69500), 339 (54300), 495 (380) nm.

Elementaranalyse berechnet für $\text{Mn}_4(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{I})_4(\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{THF}$: C, 43.45; H, 2.94; N, 11.69. Gefunden: C, 43.54; H, 2.95; N, 11.61.

8.3 Rutheniumkomplexe und Vorläufer

1,10-Phenantrolin-5,6-dion (X)

Konzentrierte Schwefelsäure (10 mL) und konzentrierte Salpetersäure (5 mL) wurden unter Eiskühlung zusammengegeben. Die so erhaltene Nitriersäure wurde zu 1,10-Phenantrolin **IX** (1.00 g, 5.56 mmol, 1.0 eq.) und Kaliumbromid (1.00 g, 8.40 mmol, 1.5 eq.) gegeben wobei Bromdämpfe entstehen. Die Mischung wurde nun für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Im heißen Zustand wurde die Mischung auf Eis (ca. 500 mL) gegeben. Mit zunächst gesättigter, später 2 N Natronlauge wurde die Mischung unter Eiskühlung langsam neutralisiert. Die Lösung wurde mit Dichlormethan (3×100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in wenig Ethanol umkristallisiert um 892 mg (4.55 mmol, 76 %) gelbe Nadeln zu erhalten.

Summenformel, Molmasse: $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, 210.19 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.12$ (dd, $J = 4.7, 1.9$ Hz, 2H), 8.51 (dd, $J = 7.9, 1.9$ Hz, 2H), 7.59 (dd, $J = 7.8, 4.7$ Hz, 2H) ppm.

4-(Bromomethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin (XII)

Unter Schutzgas wurden 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin **XI** (1.00 g, 5.43 mmol, 1.0 eq.) und N-Bromsuccinimid (1.30 g, 7.30 mmol, 1.3 eq.) in Tetrachlorkohlenstoff (40 mL, abs.) gelöst. Die Mischung wurde auf ca. 70 °C erhitzt bevor AIBN (60 mg) hinzugefügt wurde. Die Lösung wurde für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Silica, Ethylacetat/Hexan/Triethylamin 10:5:1; $R_f(\text{Produkt}) = 0.70$; $R_f(\text{Edukt}) = 0.50$). Es wurden 1.04 g (3.95 mmol, 73 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₁₂H₁₁BrN₂, 263.13 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.66 (dd, *J* = 5.1, 0.8 Hz, 1H), 8.55 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 8.42 (dd, *J* = 1.7, 0.8 Hz, 1H), 8.26 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 7.34 (dd, *J* = 5.1, 1.8 Hz, 1H), 7.16 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 4.48 (s, 2H), 2.46 (s, 3H) ppm.

4-Triphenylphospanylmethyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin-bromid (XIII)

4-(Bromomethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridin **XII** (263 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq.) wurde in Toluol (15 mL) gelöst und mit Triphenylphosphan (2.62 g, 10.0 mmol, 10 eq.) versetzt. Die Mischung wurde für 2 h auf 60 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Salz abfiltriert und mit kaltem Toluol (2 × 5 mL) gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden 447 mg (851 μmol, 85 %) des farblosen Bromsalzes erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₃₀H₂₆BrN₂P, 525.42 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.54 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 8.43 (d, *J* = 5.1 Hz, 1H), 8.15 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.97 – 7.85 (m, 2H), 7.82 – 7.68 (m, 12H), 7.25 (d, 5.0 Hz, 1H), 7.09 – 6.99 (m, 1H), 5.38 (s, 1H), 5.33 (s, 1H), 2.40 (s, 3H) ppm.

cis-Dichlorobis(bipyridin)ruthenium (XIV)

Eine Mischung von Rutheniumtrichlorid-trihydrat (780 mg, 2.98 mmol, 1.0 eq.) und Bipyridin (936 mg, 5.99 mmol, 2.0 eq.) wurde mit Dimethylformamid (5 mL) versetzt und für 8 h unter Rückfluss erhitzt. Die Mischung wurde über Nacht in den Kühlschrank gestellt und das Rohprodukt am nächsten Tag abgenutscht. Es wurde mit Wasser (3 × 15 mL) und Diethylether (3 × 15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.08 g (2.23 mmol, 75 %) eines dunkelgrünen Feststoffs erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₂₀H₁₆Cl₂N₄Ru, 484.34 g/mol.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.98 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 8.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.07 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.77 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H), 7.68 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.10 (t, *J* = 6.4 Hz, 1H) ppm.

FAB-MS (3-Nitrobenzylalkohol, *m/z*): [M-2Cl-H]⁺ 413 (30 %), [M-Cl]⁺ 449 (100), [M-H]⁺ 484 (70 %).



Λ -/ Δ -Bis(bipyridin)-bis(pyridin)-ruthenium-dibenzoyltartrat (XV)

In einem 1:1-Gemisch aus Wasser und Methanol (60 mL) wurde cis-Dichlorobis(bipyridin)ruthenium **XIV** (750 mg, 1.55 mmol, 1.0 eq.) mit Pyridin (3 mL, 37.2 mmol, 24 eq.) versetzt und für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur gerührt, bevor das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt im Vakuum getrocknet wurde. Das racemische Gemisch wurde in zwei Portionen aufgeteilt (je 500 mg, 778 μ mol, 1.0 eq.), in Wasser (10 mL) gelöst und mit Natrium(-)-Dibenzoyl-L-Tartrat (um das Λ -Produkt zu erhalten) beziehungsweise Natrium(+)-Dibenzoyl-D-Tartrat (um das Δ -Produkt zu erhalten) gelöst in Wasser (je 1.05 g, 2.77 mmol, 3.6 eq. in 5 mL Wasser) versetzt. Durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels kristallisierte das jeweilige enantiomerenreine Produkt aus.

Λ : 176 mg (134 μ mol, 34 %) in Form kleiner roter Kristalle

Δ : 225 mg (171 μ mol, 44 %) in Form großer roter Kristalle

Summenformel, Molmasse: C₆₆H₅₀N₆O₁₆Ru, 1284.23 g/mol.

Bis(bipyridin)-1,10-Phenantrolin-5,6-dion-ruthenium-hexafluorophosphat (XVI)

Dichlorobis(bipyridin)ruthenium **XIV** (100 mg, 206 μ mol, 1.0 eq.) und 1,10-Phenantrolin-5,6-dion **X** (40 mg, 190 μ mol, 0.9 eq.) wurden in Ethylenglycol suspendiert und unter Rühren für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt mit Kaliumhexafluorophosphatlösung (aq., 147 mg, 4 eq., in 30 mL) ausgefällt und zur vollständigen Fällung 30 min in ein Eisbad gestellt. Das Produkt wurde abgenutscht, mit Wasser (3 \times 15 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 91 mg (95.4 μ mol, 46 %) eines braunen Pulvers erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₃₂H₂₂F₁₂N₆O₂P₂Ru, 914.01 g/mol.

ESI-MS (MeCN, *m/z*): [M+H]²⁺ 312.1 (100).

UV-vis (MeCN): λ_{\max} (ϵ_M , L mol⁻¹ cm⁻¹): 240 (40000), 292 (60000), 352 (8700), 443 (13300) nm.

Bis-(bipyridin)-4-Triphenylphospanylmethyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin-ruthenium(III)hexafluorophosphat (XVII)

Der Komplexvorläufer Dichlorobis(bipyridin)ruthenium **XIV** (100 mg, 206 μ mol, 1.0 eq.) und 4-Triphenylphospanylmethyl-4'-methyl-2,2'-bipyridin-bromid **XIII** (100 mg, 190 μ mol, 0.9 eq.) wurden in Ethylenglycol suspendiert und für 2 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Mischung mit Kaliumhexafluorophosphatlösung (aq., 147 mg, 800 μ mol, 4 eq. in 16 mL Wasser) versetzt

und zur vollständigen Fällung des Produkts für 15 min auf 0 °C gekühlt. Das Produkt wurde abgenutscht, mit Wasser (3 × 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 235 mg (181 μmol, 88 %) eines roten Feststoffs erhalten. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung der Verbindung in Acetonitril wurden zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten.

Summenformel, Molmasse: C₅₀H₄₂F₁₈N₆P₄Ru, 1293.84 g/mol.

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN) δ = 8.51 – 8.43 (m, 4H), 8.13 – 7.98 (m, 4H), 7.90 – 7.83 (m, 3H), 7.79 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.75 – 7.71 (m, 1H), 7.69 – 7.59 (m, 16H), 7.51 (dt, *J* = 6.0, 0.7 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 7.45 (ddd, *J* = 7.6, 5.7, 1.3 Hz, 1H), 7.42 (ddd, *J* = 7.6, 5.7, 1.3 Hz, 1H), 7.36 (tdd, *J* = 7.8, 5.6, 1.3 Hz, 2H), 7.22 (ddd, *J* = 5.8, 1.7, 0.8 Hz, 1H), 6.97 (dt, *J* = 5.9, 2.1 Hz, 1H), 4.83 – 4.71 (m, 2H), 2.47 (s, 3H) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CD₃CN) δ = 156.7, 156.6, 156.5, 155.2, 151.8, 151.8, 151.4, 151.3, 151.2, 150.6, 150.2, 141.6, 138.8, 138.7, 137.7, 137.6, 135.5, 135.4, 133.9, 133.8, 130.2, 130.0, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 127.4, 127.3, 127.2, 125.4, 125.3, 124.7, 124.0, 123.9, 116.7, 115.5, 63.2, 62.4, 20.3, 19.4 ppm.

³¹P-NMR (202 MHz, CD₃CN) δ = 22.92, -132.91 – -157.91 (sextett) ppm.

ESI-MS (MeCN, *m/z*): [M]³⁺ 286.4 (30), [M+2H₂O]³⁺ 298.3 (100), [M-H]²⁺ 429 (30).

MOML^{Ru1}(OAc)₂

In einer Eintopfsynthese wurden der zum Diketon funktionalisierte Rutheniumkomplex **XVI** (43 mg, 47 μmol, 1.0 eq.), **MOML^I** (27 mg, 54 μmol, 1.15 eq.) und Ammoniumacetat (71 mg, 921 μmol, 20 eq.) vorgelegt und in Acetonitril (2.5 mL) suspendiert. Die Mischung wurde für 168 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Mischung wurden weitere 10 mL Acetonitril gegeben, bevor das Produkt mit Diethylether (40 mL) gefällt und abfiltriert wurde. Es wurden 40 mg (32 μmol, 68 %) eines roten Feststoffs erhalten. Anmerkung: Hin und wieder wurde während dieser Reaktion ein Oxazol statt eines Imidazols aufgebaut, was zu **MOML^{Ru2}** oder einem Gemisch führte. Der Grund für diese Reaktion bleibt im Unklaren.

Summenformel, Molmasse: C₆₈H₅₁N₁₄O₅Ru, 1245.32 g/mol.

ESI-MS (MeCN, *m/z*): [MOM-L^I+H]⁺ 525.6 (35), [M]²⁺ 564.1 (100), [M-H+Na]²⁺ 575.1 (30).



HL^{Ru1}(PF₆)₂

Der geschützte Komplex **MOML^{Ru1}** (40 mg, 32 μmol) wurde mit 5.7 mL Methanol versetzt. Unter Rühren wurde langsam eine 6.7 M ethanolische Salzsäurelösung (1 mL) zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht gerührt bevor das Lösungsmittel und die überschüssige Salzsäure unter vermindertem Druck entfernt wurden. Das Rohprodukt wurde in Acetonitril (3 mL) aufgenommen, mit Diethylether (40 mL) gefällt und abfiltriert. Nach Extraktion mit möglichst wenig Wasser wurde Kaliumhexafluorophosphat (aq., ges.) zugegeben, bis das Produkt ausgefallen und die Lösung farblos war. Nach Filtration und Waschen mit Wasser wurden 29 mg (21 μmol , 66 %) eines roten Feststoffs erhalten werden.

Summenformel, Molmasse: C₆₂H₄₁F₁₂N₁₄P₂Ru, 1373.20 g/mol.

ESI-MS (MeCN, *m/z*): [M]²⁺ 542.0 (100).

UV-vis (MeCN): λ_{max} (ϵ_{M} , L mol⁻¹ cm⁻¹): 243 (39180), 288 (71180), 461 (14540) nm.

MOM-L^{Ru3}(PF₆)₂

Der mit einer Triphenylphosphangruppe funktionalisierte Rutheniumkomplex (**XVII**) (18 mg, 14 μmol , 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (6.0 mg, 63 μmol , 4.5 eq.) wurden 1 h bei 60 °C in Tetrahydrofuran (10 mL, abs.) gerührt. Dazu wurde **MOML^{ald}** (20 mg, 38 μmol , 2.7 eq.) gegeben und für 46 h bei 60 °C gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Rückstand mit THF (3 \times 10 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Bildung des Zwischenprodukts mittels ESI-MS überprüft.

Summenformel, Molmasse: C₆₄H₅₀F₁₂N₁₂OP₂Ru, 1394.26 g/mol.

ESI-MS (MeCN, *m/z*): [M]²⁺ 555.2 (100).

HL^{Ru3}Cl₂

Die geschützte Zwischenstufe **MOML^{Ru3}** wurde mit einer Mischung aus 1 M ethanolischer Salzsäure und Tetrahydrofuran (1:1, 10 mL) versetzt, über Nacht gerührt und bei 70 °C bis zur Trockene in einem Ölbad eingedampft. Der Rückstand wurde gepulvert, mit Ethylacetat (10 mL) versetzt, für 10 min in ein Ultraschallbad gehängt und filtriert. So konnten 5 mg (4.4 μmol , 31 % über zwei Stufen) eines roten Feststoffs erhalten werden.

Summenformel, Molmasse: C₆₂H₄₆Cl₂N₁₂Ru, 1130.24 g/mol.

ESI-MS (MeCN/MeOH 1:1, *m/z*): [M+H]³⁺ 353.8 (10), [M]²⁺ 530.1 (100).

[Fe(L^{Ru1})₂](PF₆)₂ (9)

Ein racemisches Gemisch von **HL^{Ru1}(PF₆)₂** (30 mg, 22 μmol, 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (11 mg, 115 μmol, 5.2 eq.) wurden in Methanol (10 mL, abs.) und Acetonitril (2 mL, abs.) gelöst und 10 min gerührt. Eine Lösung von Fe(OTf)₂·2MeCN (14 mg, 33 μmol, 1.5 eq.) in Methanol (3 mL, abs.) wurde zugegeben. Die Mischung wurde für 4 h gerührt, bevor das Rohprodukt mit Diethylether gefällt wurde. Nach Filtration wurde der Komplex in Acetonitril (5 mL) aufgenommen und mit Kaliumhexafluorophosphatlösung (aq., ges.) ausgefällt.

ESI-MS (MeCN, inert, *m/z*): [Fe(L^{Ru1}-H)₂+Na]³⁺ 747.8 (100).

[Fe(L^{Ru3})₂](X)₂ (10)

Der Rutheniumkomplex **HL^{Ru3}Cl₂** (10 mg, 8.9 μmol, 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (2.0 mg, 21 μmol, 2.4 eq.) wurden 20 min in Methanol (5 mL, abs.) gerührt und zu einer Lösung von Fe(ClO₄)₂ in Methanol (3 mL, abs.) gegeben. Nach 3 h wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen.

ESI-MS (MeCN, inert, *m/z*): 133.0 (30), [Fe(L^{Ru3})₂]⁴⁺ 543.7 (100).

ESI-MS (MeCN, an Luft, *m/z*): [Fe(HL^{Ru3})₂]⁶⁺ 362.9 (65), [Fe(HL^{Ru3})₂(L^{Ru3})₂]⁵⁺ 530.1 (100).

[Co(L^{Ru3})₂](X)₃ (11)

Eine Mischung aus **HL^{Ru3}Cl₂** (10 mg, 8.9 μmol, 1.0 eq.) und Natrium*tert*butanolat (2.0 mg, 21 μmol, 2.4 eq.) wurde 1 h im Vakuum getrocknet, in Methanol (3 mL, abs.) aufgenommen und 10 min gerührt. Im Anschluss wurde die Lösung zu Co(ClO₄)₂·6H₂O (5.0 mg, 14 μmol, 1.6 eq.) in Methanol (2 mL, abs.) gegeben, für 4 h gerührt und mit Diethylether ausgefällt. Das Produkt wurde filtriert und mit Diethylether gewaschen.

ESI-MS (MeCN, *m/z*): [Co^{III}(L^{Ru3})₂]⁵⁺ 543.7 (100).





9 Literaturverzeichnis

- [1] M. Hilbert, P. Lopez, *Science* **2011**, 332, 60–65.
- [2] C. C. Mann, *Tech. Rev.* **2000**, 43.
- [3] A. Levi, *Proc. IEEE* **2008**, 96, 335–342.
- [4] J. D. Meindl, *Science* **2001**, 293, 2044–2049.
- [5] M. Lundstrom, *Science* **2003**, 299, 210–211.
- [6] E. Pop, *Nano Res.* **2010**, 3, 147–169.
- [7] J. Gittleman, B. Abeles, S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **1974**, 9, 3891–3897.
- [8] J. Lehmann, A. Gaita-Ariño, E. Coronado, D. Loss, *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1672.
- [9] J. Wiebe, A. A. Khajetoorians, B. Chilian, R. Wiesendanger, *Phys. Unserer Zeit* **2011**, 42, 162–163.
- [10] S. Steinmüller, K. Lee, T. Bland, *Phys. Unserer Zeit* **2008**, 39, 274–280.
- [11] A. A. Khajetoorians, J. Wiebe, B. Chilian, R. Wiesendanger, *Science* **2011**, 332, 1062–1064.
- [12] F. Schwierz, *Nature Nanotech.* **2010**, 5, 487–496.
- [13] Castro Neto, A. H., *Science* **2011**, 332, 315–316.
- [14] V. V. Zhirnov, R. K. Cavin, *Nat. Mater.* **2006**, 5, 11–12.
- [15] C. F. Hirjibehedin, *Science* **2006**, 312, 1021–1024.
- [16] F. Troiani, M. Affronte, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3119.
- [17] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 89–112.
- [18] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace, *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, Wiley, Chichester, England, **2007**.
- [19] J.-M. Lehn, *Pure and Appl. Chem.* **1978**, 50, 871–892.
- [20] J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400–2403.
- [21] G. M. Whitesides, *Science* **2002**, 295, 2418–2421.
- [22] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985–2993.
- [23] M. Albrecht, *Naturwissenschaften* **2007**, 94, 951–966.
- [24] N. H. Evans, P. D. Beer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, n/a.
- [25] L. W. Judd, A. P. Davis, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2227.
- [26] S. Ramos, E. Alcalde, G. Doddi, P. Mencarelli, L. Pérez-García, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8463–8468.
- [27] J. S. Fleming, Mann, Karen L. V., C.-A. Carraz, E. Psillakis, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1279–1281.
- [28] Y. Willener, K. M. Joly, C. J. Moody, Tucker, James H. R., *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1225–1233.
- [29] M. Han, D. M. Engelhard, G. H. Clever, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 1848.
- [30] T. Glaser, *Chem. Commun.* **2010**, 47, 116.



- [31] M. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 417.
- [32] R. Chakrabarty, P. S. Mukherjee, P. J. Stang, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 6810–6918.
- [33] J. Harrowfield, J.-M. Lehn, *Chemistry in New Zealand* **2011**, 75, 170–173.
- [34] I. Weissbuch, Baxter, Paul N. W., I. Kuzmenko, H. Cohen, S. Cohen, K. Kjaer, P. B. Howes, J. Als-Nielsen, J.-M. Lehn, L. Leiserowitz et al., *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 725–734.
- [35] B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 4912–4914.
- [36] A.-M. Stadler, J. Harrowfield, *Inorganica Chimica Acta* **2009**, 362, 4298–4314.
- [37] X.-Y. Cao, J. Harrowfield, J. R. Nitschke, J. Ramírez, A.-M. Stadler, N. Kyritsakas-Gruber, A. Madalan, K. Rissanen, L. Russo, G. Vaughan et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 2944–2965.
- [38] C.-Y. Duan, Z.-h. Liu, X.-z. You, F. Xue, Mak, Thomas C. W., *Chem. Commun.* **1997**, 381–382.
- [39] M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644–3662.
- [40] S. T. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10269–10274.
- [41] M.-T. Youinou, N. Rahmouni, J. Fischer, J. A. Osborn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 733–735.
- [42] B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9274–9277.
- [43] A.-M. Stadler, C. Burg, J. Ramírez, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5733.
- [44] A.-M. Stadler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 4751–4770.
- [45] L. N. Dawe, Abedin, Tareque S. M., L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **2008**, 1661.
- [46] L. N. Dawe, K. V. Shuvaev, L. K. Thompson, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2334.
- [47] G. Marinescu, G. Marin, A. Madalan, A. Vezeanu, C. Tiseanu, M. Andruh, *Crystal Growth & Design* **2010**, 10, 2096–2103.
- [48] L. K. Thompson, O. Waldmann, Z. Xu, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2677–2690.
- [49] L. Zhao, C. J. Matthews, L. K. Thompson, S. L. Heath, *Chem. Commun.* **2000**, 265–266.
- [50] F. Li, J. K. Clegg, L. Goux-Capes, G. Chastanet, D. M. D'Alessandro, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2820–2823.
- [51] L. Zhao, Z. Xu, L. K. Thompson, S. L. Heath, D. O. Miller, M. Ohba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3114–3117.
- [52] M. Barboiu, G. Vaughan, R. Graff, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10257–10265.
- [53] Baxter, Paul N. W., J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2284–2287.
- [54] M. U. Anwar, L. N. Dawe, S. R. Parsons, S. S. Tandon, L. K. Thompson, S. K. Dey, V. Mereacre, W. M. Reiff, S. D. Bunge, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4655–4668.



- [55] M. U. Anwar, L. K. Thompson, L. N. Dawe, F. Habib, M. Murugesu, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4576.
- [56] Z. Xu, L. K. Thompson, C. J. Matthews, D. O. Miller, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2446–2449.
- [57] D. M. Bassani, J.-M. Lehn, S. Serroni, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5936–5946.
- [58] D. M. Bassani, J.-M. Lehn, K. Fromm, D. Fenske, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2364–2367.
- [59] L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 240–243.
- [60] A. Petitjean, N. Kyritsakas, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **2004**, 1168.
- [61] Baxter, Paul N. W., R. G. Khoury, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4140–4148.
- [62] J. R. Price, N. G. White, A. Perez-Velasco, G. B. Jameson, C. A. Hunter, S. Brooker, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 10729–10738.
- [63] W. A. Gobeze, V. A. Milway, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2012**, 41, 9708.
- [64] Y.-T. Wang, S.-T. Li, S.-Q. Wu, A.-L. Cui, D.-Z. Shen, H.-Z. Kou, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 5942–5945.
- [65] B. R. Manzano, F. A. Jalón, I. M. Ortiz, M. L. Soriano, F. Gómez de la Torre, J. Elguero, M. A. Maestro, K. Mereiter, T. D. W. Claridge, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 413–428.
- [66] H. Nierengarten, E. Leize, E. Breuning, A. Garcia, F. J. Romero-Salguero, J. Rojo, J.-M. Lehn, A. van Dorsselaer, *J. Mass Spectrom.* **2002**, 37, 56–62.
- [67] A. Môme, A. R. Stefankiewicz, J. Harrowfield, X.-Y. Cao, J. Huuskonen, K. Rissanen, J.-M. Lehn, H. Nierengarten, E. Leize, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 647–654.
- [68] L. Thompson, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 193–206.
- [69] K. V. Shuvaev, Abedin, Tareque S. M., C. A. McClary, L. N. Dawe, J. L. Collins, L. K. Thompson, *Dalton Trans.* **2009**, 2926.
- [70] J. G. Hardy, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 7881.
- [71] C. A. Schalley, T. Müller, P. Linnartz, M. Witt, M. Schäfer, A. Lützen, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 3538–3551.
- [72] G. N. Newton, M. Nihei, H. Oshio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 3031–3042.
- [73] I. Boldog, F. J. Muñoz-Lara, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, M. Seredyuk, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3710–3719.
- [74] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6484–6487.
- [75] R.-J. Wei, Q. Huo, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8940–8943.
- [76] S. A. Borshch, E. M. Zueva, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 1009–1014.



- [77] J. Mercuro, Y. Li, E. Pardo, O. Risset, M. Seuleiman, H. Rousselière, R. Lescouëzec, M. Julve, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 8995.
- [78] M. Nihei, Y. Sekine, N. Suganami, K. Nakazawa, A. Nakao, H. Nakao, Y. Murakami, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 3592–3600.
- [79] O. Sato, J. Tao, Y.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2152–2187.
- [80] V. Goulle, A. Harriman, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1034.
- [81] G. Pace, V. Ferri, C. Grave, M. Elbing, C. von Hanisch, M. Zharnikov, M. Mayor, M. A. Rampi, P. Samorì, *PNAS* **2007**, 104, 9937–9942.
- [82] J. M. Mativetsky, G. Pace, M. Elbing, M. A. Rampi, M. Mayor, P. Samorì, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9192–9193.
- [83] P. Gütllich, A. Dei, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2734–2736.
- [84] E. Evangelio, D. Ruiz-Molina, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2005, 2957–2971.
- [85] F. Novio, J. Campo, D. Ruiz-Molina, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8742–8748.
- [86] A. Witt, F. W. Heinemann, S. Sproules, M. M. Khusniyarov, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 11149–11162.
- [87] C. S. Lent, P. D. Tougaw, W. Porod, G. H. Bernstein, *Nanotechnology* **1993**, 4, 49–57.
- [88] C. S. Lent, P. D. Tougaw, *Proc. IEEE* **1997**, 85, 541–557.
- [89] A. Imre, *Science* **2006**, 311, 205–208.
- [90] R. P. Cowburn, *Science* **2000**, 287, 1466–1468.
- [91] C. S. Lent, *Science* **2000**, 288, 1597–1599.
- [92] C. S. Lent, B. Isaksen, M. Lieberman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1056–1063.
- [93] H. Qi, A. Gupta, B. C. Noll, G. L. Snider, Y. Lu, C. S. Lent, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15218–15227.
- [94] J. Jiao, G. J. Long, F. Grandjean, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7522–7523.
- [95] L. Grill, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 53001.
- [96] Elemans, Johannes A. A. W., S. Lei, S. De Feyter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7298–7332.
- [97] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2010**, 1, 109–128.
- [98] R. W. Saalfrank, A. Scheurer, I. Bernt, F. W. Heinemann, A. V. Postnikov, V. Schünemann, A. X. Trautwein, M. S. Alam, H. Rupp, P. Müller, *Dalton Trans.* **2006**, 2865.
- [99] L. Bogani, W. Wernsdorfer, *Nat. Mater.* **2008**, 7, 179–186.
- [100] D. Gatteschi, A. Cornia, M. Mannini, R. Sessoli, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3408–3419.
- [101] K. Petukhov, M. S. Alam, H. Rupp, S. Strömsdörfer, P. Müller, A. Scheurer, R. W. Saalfrank, J. Kortus, A. Postnikov, M. Ruben, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2387–2398.

- [102] M. S. Alam, M. Stocker, K. Gieb, P. Müller, M. Haryono, K. Student, A. Grohmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1159–1163.
- [103] M. S. Alam, S. Strömsdörfer, V. Dremov, P. Müller, J. Kortus, M. Ruben, J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7896–7900.
- [104] M. Ruben, J.-M. Lehn, P. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 1056.
- [105] B. Schneider, *Multistabile Gitterkomplexe*, Books on Demand, Norderstedt, **2012**.
- [106] A. R. Stefankiewicz, G. Rogez, J. Harrowfield, M. Drillon, J.-M. Lehn, *Dalton Trans.* **2009**, 5787.
- [107] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550.
- [108] A. Semenov, J. P. Spatz, J.-M. Lehn, C. H. Weidl, U. S. Schubert, M. Möller, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *144-145*, 456–460.
- [109] V. A. Milway, Abedin, Tareque S. M., V. Niel, T. L. Kelly, L. N. Dawe, S. K. Dey, D. W. Thompson, D. O. Miller, M. S. Alam, P. Müller et al., *Dalton Trans.* **2006**, 2835.
- [110] I. Weissbuch, Baxter, Paul N. W., S. Cohen, H. Cohen, K. Kjaer, P. B. Howes, J. Als-Nielsen, G. S. Hanan, U. S. Schubert, J.-M. Lehn et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4850–4860.
- [111] L. S. Cambi, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [112] W. Klæui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3977–3982.
- [113] B. S. Manhas, B. C. Verma, S. B. Kalia, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3549–3556.
- [114] P. N. Martinho, B. Gildea, M. M. Harris, T. Lemma, A. D. Naik, H. Müller-Bunz, T. E. Keyes, Y. Garcia, G. G. Morgan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12597–12601.
- [115] Y. Chen, F. Cao, R.-M. Wei, Y. Zhang, Y.-Q. Zhang, Y. Song, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3783.
- [116] D. M. Halepoto, Holt, David G. L., L. F. Larkworthy, G. J. Leigh, D. C. Povey, G. W. Smith, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1322.
- [117] M. B. Meredith, J. A. Crisp, E. D. Brady, T. P. Hanusa, G. T. Yee, M. Pink, W. W. Brennessel, V. G. Young, *Organometallics* **2008**, *27*, 5464–5473.
- [118] K. Ono, M. Yoshizawa, M. Akita, T. Kato, Y. Tsunobuchi, S.-i. Ohkoshi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2782–2783.
- [119] M. G. Cowan, J. Olguín, S. Narayanaswamy, J. L. Tallon, S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2892–2894.
- [120] S.-Q. Wu, Y.-T. Wang, A.-L. Cui, H.-Z. Kou, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2613–2618.
- [121] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2606–2621.
- [122] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [123] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293–325.
- [124] H. Toftlund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67–108.



- [125] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, *33*, 2024–2054.
- [126] P. Gütllich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [127] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121–141.
- [128] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661–2676.
- [129] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062.
- [130] A. Bousseksou, G. Molnár, J. A. Real, K. Tanaka, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1822–1833.
- [131] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 278.
- [132] K. S. Murray, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3101–3121.
- [133] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313.
- [134] M. A. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119.
- [135] J. Olguín, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 203–240.
- [136] E. König, *Struct. Bonding* **1991**, *76*, 51.
- [137] X. Feng, C. Mathonière, I.-R. Jeon, M. Rouzières, A. Ozarowski, M. L. Aubrey, M. I. Gonzalez, R. Clérac, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15880–15884.
- [138] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [139] D. H. Grant, *J. Chem. Edu.* **1995**, *72*, 39.
- [140] P. Gütllich, R. Link, A. Trautwein, *Mössbauer spectroscopy and transition metal chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, New York, **1978**.
- [141] B. Weber, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6794–6803.
- [142] S. A. Barrett, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 12021.
- [143] Y. Garcia, V. Ksenofontov, G. Levchenko, P. Gütllich, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2274–2276.
- [144] P. Gütllich, V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1811–1829.
- [145] A. Bhattacharjee, M. Roy, V. Ksenofontov, J. A. Kitchen, S. Brooker, P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 843–849.
- [146] S. Decurtins, P. Gütllich, K. M. Hasselbach, A. Hauser, H. Spiering, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2174–2178.
- [147] S. Decurtins, P. Gütllich, C. P. Köhler, H. Spiering, A. Hauser, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *105*, 1–4.
- [148] N. Suemura, M. Ohama, S. Kaizaki, *Chem. Commun.* **2001**, 1538–1539.
- [149] J.-F. Létard, P. Guionneau, O. Nguyen, J. S. Costa, S. Marcén, G. Chastanet, M. Marchivie, L. Goux-Capes, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4582–4589.
- [150] J.-F. Létard, C. Carbonera, J. A. Real, S. Kawata, S. Kaizaki, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4146–4155.

- [151] L. Zhang, J.-J. Wang, G.-C. Xu, J. Li, D.-Z. Jia, S. Gao, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 8205.
- [152] N. F. Sciortino, K. R. Scherl-Gruenwald, G. Chastanet, G. J. Halder, K. W. Chapman, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 10154–10158.
- [153] N. F. Sciortino, S. M. Neville, C. Desplanches, J.-F. Létard, V. Martinez, J. A. Real, B. Moubaraki, K. S. Murray, C. J. Kepert, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 7448–7457.
- [154] C. Mathonière, H.-J. Lin, D. Siretanu, R. Clérac, J. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19083–19086.
- [155] J. A. Kitchen, N. G. White, Jameson, Guy N. L., J. L. Tallon, S. Brooker, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 4586–4597.
- [156] J. M. Holland, J. A. McAllister, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, A. J. Bridgeman, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 548–554.
- [157] T. Fujinami, M. Koike, N. Matsumoto, Y. Sunatsuki, A. Okazawa, N. Kojima, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 2254–2259.
- [158] S. A. Barrett, M. A. Halcrow, *RSC Adv.* **2014**, 4, 11240.
- [159] W. Vreugdenhil, J. H. Van Diemen, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, A. M. Van Der Kraan, O. Kahn, J. Zarembowitch, *Polyhedron* **1990**, 9, 2971–2979.
- [160] C. Rajadurai, Z. Qu, O. Fuhr, B. Gopalan, R. Kruk, M. Ghafari, M. Ruben, *Dalton Trans.* **2007**, 3531.
- [161] M. Nihei, L. Han, H. Oshio, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5312–5313.
- [162] Y. Hasegawa, R. Sakamoto, K. Takahashi, H. Nishihara, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 1658–1665.
- [163] Z. Yan, Z.-P. Ni, F.-S. Guo, J.-Y. Li, Y.-C. Chen, J.-L. Liu, W.-Q. Lin, D. Aravena, E. Ruiz, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 201–208.
- [164] J.-Y. Li, Z. Yan, Z.-P. Ni, Z.-M. Zhang, Y.-C. Chen, W. Liu, M.-L. Tong, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 4039–4046.
- [165] M. Sorai, J. Enslin, K. M. Hasselbach, P. Gülich, *Chem. Phys.* **1977**, 20, 197–208.
- [166] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, 298, 1762–1765.
- [167] R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8553–8564.
- [168] R. A. Bilbeisi, S. Zarra, Feltham, Humphrey L. C., Jameson, Guy N. L., J. K. Clegg, S. Brooker, J. R. Nitschke, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8058–8062.
- [169] J. S. Costa, S. Rodríguez-Jiménez, G. A. Craig, B. Barth, C. M. Beavers, S. J. Teat, G. Aromí, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 3869–3874.
- [170] P. D. Southon, L. Liu, E. A. Fellows, D. J. Price, G. J. Halder, K. W. Chapman, B. Moubaraki, K. S. Murray, J.-F. Létard, C. J. Kepert, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10998–11009.



- [171] J.-F. Létard, P. Guionneau, E. Codjovi, O. Lavastre, G. Bravic, D. Chasseau, O. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10861–10862.
- [172] C. J. Schneider, B. Moubaraki, J. D. Cashion, D. R. Turner, B. A. Leita, S. R. Batten, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6939.
- [173] G. A. Berezovskii, V. A. Daletsky, D. P. Pishchur, A. D. Strelakova, L. G. Lavrenova, *Russ. J. Phys. Chem.* **2013**, *87*, 1272–1275.
- [174] M. B. Bushuev, V. A. Daletsky, D. P. Pishchur, Y. V. Gatilov, I. V. Korolkov, E. B. Nikolaenkova, V. P. Krivopalov, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3906.
- [175] J. Krober, E. Codjovi, O. Kahn, F. Groliere, C. Jay, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9810–9811.
- [176] Y. Garcia, S. J. Campbell, J. S. Lord, J. Linares, M. M. Dîrtu, A. Vendrell Pérez, Y. Boland, V. Ksenofontov, P. Gütlich, *Hyperfine Interact* **2014**, *226*, 217–221.
- [177] B. Weber, E. S. Kaps, J. Obel, K. Achterhold, F. G. Parak, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10779–10787.
- [178] A. Białońska, R. Bronisz, J. Kusz, M. Zubko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 884–893.
- [179] J.-B. Lin, W. Xue, B.-Y. Wang, J. Tao, W.-X. Zhang, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9423–9430.
- [180] Y. M. Klein, N. F. Sciortino, F. Ragon, C. E. Housecroft, C. J. Kepert, S. M. Neville, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3838.
- [181] C. J. Martinez, O. Kahn, *Science* **1998**, *279*, 44–48.
- [182] B. Weber, W. Bauer, J. Obel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 10098–10101.
- [183] K. S. Min, K. Swierczek, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, W. M. Reiff, A. M. Arif, J. S. Miller, *Chem. Commun.* **2008**, 317.
- [184] Y. Sunatsuki, R. Kawamoto, K. Fujita, H. Maruyama, T. Suzuki, H. Ishida, M. Kojima, S. Iijima, N. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8784–8795.
- [185] S. Kanegawa, S. Kang, O. Sato, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 725–729.
- [186] R. Kulmaczewski, J. Olguín, J. A. Kitchen, Feltham, Humphrey L. C., Jameson, Guy N. L., J. L. Tallon, S. Brooker, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 878–881.
- [187] G. Vos, R. A. Le Febre, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1682–1683.
- [188] G. Vos, R. A. G. De Graaff, J. G. Haasnoot, A. M. Van der Kraan, P. de Vaal, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2905–2910.
- [189] M. Thomann, O. Kahn, J. Guilhem, F. Varret, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 6029–6037.
- [190] Kolnaar, Jeroen J. A., G. van Dijk, H. Kooijman, A. L. Spek, V. Ksenofontov, P. Gütlich, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2433–2440.
- [191] Y. Garcia, P. Guionneau, G. Bravic, D. Chasseau, J. A. K. Howard, O. Kahn, V. Ksenofontov, S. Reiman, P. Gütlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *2000*, 1531–1538.
- [192] G. Psomas, N. Bréfuel, F. Dahan, J.-P. Tuchagues, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4590–4594.

- [193] I. Šalitraš, R. Boča, L. Dlháň, M. Gembický, J. Kožíšek, J. Linares, J. Moncol', I. Nemeč, L. Perašínová, F. Renz et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009, 3141–3154.
- [194] D. Savard, C. Cook, G. D. Enright, I. Korobkov, T. J. Burchell, M. Murugesu, *CrystEngComm* **2011**, 13, 5190.
- [195] V. Gómez, J. Benet-Buchholz, E. Martin, J. R. Galán-Mascarós, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5369–5379.
- [196] M. Nihei, M. Ui, M. Yokota, L. Han, A. Maeda, H. Kishida, H. Okamoto, H. Oshio, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6642–6645.
- [197] A. Mondal, Y. Li, P. Herson, M. Seuleiman, M.-L. Boillot, E. Rivière, M. Julve, L. Rechinat, A. Bousseksou, R. Lescouëzec, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5653.
- [198] R.-J. Wei, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 916–926.
- [199] 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.
- [200] M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gülich, Vaughan, Gavin B. M., *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4422–4429.
- [201] M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, P. Gülich, G. Vaughan, *J. Mag. and Mag. Mat.* **2004**, 272-276, E715.
- [202] T. Matsumoto, G. N. Newton, T. Shiga, S. Hayami, Y. Matsui, H. Okamoto, R. Kumai, Y. Murakami, H. Oshio, *Nat. Comm.* **2014**, 5, 1–8.
- [203] D.-Y. Wu, O. Sato, Y. Einaga, C.-Y. Duan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1475–1478.
- [204] H. B. Gray, J. R. Winkler, D. Wiedenfeld, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 875–886.
- [205] M. Hissler, J. E. McGarrah, W. B. Connick, D. K. Geiger, S. D. Cummings, R. Eisenberg, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 208, 115–137.
- [206] E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 147.
- [207] M. Furue, K. Maruyama, Y. Kanematsu, T. Kushida, M. Kamachi, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 132, 201–208.
- [208] K. S. Schanze, D. Brent MacQueen, T. A. Perkins, L. A. Cabana, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 122, 63–89.
- [209] L. de Cola, P. Belser, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 177, 301–346.
- [210] O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 1439–1457.
- [211] Huynh, My Hang V., D. M. Dattelbaum, T. J. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 457–483.
- [212] K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2655–2686.
- [213] L. F. Cooley, P. Bergquist, D. F. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2612–2617.
- [214] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 163–170.
- [215] H. B. Gray, J. R. Winkler, *PNAS* **2005**, 102, 3534–3539.



- [216] V. Balzani, *Electron Transfer in Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [217] M. E. Walther, O. S. Wenger, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1203–1206.
- [218] A. Helms, D. Heiler, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4325–4327.
- [219] M. L. A. Abrahamsson, H. B. Baudin, A. Tran, C. Philouze, K. E. Berg, M. K. Raymond-Johansson, L. Sun, B. Åkermark, S. Styring, L. Hammarström, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1534–1544.
- [220] J. I. van der Vlugt, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1576–1585.
- [221] F. W. J. Demnitz, M. B. D'heni, *Org. Prep. Proc. Int. (Organic Preparations and Procedures International)* **1998**, *30*, 467–469.
- [222] F. Teixidor, R. Garcia, J. Pons, J. Casabó, *Polyhedron* **1988**, *7*, 43–47.
- [223] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843–7851.
- [224] S. Alvarez, D. Avnir, M. Llunell, M. Pinsky, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 996–1009.
- [225] S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6795–6802.
- [226] O. Kahn, *Molecular magnetism*, VCH, New York, **1993**.
- [227] P. Guionneau, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 382.
- [228] S. Bedoui, G. Molnár, S. Bonnet, C. Quintero, H. J. Shepherd, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *499*, 94–99.
- [229] G. Molnár, V. Niel, J. A. Real, L. Dubrovinsky, A. Bousseksou, J. J. McGarvey, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3149–3155.
- [230] Y. A. Tobon, L. Kabalan, S. Bonhommeau, N. Daro, A. Grosjean, P. Guionneau, S. Matar, J.-F. Létard, F. Guillaume, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18128.
- [231] B. Schneider, S. Demeshko, S. Neudeck, S. Dechert, F. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 13230–13237.
- [232] E. Arunan, G. R. Desiraju, R. A. Klein, J. Sadlej, S. Scheiner, I. Alkorta, D. C. Clary, R. H. Crabtree, J. J. Dannenberg, P. Hobza et al., *Pure and Appl. Chem.* **2011**, *83*.
- [233] G. A. Jeffrey, *An introduction to hydrogen bonding*, Oxford University Press, New York, **1997**.
- [234] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [235] V. R. Thalladi, H.-C. Weiss, D. Bläser, R. Boese, A. Nangia, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8702–8710.
- [236] R. Fröhlich, T. C. Rosen, O. G. Meyer, K. Rissanen, G. Haufe, *J. Mol. Struct.* **2006**, *787*, 50–62.
- [237] I. Hyla-Kryspin, G. Haufe, S. Grimme, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3411–3422.
- [238] A. Mukherjee, G. R. Desiraju, *Appl. Cryst. Eng.* **2014**, *1*, 49–60.
- [239] G. B. Ansell, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 443.
- [240] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2502–2507.

- [241] G. A. Bowmaker, E. Vendy, P. C. Junk, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2131–2138.
- [242] H.-H. Li, Z.-R. Chen, J.-Q. Li, C.-C. Huang, Y.-F. Zhang, G.-X. Jia, *Crystal Growth & Design* **2006**, *6*, 1813–1820.
- [243] H.-H. Li, J.-X. Wu, H.-J. Dong, Y.-L. Wu, Z.-R. Chen, *J. Mol. Struct.* **2011**, *987*, 180–185.
- [244] S. Olson, G. Helgesson, S. Jagner, *Inorganica Chimica Acta* **1994**, *217*, 15–20.
- [245] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [246] M. Stollenz, H. Gehring, V. Konstanzer, S. Fischer, S. Dechert, C. Grosse, F. Meyer, *Organometallics* **2011**, *30*, 3708–3725.
- [247] W. Paw, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2287–2293.
- [248] S. Gould, G. F. Strouse, T. J. Meyer, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2942–2949.
- [249] G. F. Strouse, J. R. Schoonover, R. Duesing, S. Boyde, W. E. Jones Jr., T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 473–487.
- [250] L. J. Nurkkala, R. O. Steen, Friberg, Henrik K. J., J. A. Häggström, P. V. Bernhardt, M. J. Riley, S. J. Dunne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 4101–4110.
- [251] C. R. Mayer, E. Dumas, F. Miomandre, R. Méallet-Renault, F. Warmont, J. Vigneron, R. Pansu, A. Etcheberry, F. Sécheresse, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1628.
- [252] Becker, H. G. O, R. Beckert, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [253] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1887–1898.
- [254] A. v. Zelewsky, *Stereochemistry of coordination compounds*, Wiley, Chichester, England, New York, **1996**.
- [255] S. Neudeck, S. Maji, I. López, S. Meyer, F. Meyer, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 24–27.
- [256] E. Bill, *MFit, Program for Simulation of Mößbauer Data*, Max-Planck-Institut Für Bioanorganische Chemie, Mülheim/Ruhr, **2008**.
- [257] G. R. Fulmer, Miller, Alexander J. M., N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [258] H. A. Oskooie, M. M. Heravi, F. K. Behbahani, *Molecules* **2007**, *12*, 1438–1446.
- [259] J. Lu, Z.-Z. Guan, J.-W. Gao, Z.-H. Zhang, *Appl. Organometal. Chem.* **2011**, *25*, 537–541.
- [260] G. Sprintschnik, H. W. Sprintschnik, P. P. Kirsch, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947–4954.
- [261] H. Chao, J.-G. Liu, C.-W. Jiang, L.-N. Ji, X.-Y. Li, C.-L. Feng, *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, *4*, 45–48.
- [262] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112–122.



10 Anhang

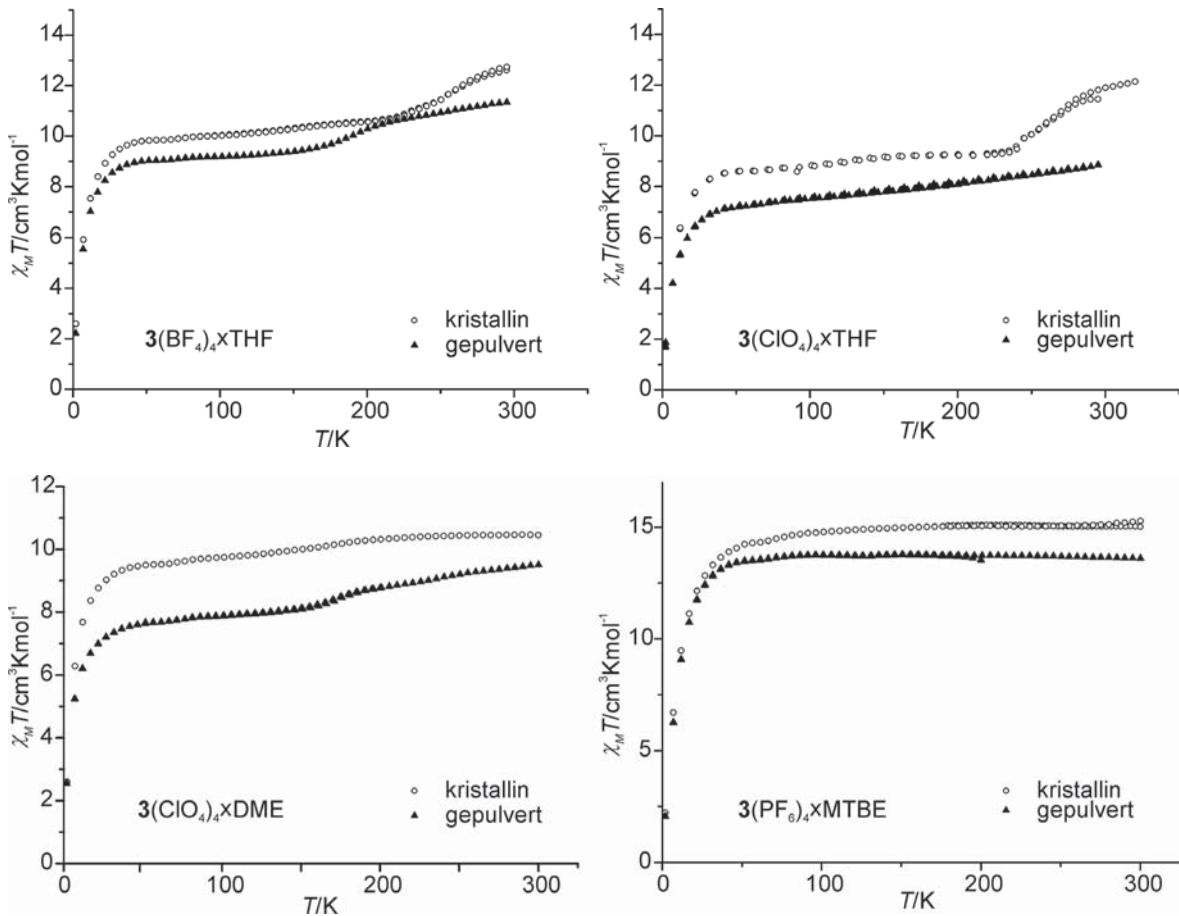


Abbildung 10.1: Unterschiede zwischen magnetischen Messungen kristalliner (offene Kreise) und polymorpher (gefüllte Dreiecke) Proben von $3(\text{BF}_4) \times \text{THF}$ (oben links), $3(\text{ClO}_4) \times \text{THF}$ (oben rechts), $3(\text{ClO}_4) \times \text{DMF}$ (unten links) und $3(\text{PF}_6) \times \text{MTBE}$ (unten rechts).

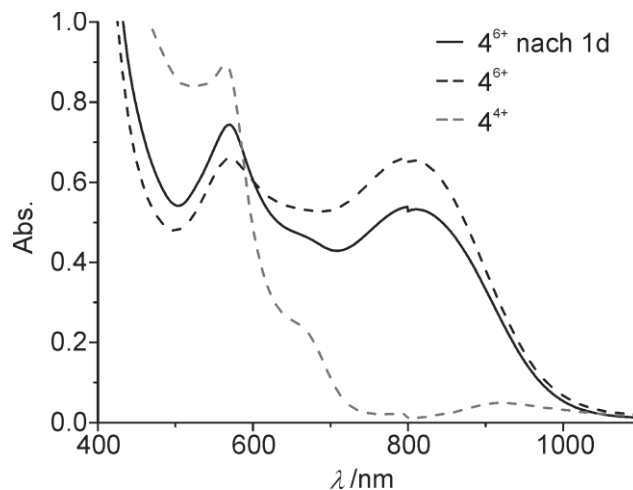


Abbildung 10.2: Änderung der UV/vis Eigenschaften von $[\text{Fe}_4\text{L}_4]^{4+}$ nach einem Tag.

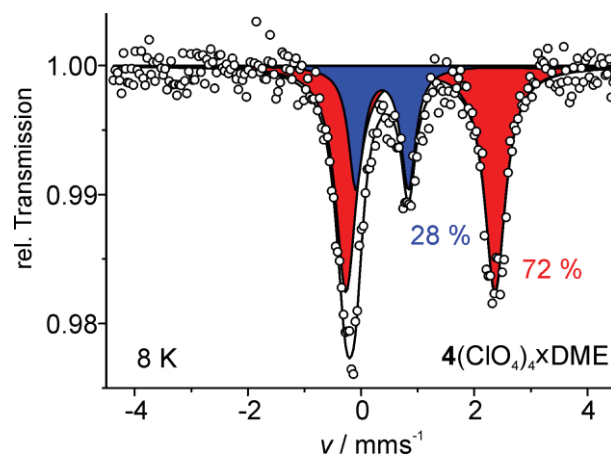


Abbildung 10.3: Mößbauerspektrum von $4(\text{ClO}_4)_4 \times \text{DME}$ bei 8 K.

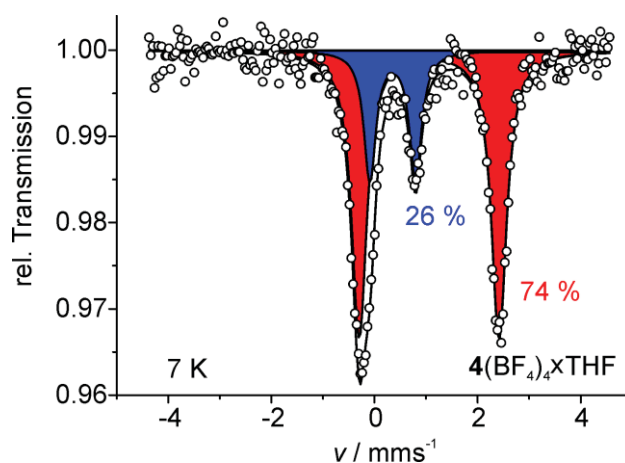


Abbildung 10.4: Mößbauerspektrum von $4(\text{BF}_4)_4 \times \text{THF}$ bei 7 K.

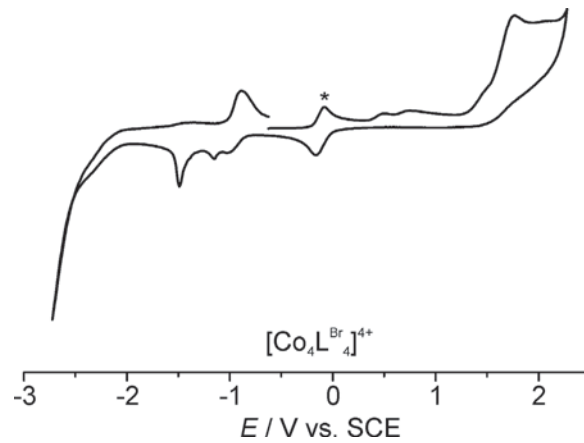


Abbildung 10.5: Cyclovoltammetrische Untersuchung zwischen -2.7 und 2.4 V gegen SCE von $5(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1M NH_4PF_6 als Leitsalz, Decamethylferrocen als internem Standard (mit einem Stern gekennzeichnet) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s.

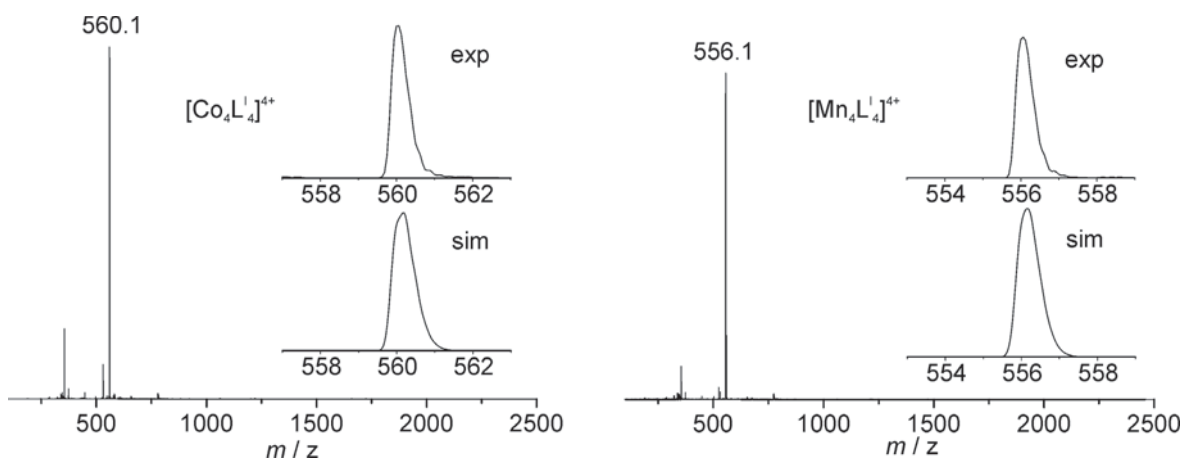


Abbildung 10.6: ESI MS (MeCN, m/z). Links: $7(\text{ClO}_4)_4$: 7^{4+} 560.1 (100). Rechts: $8(\text{ClO}_4)_4$: 8^{4+} 556.1 (100). Insets: Vergleich der experimentellen mit den simulierten Daten des Hauptpeaks.

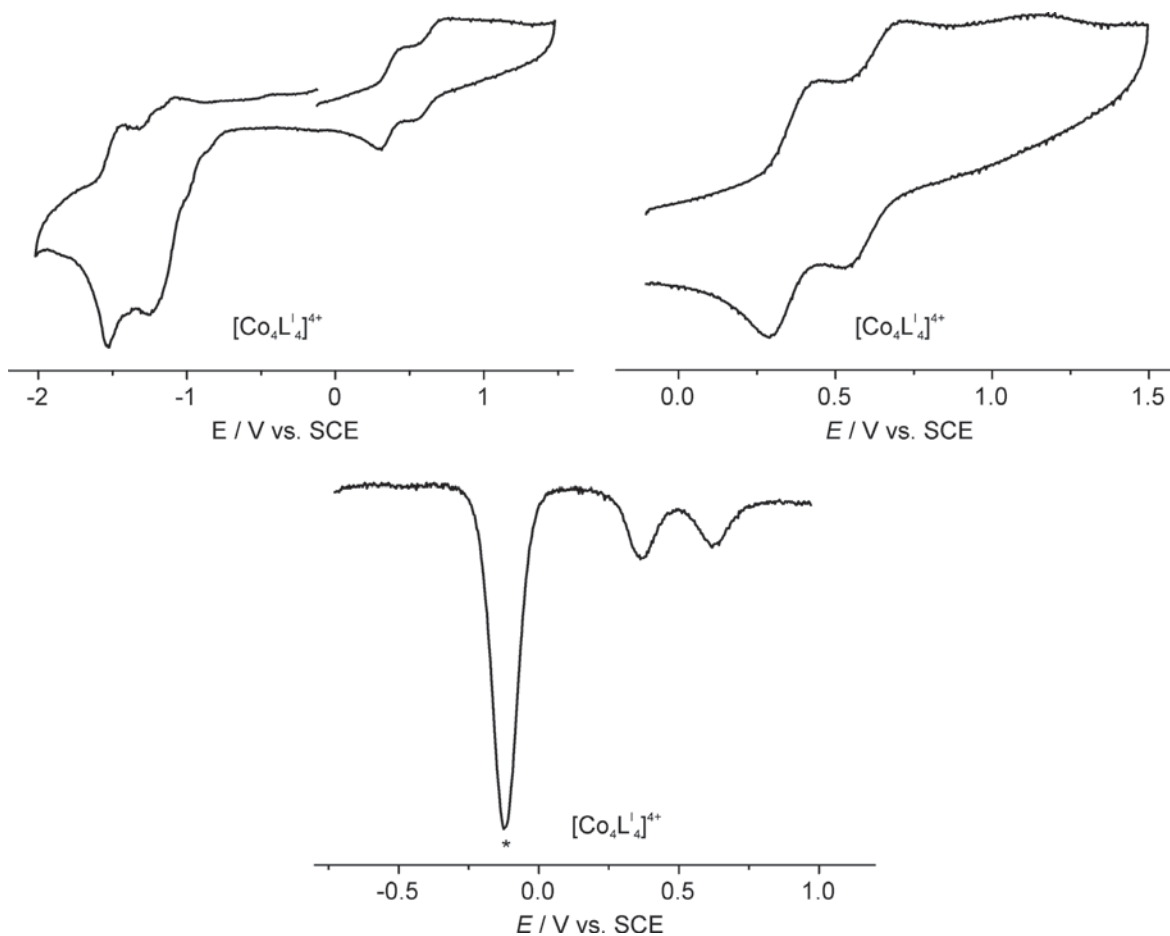


Abbildung 10.7: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $7(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1M NH_4PF_6 als Leitsalz bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Links: Spektrum von 1.5 bis -2.0 V vs. SCE. Rechts: Vergrößerung der ersten beiden Oxidationsprozesse. Unten: *square wave voltammetry* mit Decamethylferrocen als internem Standard (mit * gekennzeichnet).

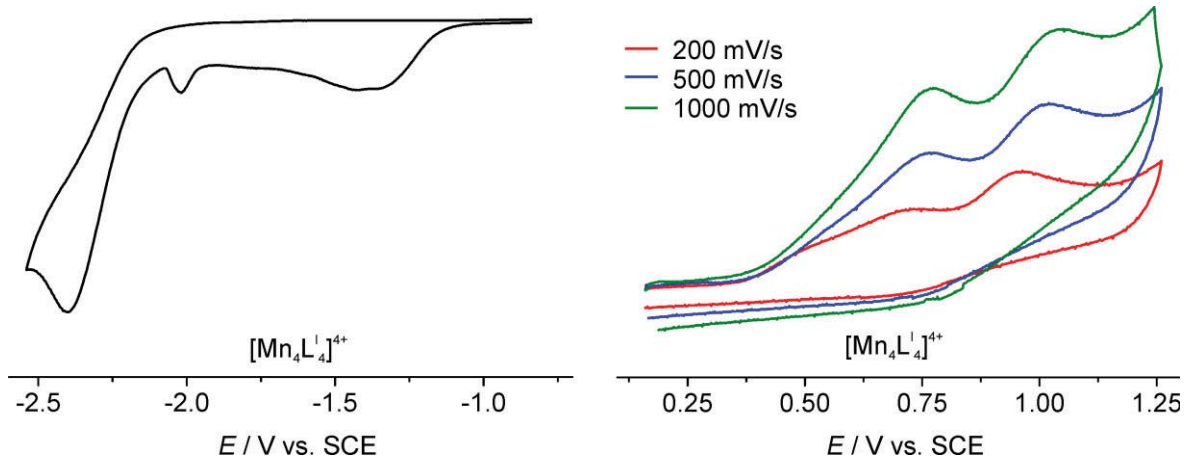


Abbildung 10.8: Cyclovoltammetrische Untersuchung von $\mathbf{8}(\text{ClO}_4)_4$ in Acetonitril mit 0.1M NH_4PF_6 als Leitsalz bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s. Links: Spektrum von -0.6 bis -2.5 V vs. SCE. Rechts: Die ersten beiden Oxidationsprozesse bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten.

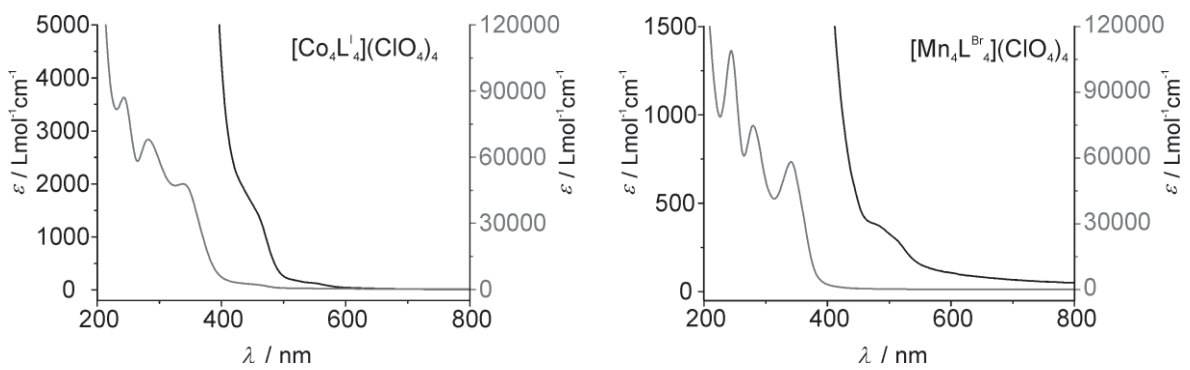


Abbildung 10.9: UV/vis Spektren in Acetonitril von $\mathbf{7}(\text{ClO}_4)_4$ (links) und $\mathbf{8}(\text{ClO}_4)_4$ (rechts).

10.1 Kristallographie

Die Molekülstrukturdaten der Einkristalle wurden an einem STOE IPDS II mit Graphit-monochromatisierter Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Messwerte wurden bezüglich Lorentz- und Polarisierungseffekt korrigiert, z.T. auch bezüglich der Absorption. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen SHELXS bzw. SHELXL.^[262]

Tabelle 10.1: Kristalldaten und Verfeinerungsdetails für die Verbindungen **HL^{Br}**, **HL^I** und **1(BF₄)₄**.

Verbindung (ID)	HL^{Br} (mst3)	HL^I (mst17)	1(BF₄)₄ (bs24b)
Summenformel	C ₂₃ H ₁₅ BrN ₆	C ₂₃ H ₁₅ IN ₆	C ₉₆ H ₆₈ B ₄ F ₁₆ Fe ₃ N ₂₆
Molmasse	455.32	502.31	2100.55
<i>T</i> [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.32×0.27×0.24	0.5×0.48×0.06	0.16×0.14×0.10
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	12.8308(4)	17.3789(10)	14.0163(7)
<i>b</i> [Å]	8.4028(4)	8.7836(6)	14.4735(8)
<i>c</i> [Å]	17.7527(5)	13.1600(8)	24.4012(13)
α [°]	90	90	91.179(4)
β [°]	92.069(2)	103.095(5)	96.199(4)
γ [°]	90	90	107.901(4)
<i>V</i> [Å ³]	1912.75(12)	1956.6(2)	4675.4(4)
<i>Z</i>	4	4	2
ρ [g/cm ³]	1.581	1.705	1.492
<i>F</i> (000)	920	992	2136
μ [mm ⁻¹]	2.173	1.660	0.555
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.4830 / 0.6858	0.4226 / 0.9698	- / -
θ -Bereich [°]	1.59 - 26.76	1.20 - 25.75	1.54 - 25.67
<i>hkl</i> -Bereich	±16, ±10, -19 - 22	±21, ±10, -16 - 14	±17, ±17, ±29
gem. Reflexe	25928	22304	38201
unabhängige Refl. [<i>R</i> _{int}]	4066 [0.0366]	3711 [0.1214]	17564 [0.1372]
Refl. Mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	3604	3220	7253
data / res. / param.	4066 / 0 / 275	3711 / 0 / 274	17564 / 58 / 1322
Güte des Fits (<i>F</i> ²)	1.021	1.009	0.922
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0335, 0.0745	0.0404, 0.0989	0.0830, 0.1115
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0404, 0.0771	0.0478, 0.1031	0.1875, 0.1338
Restelektronend. [e/Å ³]	-1.060 / 1.237	-1.235 / 1.256	-0.672 / 0.823



Tabelle 10.2: Kristalldaten und Verfeinerungsdetails für Verbindungen **2**(BF₄)₄ und **3**(PF₆)₄×THF.

Verbindung (ID)	2 (BF ₄) ₄ (mst41)	3 (PF ₆) ₄ ×THF (mst22)	3 (PF ₆) ₄ ×THF (mst39)
Summenformel	C ₉₈ H ₇₃ B ₄ F ₁₆ Fe ₃ N ₂₅	C ₉₈ H ₇₀ Br ₄ F ₂₄ Fe ₄ N ₂₆ O ₂ P ₄	C ₉₉ H ₆₉ Br ₄ F ₂₄ Fe ₄ N ₂₅ O ₂ P ₄
Molmasse	2115.60	2766.72	2763.71
<i>T</i> [K]	133(2)	133(2)	133(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.37×0.24×0.22	0.50×0.15×0.06	0.50×0.10×0.06
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
<i>a</i> [Å]	16.2163(3)	27.7160(6)	31.9125(10)
<i>b</i> [Å]	37.8256(10)	13.2541(2)	13.2104(2)
<i>c</i> [Å]	16.9679(3)	29.6763(7)	27.7411(8)
α [°]	90	90	90
β [°]	94.075(2)	112.438(2)	120.658(2)
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	10381.6(4)	10076.3(4)	10060.3(5)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ [g/cm ³]	1.354	1.824	1.825
<i>F</i> (000)	4312	5504	5496
μ [mm ⁻¹]	0.500	2.326	2.329
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	- / -	0.5319 / 0.8413	0.2866 / 0.8521
θ-Bereich [°]	1.318 - 25.638	1.39 - 24.61	1.484 - 25.652
<i>hkl</i> -Bereich	±19, -45 - 46, ±20	±32, -15 - 14, ±34	±38, ±16, ±33
gem. Reflexe	96525	93192	58395
unabhängige Refl. [<i>R</i> _{int}]	19356 [0.1035]	16914 [0.1205]	9469 [0.0608]
Refl. Mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	13867	12418	7392
data / res. / param.	19356 / 620 / 1492	16914 / 0 / 1459	9469 / 244 / 779
Güte des Fits (<i>F</i> ²)	1.085	1.047	1.057
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0838, 0.1969	0.0688, 0.1663	0.0613, 0.1349
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1138, 0.2113	0.0968, 0.1819	0.0830, 0.1455
Restelektronend. [e/Å ³]	-0.508 / 0.641	-1.094 / 1.918	-0.874 / 1.863

Tabelle 10.3: Kristalldaten und Verfeinerungsdetails für Verbindungen **3(PF₆)₄×MTBE**, **3(ClO₄)₄×DME** und **3(ClO₄)₄×THF**.

Verbindung (ID)	3(PF₆)₄×MTBE (mst36)	3(ClO₄)₄×DME (mst31)	3(ClO₄)₄×THF (mst263b)
Summenformel	C ₁₀₄ H ₈₄ Br ₄ F ₂₄ Fe ₄ N ₂₈ O ₄ P ₄	C ₁₉₄ H ₁₃₆ Br ₈ Cl ₈ Fe ₈ N ₄₈ O ₃₆	C ₉₂ H ₅₆ Br ₄ Cl ₄ Fe ₄ N ₂₄ O ₁₆
Molmasse	2912.91	5093.68	2438.45
<i>T</i> [K]	133(2)	133(2)	293(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.50×0.23×0.06	0.5×0.42×0.11	0.39×0.24×0.22
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> -1	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>
<i>a</i> [Å]	14.1679(2)	19.2517(5)	24.3239(16)
<i>b</i> [Å]	27.6422(6)	20.2665(6)	24.3239(16)
<i>c</i> [Å]	28.2611(4)	28.5810(8)	46.550(4)
α [°]	90	77.211(2)	90
β [°]	90.2950(10)	88.923(2)	90
γ [°]	90	86.843(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	11067.8(3)	10857.9(5)	27542(3)
<i>Z</i>	4	2	8
ρ [g/cm ³]	1.748	1.558	1.176
<i>F</i> (000)	5824	5104	9728
μ [mm ⁻¹]	2.124	2.170	1.707
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5610 / 0.9124	0.3935 / 0.8785	0.1538 / 0.4684
θ-Bereich [°]	1.441 - 25.669	1.12 - 24.65	1.47 - 24.66
<i>hkl</i> -Bereich	-14 - 17, ±33, ±34	±22, ±23, ±33	-26 - 28, -20 - 28, -54 - 53
gem. Reflexe	101202	116379	37792
unabhängige Refl.	40880 [0.0859]	36471 [0.0856]	5820 [0.1757]
[<i>R</i> _{int}]			
Refl. Mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	30564	22571	2131
data / res. / param.	40880 / 64 / 3119	36471 / 467 / 2685	5820 / 0 / 325
Güte des Fits (<i>F</i> ²)	1.052	1.001	1.019
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0640, 0.1214	0.0796, 0.2007	0.0857, 0.0994
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0921, 0.1306	0.1220, 0.2224	0.2124, 0.1224
Restelektronend.	-0.560 / 1.290	-1.367 / 1.414	-0.194 / 0.365
[e/Å ³]			



Tabelle 10.4: Kristalldaten und Verfeinerungsdetails für Verbindungen **3**(BF₄)₄×THF, **3**Br₄×THF und **4**(PF₆)₄×THF.

Komplexnummer (ID)	3 (BF ₄) ₄ ×THF (mst29c)	3 Br ₄ ×THF (mst18)	4 (PF ₆) ₄ ×THF (mst347)
Summenformel	C ₉₂ H ₅₆ B ₄ Br ₄ F ₁₆ Fe ₄ N ₂₄	C ₁₀₄ H ₈₄ Br ₈ Fe ₄ N ₂₈ O ₆	C ₃₂₅ H ₂₆₉ Ag ₄ F ₄₈ Fe ₁₂ I ₂₀ N ₇₅ O ₁₃ P ₈
Molmasse	2387.89	2684.67	10232.58
<i>T</i> [K]	293(2)	133(2)	133(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.5×0.48×0.36	0.53×0.157×0.066	0.240×0.210×0.190
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Kubisch
Raumgruppe	<i>I</i> ₄ / <i>acd</i>	<i>I</i> -4	<i>P</i> 23
<i>a</i> [Å]	24.1748(5)	20.1962(3)	20.6599(3)
<i>b</i> [Å]	24.1748(5)	20.1962(3)	20.6599(3)
<i>c</i> [Å]	45.7058(11)	25.0077(4)	20.6599(3)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	26711.4(10)	10200.3(3)	8818.3(4)
<i>Z</i>	8	4	1
ρ [g/cm ³]	1.188	1.748	1.927
<i>F</i> (000)	9472	5344	4960
μ [mm ⁻¹]	1.688	3.763	2.575
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.4952 / 0.5844	0.3235 / 0.6896	0.5065 / 0.6337
θ-Bereich [°]	1.49 - 24.68	1.30 - 25.64	1.394 - 25.643
<i>hkl</i> -Bereich	-28 - 27, -25 - 28, ±53	±24, ±24, -25 - 30	-25 - 21, -25 - 24, ±25
gem. Reflexe	72818	60796	83658
unabhängige Refl. [<i>R</i> _{int}]	5644 [0.0938]	9608 [0.0465]	5578 [0.0758]
Refl. Mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	3703	9172	5451
data / res. / param.	5644 / 118 / 341	9608 / 0 / 693	5578 / 83 / 399
Güte des Fits (<i>F</i> ²)	1.109	1.054	1.111
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0746, 0.1856	0.0246, 0.0526	0.0462, 0.1262
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1236, 0.2126	0.0271, 0.0533	0.0476, 0.1272
Restelektronend. [e/Å ³]	-0.341 / 0.739	-0.778 / 0.375	-3.743 / 2.277

Tabelle 10.5: Kristalldaten und Verfeinerungsdetails für Verbindungen **4**(PF₆)₄×MTBE, **4**(BF₄)₄×THF und **5**(ClO₄)₄×THF.

Komplexnummer (ID)	4 (PF ₆) ₄ ×MTBE (mst33)	4 (BF ₄) ₄ ×THF (mst30)	5 (ClO ₄) ₄ ×THF (mst23)
Summenformel	C ₁₀₄ H ₈₄ F ₂₄ Fe ₄ I ₄ N ₂₈ O ₄ P ₄	C ₉₂ H ₅₆ B ₄ F ₁₆ Fe ₄ I ₄ N ₂₄	C ₉₂ H ₅₆ Br ₄ Cl ₄ Co ₄ N ₂₄ O ₁₆
Molmasse	3100.87	2575.85	2450.77
<i>T</i> [K]	133(2)	293(2)	293(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.41×0.24×0.11	0.50×0.40×0.38	0.49×0.38×0.19
Kristallsystem	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> -4	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>
<i>a</i> [Å]	14.0162(4)	24.2770(8)	24.1701(9)
<i>b</i> [Å]	14.0162(4)	24.2770(8)	24.1701(9)
<i>c</i> [Å]	14.1488(5)	45.7301(18)	46.756(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2779.59(19)	26952.1(16)	27315(2)
<i>Z</i>	1	8	8
ρ [g/cm ³]	1.852	1.270	1.192
<i>F</i> (000)	1528	10048	9760
μ [mm ⁻¹]	1.787	1.404	1.782
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5501 / 0.8094	0.3876 / 0.5828	0.5239 / 0.7157
θ-Bereich [°]	1.439 - 25.720	1.48 - 24.64	1.48 - 24.68
<i>hkl</i> -Bereich	±17, ±17, ±17	±28, ±28, ±53	-26 - 28, -26 - 28, ±54
gem. Reflexe	34088	73713	70915
unabhängige Refl. [<i>R</i> _{int}]	5234 [0.0415]	5704 [0.1286]	5784 [0.1673]
Refl. Mit <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	4948	3520	3628
data / res. / param.	5234 / 121 / 424	5704 / 118 / 341	5784 / 0 / 325
Güte des Fits (<i>F</i> ²)	1.161	1.082	1.054
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0378, 0.0825	0.0962, 0.2585	0.0714, 0.1764
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0410, 0.0837	0.1524, 0.3033	0.1269, 0.2070
Restelektronend. [e/Å ³]	-0.551 / 0.702	-1.455 / 1.071	-0.295 / 0.464



Tabelle 10.6: Kristalldaten und Verfeinerungsdetails für Verbindungen **6**(ClO₄)₄×THF, **7**(ClO₄)₄×THF und **8**(ClO₄)₄×THF.

Komplexnummer (ID)	6 (ClO ₄) ₄ ×THF (mst14)	7 (ClO ₄) ₄ ×THF (mst28)	8 (ClO ₄) ₄ ×THF (mst27)
Summenformel	C ₁₀₇ H ₉₁ Br ₄ Cl ₄ Mn ₄ N ₂₉ O _{21.50}	C ₉₂ H ₅₆ Cl ₄ Co ₄ I ₄ N ₂₄ O ₁₆	C ₉₂ H ₅₆ Cl ₄ I ₄ Mn ₄ N ₂₄ O ₁₆
Molmasse	2808.29	2638.73	2622.77
<i>T</i> [K]	133(2)	293(2)	293(2)
Kristallgröße [mm ³]	0.5×0.22×0.11	0.50×0.48×0.47	0.50×0.49×0.44
Kristallsystem	Monoklin	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>	<i>I</i> 4 ₁ / <i>acd</i>
<i>a</i> [Å]	14.3175(3)	24.3853(18)	24.4884(9)
<i>b</i> [Å]	14.2587(2)	24.3853(18)	24.4884(9)
<i>c</i> [Å]	55.4475(12)	46.587(4)	46.701(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	95.670(2)	90	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	11264.2(4)	27702(4)	28006(2)
<i>Z</i>	4	8	8
ρ [g/cm ³]	1.656	1.265	1.244
<i>F</i> (000)	5664	10336	10272
μ [mm ⁻¹]	2.036	1.495	1.365
<i>T</i> _{min} / <i>T</i> _{max}	0.5341 / 0.8111	0.5152 / 0.5629	0.1462 / 0.5173
θ -Bereich [°]	1.43 - 24.58	1.47 - 24.89	1.46 - 24.64
<i>hkl</i> -Bereich	±16, -14 - 16, ±64	±28, -28 - 27, ±54	±28, ±28, -54 - 49
gem. Reflexe	76650	70085	71074
unabhängige Refl. [<i>R</i> _{int}]	18344 [0.0580]	5827 [0.1355]	5896 [0.1335]
Refl. Mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	14074	4219	4250
data / res. / param.	18344 / 58 / 1522	5827 / 42 / 316	5896 / 42 / 316
Güte des Fits (<i>F</i> ²)	1.029	1.099	1.090
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0550, 0.1349	0.0797, 0.2005	0.0689, 0.1821
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0761, 0.1446	0.1131, 0.2231	0.0985, 0.2016
Restelektronend. [e/Å ³]	-0.968 / 1.182	-0.660 / 0.965	-0.916 / 0.882



10.2 Liste wissenschaftlicher Beiträge

Publikationen

1. M. Steinert, B. Schneider, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, „*A Trinuclear Defect-Grid Iron(II) Spin Crossover Complex with a Large Hysteresis Loop that is Readily Silenced by Solvent Vapor*“, *Angew. Chem.* **2014**, 126, 6249–6253.

M. Steinert, B. Schneider, S. Dechert, S. Demeshko, F. Meyer, „*A Trinuclear Defect-Grid Iron(II) Spin Crossover Complex with a Large Hysteresis Loop that is Readily Silenced by Solvent Vapor*“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 6135–6139.
2. A. Rajput, A. K. Sharma, S. K. Barman, D. Koley, M. Steinert, R. Mukherjee, „*Neutral, Cationic, and Anionic Low-Spin Iron(III) Complexes Stabilized by Amidophenolate and Iminobenzosemiquinonate Radical in N,N,O Ligands*“, *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 36–48.
3. L. F. Tietze, C. Eichhorst, T. Hungerland, M. Steinert, „*A Fast Way to Fluorescence: A Fourfold Domino Reaction to Condensed Polycyclic Compounds*“, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 12553 – 12558.

Vorträge

1. M. Steinert, F. Klinke, F. Meyer, „*Bausteine im molekularen Magnetismus. Schaltbare Gitterkomplexe und Einzelmolekülmagnete*“, 19.12.2011, Workshop SFB 602, Goßlar.
2. M. Steinert, F. Klinke, F. Meyer, „*TP 16: Molecular Bimetallic Complexes as Building Units for Complex 1D-ferrimagnetic and Grid-Type Spin Structures*“, 09.11.2012, Abschlussworkshop SFB 602, Seeburg.



Poster

1. M. Steinert, S. Dechert and F. Meyer, “*First steps to Light-induced Redox Transitions on Multistable [2 × 2] Grid Complexes*”, 19.12.2011, Workshop SFB 602, Goßlar.
2. M. Steinert, F. Meyer, S. Techert, “*B06 – Real time investigation of light harvesting processes in spin and redox switching oligonuclear charge transfer metal complexes*”, 08.02.2013, Begutachtung SFB 1073, Göttingen.
3. M. Steinert, S. Demeshko, S. Dechert, B. Schneider, F. Meyer, „*Structural effects on the magnetic behaviour of switchable [2×2] Fe₄ grid complexes*”, 08.10.2013, Internationale Tagung ECMM (European Conference on Molecular Magnetism), Karlsruhe.
4. M. Steinert, B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, „*B06: Trinuclear Defect-Grid Iron(II) Spin-Crossover Complex with Large and Solvent Dependent Hysteresis*”, 15.02.2014, Workshop SFB 1073, Germerode.
5. M. Steinert, B. Schneider, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, „*Effect by Defect: Trinuclear Defect-Grid Iron(II) Spin-Crossover Complex with Large and Solvent Dependent Hysteresis*”, 08.07.2014, Internationale Tagung ICMM (International Conference on Molecule-Based Magnets), St. Petersburg.



10.3 Abkürzungsverzeichnis

10-MeTPZ	10-Methylphenothiazin
A	Akzeptor
abs.	absolutiert
Ac	Acetyl
AFM	atomic force microscope
bpy	2,2'-Bipyridin
CAN	Cer(IV)-ammoniumnitrat
CD	circular dichroism
CPC	constant potential coulometry
CSM	continuous symmetry measures
CT	charge transfer
CTIST	charge transfer induced spin transition
CV	Cyclovoltammetrie
D	Donor
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DME	Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalente
ESI-MS	Elektrosprayionisations Massenspektrometrie
ETCST	electron transfer coupled spin transition
FAB-MS	fast atom bombardement mass spectrometry
HOMO	highest occupied molecular orbital
HPLC	high pressure liquid chromatography
HR-MS	high resolution mass spectrometry
HS	high spin



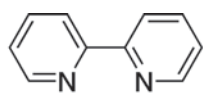
IR	Infrarot
IVCT	intervalence charge transfer
KHMDS	Kalium-bis(trimethylsilyl)amid
LIESST	light induced excited spin state trapping
LMCT	ligand to metal charge transfer
LS	low spin
Lsg.	Lösung
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MLCT	metal to ligand charge transfer
MOM	Methoxy-methylether
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
MV ²⁺	Methylviologendikation
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimid
NIR	nahes Infrarot
NIS	<i>N</i> -Iodosuccinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
p.a.	Reinheitsgrad pro analysi
PFPE Öl	polyfluorierter Polyether
PG	protection group, Schutzgruppe
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
py	Pyridin
pz	Pyrazol
QCA	quantum cellular automata
RT	Raumtemperatur
S	sensitizer, Lichtrezeptor
SCE	saturated calomel electrode



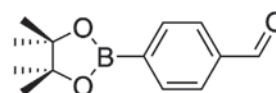
SCO	Spincrossover
SMM	single molecule magnet
SQUID	superconducting quantum interference device
STM	scanning tunneling microscopy
SWV	square wave voltammetry
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIP	temperature independent paramagnetism
TMS	Trimethylsilyl
UV	ultraviolett
vis	sichtbares Licht

10.4 Formelübersicht

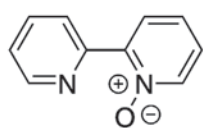
Ligandvorläufer



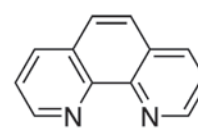
I



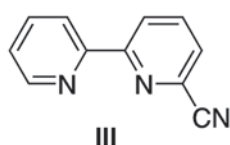
VIII



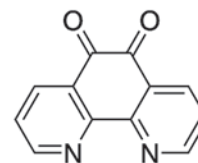
II



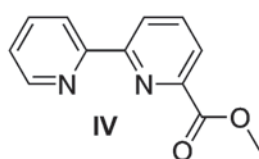
IX



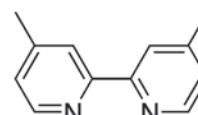
III



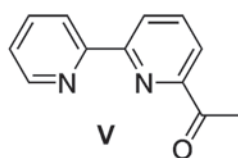
X



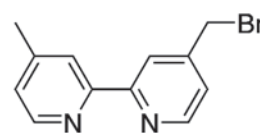
IV



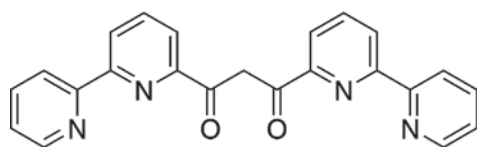
XI



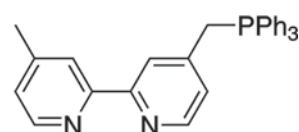
V



XII

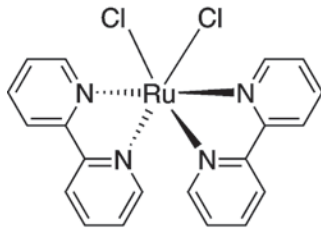


VI

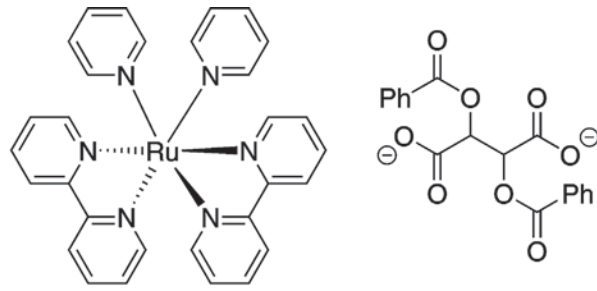


XIII

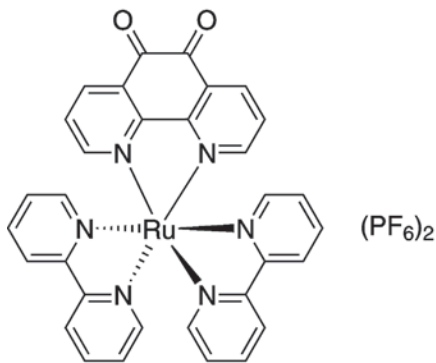
Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$



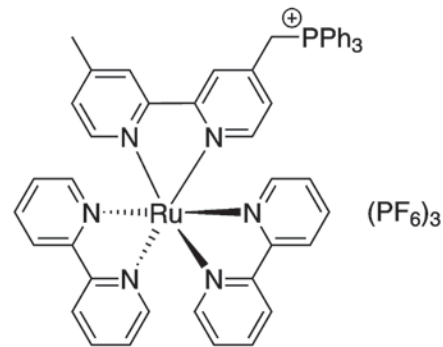
XIV



XV

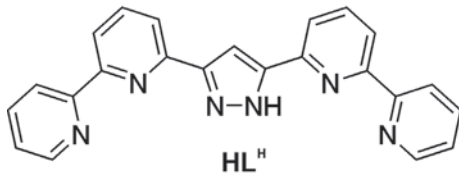


XVI

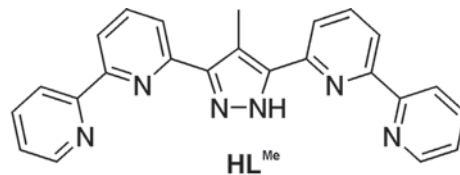


XVII

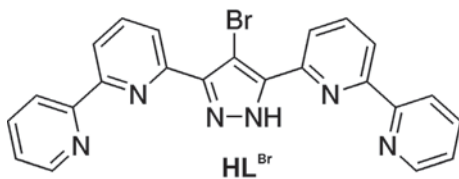
Liganden



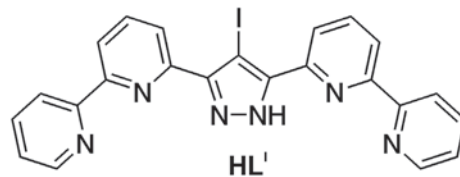
HL^{H}



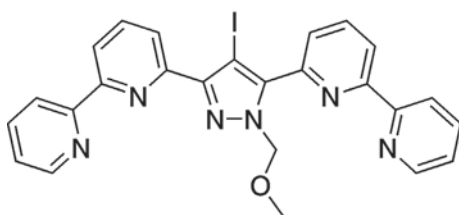
HL^{Me}



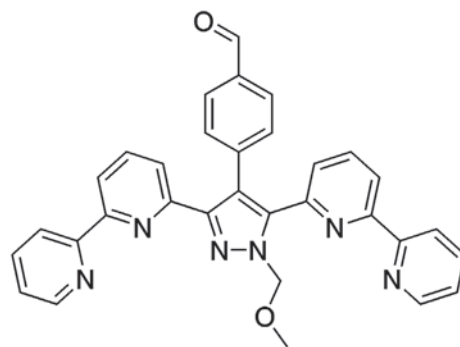
HL^{Br}



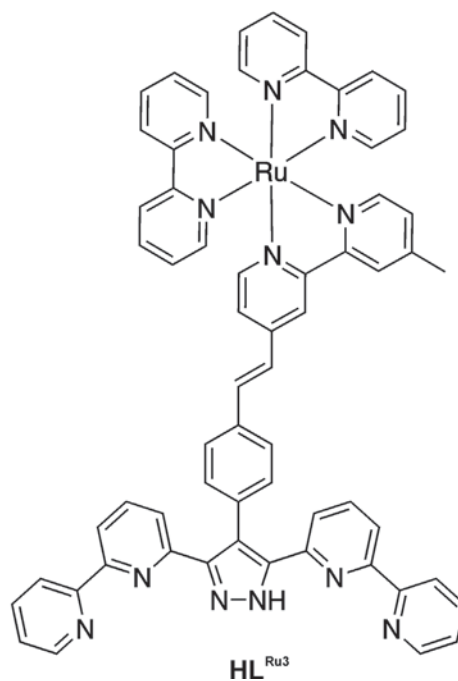
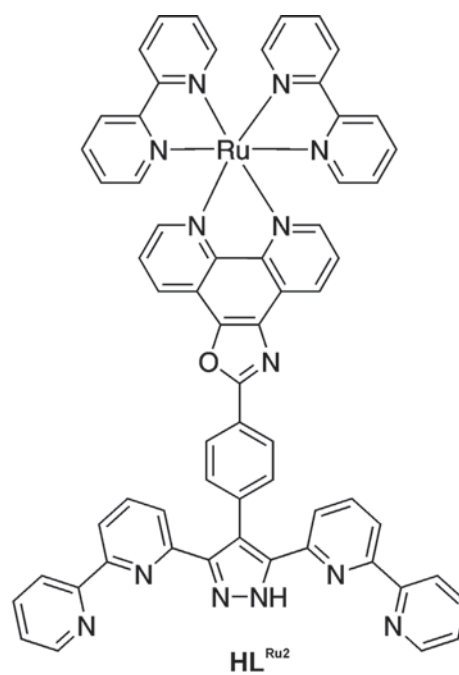
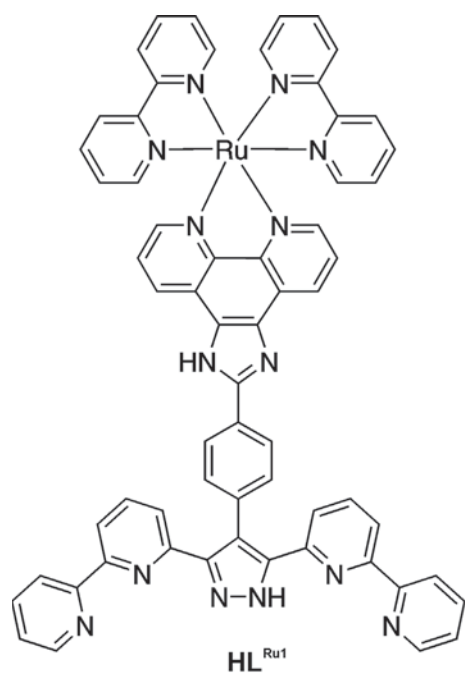
HL'



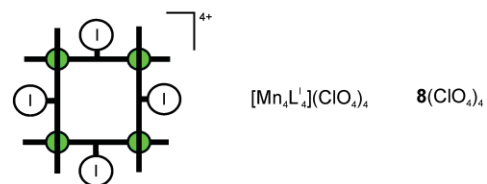
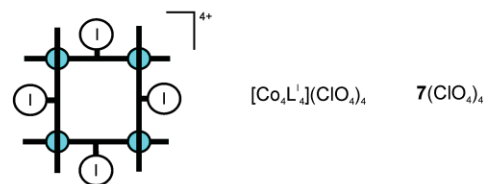
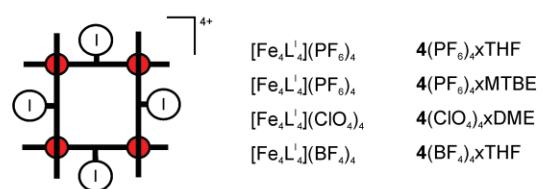
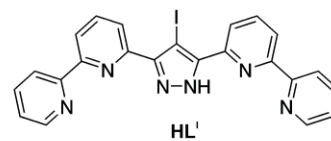
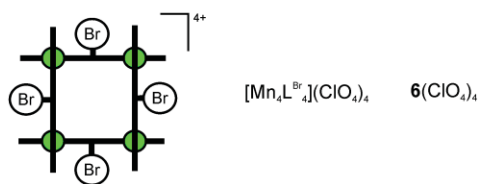
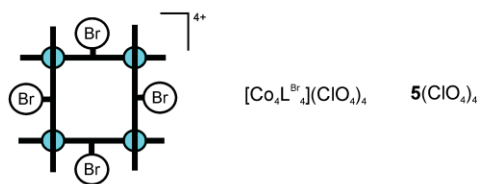
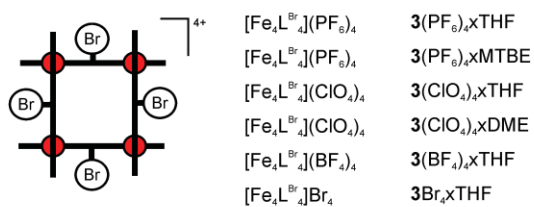
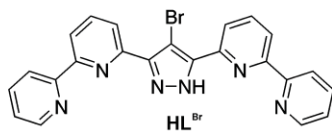
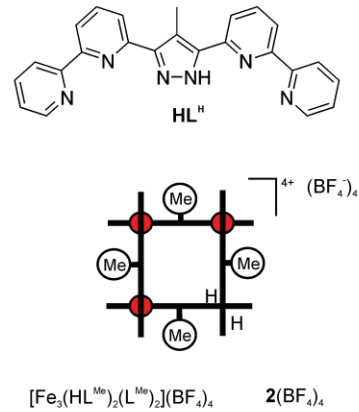
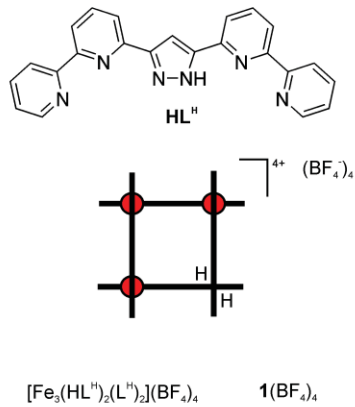
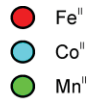
MOML'



MOML^{ald}



Komplexe





10.5 Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Franc Meyer bedanken, der mir dieses interessante Thema anvertraut hat. Nur durch die entgegengebrachte Geduld und das Vertrauen war es möglich, die untersuchten Systeme so eingehend zu beleuchten und dabei viele neue Aspekte zu entdecken.

Ein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Sven Schneider, der das Korreferat unkompliziert und kurzfristig übernommen hat. Auch Prof. Dr. Oliver Wenger möchte ich für die Übernahme des Korreferats in den ersten drei Jahren danken.

Der DFG möchte ich für die finanzielle Unterstützung danken, in Form des SFB's 602 für die ersten zwei Jahre sowie des SFB's 1073 (der selbstverständlich keine Nachfolgefiananzierung ist) für das letzte Jahr.

Vielen Dank auch an die immer zügig und zuverlässig arbeitenden Korrekturleser Alexander Gers-Barlag, Felix Klinker und Oliver Mitevski.

Bei Dr. Serhiy Demeshko möchte ich mich für die Ausdauer bei den SQUID- und Mößbauermessungen bedanken. Ich möchte behaupten, dass wir nach zahlreichen (lange Zeit unreproduzierbaren) Messungen und Stunden an Diskussionen in der Lage waren, die Defektgitter- und Gitterkomplexe zu zähmen und ihnen ihre magnetischen Geheimnisse zu entlocken. Dies wäre ohne seinen stundenlangen Einsatz am SQUID-Magnetometer und Wagenladungen an flüssigem Helium nicht möglich gewesen. Durch seine hervorragende Einweisung in das Mößbauerspektrometer und parallele Betreuung bei Problemen war es überhaupt erst möglich, die Vielzahl an notwendigen Messungen durchzuführen. Dass die Aktivität der teuren Strahlungsquelle während meiner Messungen kontinuierlich in den Keller ging, hat er mir bereitwillig verziehen.

Einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit hat Dr. Sebastian Dechert geleistet. Auch nach gefühlten einhundert Proben wurde er nicht müde, immer den am wenigsten schlechten Kristall zu suchen, und hin und wieder auch zu finden. Durch großen Einsatz am Rechner gelang es meist, aus den schlechten Datensätzen so etwas wie eine publizierbare Molekülstruktur zu erhalten. Die Veröffentlichung eines Bilderbuches blieb mir somit erspart. Die Unterschlagung von Lösungsmittelmolekülen und sogar halben Gegenionen wurde durch ausreichend Karbonat mehr als wett gemacht.

Dem AK-Meyer möchte ich für die vielen Diskussionen, einigen Messungen und der Unterstützung beim Pause machen bedanken. Die außeruniversitären Sitzungen halfen mehr als einmal, um den Kopf wieder frei zu bekommen. Ein besonderer Dank gilt dem Kicker-Klub, in dem man immer mal wieder Dampf ablassen konnte, auch wenn die dauergeschwollenen Handgelenke ein Hindernis beim Schreiben waren. Auch die



unregelmäßigen Ausflüge zu Helge Schneider-Abenden und in den Klosterkrug zur Nachsitzung habe ich sehr genossen.

Auch allen Angehörigen des Instituts, die einem die tägliche Arbeit erleichtert haben sei gedankt. Frau Stückl für ihr Organisationstalent, den Hausmeistern für unbürokratische Hilfe, den Werkstätten, Matthias Hesse, Andreas Schwarz und Jörg Teichgräber für die Versorgung mit Chemikalien und Glasgeräten und allen analytischen Laboren für zeitnah durchgeführte Messungen sowie Jörg Teichgräber für die gewissenhaft durchgeführten cyclovoltammetrischen Messungen.

Ich möchte mich bei allen Laborkollegen bedanken. Zunächst bei Benjamin Schneider meinem inoffiziellen Vorgänger und fast schon Idol. Da konnte ich noch was lernen! Natürlich auch bei Vera Konstanzer, Alexander Gers-Barlag und Eleonora Ferretti, für eine stets entspannte Arbeitsatmosphäre.

Für private Unternehmungen, die eine willkommene Ablenkung zum Universitätsalltag waren bedanke ich mich bei Christoph, Kristian, Mattia, Felix, Dekkert, Marten, Iris (hepatisches Training, Dart usw.) und Dennis, Oliver, Kai, Falco (Abreibung beim Badminton). Auch ein Dank an Max, Tim, Robert und Merle, die von außerhalb Göttingens zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, die mich von Beginn an Unterstützt hat und ohne die mein Studium wohl nicht möglich gewesen wäre, ganz besonders bei meinem Vater.

10.6 Lebenslauf

Persönliches

Nachname	Steinert
Vorname	Markus
Adresse	Am Schlehdorn 14 37077 Göttingen
Geburtsdatum	14.09.1985
Geburtsort	Braunschweig
Nationalität	Deutsch

Lebenslauf

14.09.1985	Geboren in Braunschweig
1991-1995	Besuch der Grundschule Kralenriede in Braunschweig
1995-1997	Besuch der Orientierungsstufe Leonhardtstraße in Braunschweig
1997-2004	Besuch des Wilhelm-Gymnasiums in Braunschweig mit Abschluss: Abitur
2004-2005	Grundwehrdienst in Rothenburg a.d. Wümme, ab Oktober 2004 in Hannover
2005-2010	Studium der Chemie an der Universität Göttingen mit Abschluss: Diplom
seit 01.04.2011	Promotionsstudiengang an der Universität Göttingen im Arbeitskreis Prof. F. Meyer zum Thema „Defektgitter und Gitterkomplexe – Einflüsse auf den Spinzustand“



