



Dirk Schray (Autor)

Darstellung und Charakterisierung eisen- und lanthanoidhaltiger molekularer Nanomagnete



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/6472>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

1.1.	Übergangsmetallkomplexe.....	1
1.2.	Single Molecule Magnets	2
1.3.	Van-Vleck-Gleichung	6
1.4.	Verhalten bei magnetischer Sättigung, Brillouin-Funktion.....	8
1.5.	Eisen/4f-Komplexe	9
1.6.	Ausgewählte Fe/4f-Einzelmolekülmagnete	12
1.6.1.	Der erste Fe/4f SMM: $[\text{Fe}_2\text{Ln}_2(\text{OH})_2(\text{teaH})_2(\text{O}_2\text{CPh})_6]$	12
1.6.2.	$[\text{Fe}_2\text{Dy}_2(\text{OH})_2(\text{teaH})_2(\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-COO})_6]$	13
1.6.3.	$\text{FeDy}_3(\text{HBpz}_3)_6(\text{dto})_3] \cdot 4\text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$	14
1.6.4.	$[\text{Dy}_3^{\text{III}}\text{Fe}_7^{\text{III}}(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{N}_3)_6(\text{medea})_7(\text{PhCO}_2)_4] \cdot 7\text{MeOH}$	15
1.7.	Organische Liganden	16
1.7.1.	N-substituierte Diethanolamine	16
1.7.2.	Aromatische Carbonsäuren	17
1.7.3.	Natriumazid.....	18
1.8.	Aufgabenstellung	19
2.	Fe₆Ln₂-Verbindungen.....	20
2.1.	$[\text{Fe}_6\text{Dy}_2(\mu_3\text{-O})_2(\text{medea})_6(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_{4,4}(\text{Cl})_{1,7}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{THF}$ (1)	20
2.2.	Isostrukturelle Fe ₆ Ln ₂ -Verbindungen	21
2.3.	$[\text{Fe}_6\text{Dy}_2(\mu_4\text{-O})_2(\mu_2\text{-OMe})_2(\text{medea})_6(\text{NO}_3)_2(\text{N}_3)_4(\text{MeOH})_2] \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (7)	23
2.4.	Fe ₆ Ho ₂ -Systeme	25
2.5.	Magnetische Eigenschaften von (1) – (4) und (6)	26
2.6.	Magnetische Eigenschaften von (7)	31
2.7.	Vergleich der beiden Fe ₆ Dy ₂ -Systeme (1) und (7)	33
3.	Fe/4f-Koordinationskomplexe mit aromatischen Co-Liganden	34
3.1.	Fe ₄ Ln ₃ -Verbindungen	34
3.1.1.	$[\text{Fe}_4\text{Er}_3(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bdea})_4(12\text{hna})_5(\text{MeOH})] \cdot 9\text{MeOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (13)	34
3.1.2.	Isostrukturelle Fe ₄ Ln ₃ -Verbindungen.....	37
3.1.3.	Magnetische Eigenschaften von Fe ₄ Dy ₃ (13) und Fe ₄ Gd ₃ (10)	38
3.2.	Fe ₈ Ln ₄ - Verbindungen.....	40
3.2.1.	$[\text{Fe}_8\text{Er}_4(\mu_3\text{-O})_2(\mu_2\text{-OH})_4(\text{bdea})_{10}(\text{phen})_2(\text{N}_3)_6] \cdot 4,5\text{THF}$ (14)	40

3.2.2.	Isostrukturelle Fe ₈ Ln ₄ -Verbindungen.....	42
3.2.3.	Magnetische Eigenschaften von (14)	43
3.3.	Fe ₁₆ Ln ₁₀ und Fe ₈ Ln ₅ -Verbindungen	45
3.3.1.	[Fe ₁₆ Dy ₁₀ (μ ₃ -OH) ₁₆ (medea) ₁₆ (sal) ₁₄ (OH ₂) ₁₀ (MeOH) ₃ (N ₃)]- N ₃ ·17H ₂ O·18MeOH (17)	45
3.3.2.	{[Fe ₈ Sm ₅ (μ ₃ -OH) ₈ (medea) ₈ (sal) ₇ (N ₃)(MeOH) _{2,5} (OH ₂) _{3,5}]- 7,5MeOH·8H ₂ O} _n (18)	47
3.3.3.	weitere Fe ₁₆ Ln ₁₀ -Systeme: Fe ₁₆ Nd ₁₀ , Fe ₁₆ Eu ₁₀ , Fe ₁₆ Gd ₁₀ , Fe ₁₆ Tb ₁₀ , Fe ₁₆ Er ₁₀ ..	49
3.3.4.	Magnetische Eigenschaften von Fe ₁₆ Dy ₁₀ (17)	51
3.4.	Fe ₄ Ln ₂ -Verbindungen	53
3.4.1.	[Fe ₄ Dy ₂ (μ ₃ -O ₂)(bdea) ₄ (9ant) ₄ (NO ₃) ₂ (EtOH) ₂]·6THF (24a)	53
3.4.2.	Isostrukturelle/kernanaloge Verbindungen zu Fe ₄ Dy ₂ (24a)	56
3.4.3.	Magnetische Eigenschaften von (24a), (25), (26)	58
3.5.	[Fe ₆ Dy ₃ (μ ₃ -OH) ₄ (bdea) ₆ (6Br2naph) ₄ (N ₃) ₆]Br·6THF (27)	63
3.6.	[Fe ₇ Dy ₃ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₇ (6Br2naph) ₄ (N ₃) ₆] (28)	65
3.7.	Fe ₆ Ln ₄ -Verbindungen	67
3.7.1.	[Fe ₆ Dy ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2THF (29)	67
3.7.2.	Isostrukturelle Fe ₆ Dy ₄ Verbindungen	69
3.7.3.	Isostrukturelle Fe ₆ Ln ₄ Verbindungen.....	71
3.7.4.	Magnetische Eigenschaften von Fe ₆ Dy ₄ medea (29) – Fe ₆ Dy ₄ pedea (34) ..	72
3.7.5.	Magnetische Eigenschaften von Fe ₆ Ln ₄ medea (35) - (40)	79
4.	Ringförmige Fe/4f-Koordinationskomplexe	82
4.1.	[Fe ₈ Gd ₈ (medea) ₁₆ (2naph) _{8,5} (NO ₃) _{7,5}]·21THF (45)	82
4.2.	Isostrukturelle Fe ₈ Ln ₈ -Verbindungen	85
4.3.	[Fe ₈ Dy ₈ (medea) ₁₆ (1naph) ₈ (NO ₃) ₈]·10THF (47)	86
4.4.	Unterschiedliche Packung der beiden Fe ₈ Ln ₈ -Ringe	88
4.5.	Magnetische Eigenschaften von (43) - (45)	89
4.6.	Magnetische Eigenschaften von (47)	92

5. Silizium-Nanopartikel	95
5.1. Einleitung, Motivation.....	95
5.2. Quantum-Confinement-Effekt.....	96
5.3. Zielsetzung.....	97
5.4. Schematische Synthese.....	98
5.5. Ergebnisse.....	99
5.5.1. Größenseparierte Silizium-Nanopartikel.....	99
5.5.2. Selektive Funktionalisierung.....	102
5.6. Zusammenfassung, Diskussion und Ausblick.....	106
6. Zusammenfassung	110
7. Experimenteller Teil	115
7.1. Allgemeine Arbeitstechniken zur Synthese der Metallkomplexe.....	115
7.2. Lösungsmittel.....	115
7.3. Ligandensynthese.....	115
7.3.1. N-Allyldiethanolamin (adea).....	115
7.3.2. N-Pentyldiethanolamin (pdea).....	116
7.3.3. N-Pentenyldiethanolamin (pedea).....	116
7.3.4. N-Allylphenylsulfid.....	117
7.3.5. N-Allyldiethylamin.....	117
7.4. Fe ₆ Ln ₂ -Systeme.....	118
7.4.1. [Fe ₆ Dy ₂ (μ ₃ -O) ₂ (medea) ₆ (NO ₃) ₂ (N ₃) _{4,3} (Cl) _{1,7} (H ₂ O) ₂]·3THF (1)	118
7.4.2. [Fe ₆ Y ₂ (μ ₃ -O) ₂ (medea) ₆ (NO ₃) ₂ (N ₃) ₂ (Cl) ₄ (H ₂ O) ₂]·4THF·2EtOH (2)	118
7.4.3. [Fe ₆ Gd ₂ (μ ₃ -O) ₂ (medea) ₆ (NO ₃) ₂ (N ₃) ₄ (Cl) ₂ (H ₂ O) ₂]·2THF (3)	119
7.4.4. [Fe ₆ Tb ₂ (μ ₃ -O) ₂ (medea) ₆ (NO ₃) ₂ (N ₃) _{2,8} (Cl) _{3,2} (H ₂ O) ₂]·2,5THF (4)	119
7.4.5. [Fe ₆ Ho ₂ (μ ₃ -O) ₂ (medea) ₆ (NO ₃) ₂ (N ₃) _{4,8} (Cl) _{1,2} (H ₂ O) ₂]·3THF (5)	119
7.4.6. [Fe ₆ Er ₂ (μ ₃ -O) ₂ (medea) ₆ (NO ₃) ₂ (N ₃) _{4,5} (Cl) _{1,5} (H ₂ O) ₂]·3THF (6)	120
7.4.7. [Fe ₆ Dy ₂ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₂ -OMe) ₂ (medea) ₆ (NO ₃) ₃ (N ₃) ₄ (MeOH) ₂]·4CH ₂ Cl ₂ (7)	120
7.5. Fe ₄ Ln ₃ -Systeme.....	121
7.5.1. [Fe ₄ Y ₃ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₄ (12hna) ₅ (MeOH)]·9 MeOH·4H ₂ O (9)	121
7.5.2. [Fe ₄ Gd ₃ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₄ (12hna) ₅ (MeOH)]·9MeOH·4H ₂ O (10)	121
7.5.3. [Fe ₄ Tb ₃ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₄ (12hna) ₅ (MeOH)]·9MeOH·4H ₂ O (11)	122
7.5.4. [Fe ₄ Dy ₃ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₄ (12hna) ₅ (MeOH)]·9MeOH·4H ₂ O (12)	122

7.5.5.	[Fe ₄ Er ₃ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₄ (12hna) ₅ (MeOH)]·9MeOH·3H ₂ O (13)	122
7.6.	Fe ₈ Ln ₄ -Systeme	123
7.6.1.	[Fe ₈ Er ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₄ (bdea) ₁₀ (phac) ₂ (N ₃) ₆]·4,5MeOH (14)	123
7.6.2.	[Fe ₈ Tm ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₄ (bdea) ₁₀ (phac) ₂ (N ₃) ₆]·4,5MeOH (15)	123
7.6.3.	[Fe ₈ Yb ₄ (μ ₃ -O) ₂ (μ ₂ -OH) ₄ (bdea) ₁₀ (phac) ₂ (N ₃) ₆]·4,5MeOH (16)	124
7.7.	Fe ₁₆ Dy ₁₀ -Systeme	124
7.7.1.	[Fe ₁₆ Dy ₁₀ (μ ₃ -OH) ₁₆ (medea) ₁₆ (sal) ₁₄ (OH ₂) ₁₀ (MeOH) ₃ (N ₃)]- N ₃ ·17H ₂ O·18MeOH (17)	124
7.7.2.	{[Fe ₈ Sm ₅ (μ ₃ -OH) ₈ (medea) ₈ (sal) ₇ (N ₃)(MeOH) _{2,5} (OH ₂) _{3,5}]- 7,5MeOH·8H ₂ O} _n (18)	124
7.7.3.	{[Fe ₈ Nd ₅ (μ ₃ -OH) ₈ (medea) ₈ (sal) ₇ (N ₃)(MeOH) _{2,5} (OH ₂) _{3,5}]- 7,5H ₂ O·8H ₂ O} _n (19)	125
7.7.4.	Fe ₁₆ Eu ₁₀ (20)	125
7.7.5.	Fe ₁₆ Gd ₁₀ (21)	125
7.7.6.	[Fe ₁₆ Tb ₁₀ (μ ₃ -OH) ₁₆ (medea) ₁₆ (sal) ₁₄ (OH ₂) ₁₀ (MeOH) ₃ (N ₃)]- N ₃ ·17H ₂ O·18MeOH (22)	126
7.7.7.	[Fe ₁₆ Er ₁₀ (μ ₃ -OH) ₁₆ (medea) ₁₆ (sal) ₁₄ (OH ₂) ₁₀ (MeOH) ₃ (N ₃)]- N ₃ ·17H ₂ O·18MeOH (23)	126
7.8.	Fe ₄ Ln ₂ -Systeme	126
7.8.1.	[Fe ₄ Dy ₂ (μ ₃ -O ₂)(bdea) ₄ (9ant) ₄ (NO ₃) ₂ (EtOH) ₂]·6THF (24a)	126
7.8.2.	[Fe ₄ Y ₂ (μ ₃ -O ₂)(nBuDEA) ₄ (9ant) ₄ (NO ₃) ₂ (EtOH) ₂]·7THF (25a)	127
7.8.3.	[Fe ₄ Gd ₂ (μ ₃ -O ₂)(nBuDEA) ₄ (9ant) ₄ (NO ₃) ₂ (EtOH) ₂] (26c)	127
7.9.	[Fe ₆ Dy ₃ (μ ₃ -OH) ₄ (bdea) ₆ (6Br2naph) ₄ (N ₃) ₆]Br·6THF (27)	127
7.10.	[Fe ₇ Dy ₃ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₇ (6Br2naph) ₄ (N ₃) ₆] (28)	128
7.11.	Fe ₆ Ln ₄ -Systeme	128
7.11.1.	[Fe ₆ Dy ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2THF (29)	128
7.11.2.	[Fe ₆ Dy ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (etdea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·8THF (30)	129
7.11.3.	[Fe ₆ Dy ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (bdea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·9THF (31)	129
7.11.4.	[Fe ₆ Dy ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (pdea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·5THF (32)	130
7.11.5.	[Fe ₆ Dy ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (adea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2MeOH·4THF (33)	130
7.11.6.	[Fe ₆ Dy ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (pedea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·8THF (34)	131
7.11.7.	[Fe ₆ Y ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·4THF (35)	131

7.11.8.	[Fe ₆ Eu ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2,5THF (36)	132
7.11.9.	[Fe ₆ Gd ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·3THF (37)	132
7.11.10.	[Fe ₆ Tb ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2THF (38)	132
7.11.11.	[Fe ₆ Ho ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2,5THF (39)	133
7.11.12.	[Fe ₆ Er ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2THF (40)	133
7.11.13.	[Fe ₆ Tm ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·5THF (41)	134
7.11.14.	[Fe ₆ Yb ₄ (μ ₄ -O) ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (medea) ₆ (2naph) ₈ (N ₃) ₄]·2,5THF (42)	134
7.12.	Fe ₈ Ln ₈ -Systeme	134
7.12.1.	[Fe ₈ Dy ₈ (medea) ₁₆ (2naph) _{8,5} (NO ₃) _{7,5}]·21THF (43)	134
7.12.2.	[Fe ₈ Y ₈ (medea) ₁₆ (2naph) _{8,5} (NO ₃) _{7,5}]·xTHF (44)	135
7.12.3.	[Fe ₈ Gd ₈ (medea) ₁₆ (2naph) _{8,5} (NO ₃) _{7,5}]·21THF (45)	135
7.12.4.	[Fe ₈ Er ₈ (medea) ₁₆ (2naph) _{8,5} (NO ₃) _{7,5}]·xTHF (46)	136
7.12.5.	[Fe ₈ Dy ₈ (medea) ₁₆ (1naph) ₈ (NO ₃) ₈]·10THF (47)	136
7.13.	Silizium-Nanopartikel	137
7.13.1.	Silizium-Nanopartikel ncSi:H	137
7.13.2.	Hydrosilylierung mit Allylphenylsulfid und Größenseparation	137
7.13.3.	Funktionalisierung mit Allyldiethanolamin und Allylphenylsulfid	138
7.13.4.	Funktionalisierung mit Allyldiethylamin und Triethylamin	139
8.	Charakterisierungsmethoden	140
8.1.	FT-IR-Spektroskopie.....	140
8.2.	Elementaranalysen	140
8.3.	Röntgenpulverdiffraktometrie	140
8.4.	SQUID-Messungen.....	140
8.5.	Röntgeneinkristallographie	141
8.6.	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR).....	142
8.7.	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM).....	142
8.8.	Photolumineszenzmessungen.....	143
9.	Kristallstrukturdaten	144
10.	Literaturverzeichnis	157

11. Anhang	162
11.1. Verzeichnis der nummerierten Verbindungen.....	162
11.2. Abkürzungsverzeichnis	163
11.3. Abbildungsverzeichnis	164
11.4. Tabellenverzeichnis	168
Danksagung	169
Lebenslauf	171