Table of Contents

1 Introduction 1

1.1 Molecular magnetism 1

1.2 Magnetic phenomena 2

1.3 Single molecule magnets (SMMs) 6

1.4 Mössbauer spectroscopy 11

1.5 Synthetic strategies 15

1.6 Crystallization techniques 16

1.7 Ligand selection 19

1.8 Thesis overview 21

2 Research Objectives 22

3 Results and Discussion 23

3.1 Syntheses and crystal structures of Fe^{III}-Ln^{III} coordination clusters with *N*-butyldiethanolamine (*n*bdeaH$_2$) 23

3.1.1 Synthetic strategies 23

3.1.2 Crystal structures of [Fe$_4$Ln$_2$(μ_3-OH)$_2$(*n*bdea)$_4$(C$_6$H$_5$COO)$_8$]·xMeCN·xH$_2$O (Ln = Dy (1), Tb (2), Ho (3), Y (4)), [Fe$_4$Ln$_2$(μ_3-OH)$_2$(*n*bdea)$_4$(C$_6$H$_5$COO)$_6$(N$_3$)$_2$]·xMeCN·xMeOH (Ln = Dy (5), Y (6)) and [Fe$_4$Ln$_2$(μ_3-OH)$_2$(*n*bdea)$_4$(*m*-NO$_2$C$_6$H$_4$COO)$_8$]·xMeCN (Ln = Dy (7), Y (8)) 26

3.1.3 Crystal structures of [Fe$_4$Gd$_4$(μ_3-OH)$_4$(*n*bdea)$_4$(*m*-NO$_2$C$_6$H$_4$COO)$_{12}$]·7MeCN (9) and [Fe$_4$Ln$_4$(μ_3-OH)$_4$(*n*bdea)$_4$(*m*-CH$_3$C$_6$H$_4$COO)$_{12}$]·xMeCN (Ln = Dy (10), Gd (11), Y (12)) 30

3.1.4 Crystal structures of [Fe$_4$Ln$_4$(μ_4-O)$_3$(*n*bdea)$_3$(C$_6$H$_5$COO)$_{12}$]·xMeCN·xH$_2$O (Ln = Dy (13), Gd (14), Y (15)) and [Fe$_4$Ln$_4$(μ_4-O)$_3$(*n*bdea)$_3$(*m*-CH$_3$C$_6$H$_4$COO)$_{12}$] (Ln = Dy (16), Gd (17), Y (18)) 34

3.1.5 Crystal structure of [Fe$_6$Dy$_3$(μ-OMe)$_6$(*n*bdea)$_6$(C$_6$H$_5$COO)$_9$]·MeOH (19) 37

3.2 Syntheses and crystal structures of Fe^{III}-Ln^{III} coordination clusters with methyldiethanolamine (mdeaH$_2$) 40

3.2.1 Synthetic strategies 40

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Table of Contents

3.2.2 Crystal structures of $[Fe_7Ln_4(\mu_4\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)(mdea)_6(C_6H_5COO)_{10}]\cdot xMeCN\cdot xH_2O$ (Ln = Dy (20), Gd (21), Y (22)), $[Fe_7Ln_4(\mu_4\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)(mdea)_6(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_{10}]\cdot xH_2O$ (Ln = Dy (23), Gd (24), Y (25)) and $[Fe_7Ln_4(\mu_4\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)(mdea)_6(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_{10}]\cdot xH_2O$ (Ln = Dy (29), Gd (30), Y (31)).....42

3.2.3 Crystal structures of $[Fe_4Ln_2(\mu_3\text{-}OH)_2(mdea)_4(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_8]\cdot xH_2O$ (Ln = Dy (26), Gd (27), Y (28)).....46

3.2.4 Crystal structures of $[Fe_6Ln_3(\mu_4\text{-}O)_3(\mu_3\text{-}O)(mdea)_5(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_9]\cdot xH_2O$ (Ln = Dy (32), Gd (33), Y (34)).....46

3.3 Syntheses and crystal structures of Fe^{III}-Ln^{III} coordination clusters with *N*-*tert*-butyldiethanolamine ($t$bdeaH$_2$).....49

3.3.1 Synthetic strategies.....49

3.3.2 Crystal structures of $[Fe_3Ln_7(\mu_3\text{-}OH)_{10}(t\text{bdea})_2(C_6H_5COO)_{16}(MeOH)_2]\cdot xH_2O$ (Ln = Dy (35), Y (36)).....50

3.3.3 Crystal structure of $[Fe_4Dy_4(\mu_4\text{-}O)_3(t\text{bdea})_3(C_6H_5COO)_{12}]$ (37).....54

3.4 Syntheses and crystal structures of Fe^{III}-Ln^{III} coordination clusters with *N*,*N*,*N'*,*N'*-tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (edteH$_4$).....54

3.4.1 Synthetic strategies.....55

3.4.2 Crystal structures of $[Fe_4Dy_2(\mu_4\text{-}O)_2(Hedte)_2(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_{4.6}(NO_3)_{3.6}]$ (38), $[Fe_4Y_2(\mu_4\text{-}O)_2(Hedte)_2(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_4(NO_3)_4]$ (39) and $[Fe_4Ln_2(\mu_4\text{-}O)_2(Hedte)_2(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_4(NO_3)_4]$ (Ln = Dy (40), Y (41)).....55

3.5 Magnetic properties.....58

3.5.1 Magnetic properties of compounds 1-8.....58

3.5.1.1 Magnetic properties of compounds 1-4.....58

3.5.1.2 DC magnetic susceptibility studies of compounds 5-8.....62

3.5.1.3 AC magnetic susceptibility studies of compound 5 and 7.....64

3.5.2 Magnetic properties of compounds 10-12.....68

3.5.3 Magnetic properties of compounds 13-18.....71

3.5.4 Magnetic properties of compound 29 and 30.....76

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Table of Contents

3.5.5 Magnetic properties of compound 35 79

3.5.6 Magnetic properties of compound 38 and 40 80

3.6 Mössbauer studies 83

3.6.1 Mössbauer spectra for compound 1 83

3.6.2 Mössbauer spectra for compound 7 and 8 84

3.6.3 Mössbauer spectra for compound 10 and 11 85

3.6.5 Mössbauer spectra for compound 15 and 18 89

3.6.6 Mössbauer spectra for compound 38 and 40 91

4 Conclusion 95

5 Zusammenfassung 101

6 Experimental Section 103

6.1 General procedures 103

6.2 Syntheses of the starting materials 103

6.2.1 Syntheses of $Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 103

6.2.2 Synthesis of $[Fe_3O(C_6H_5COO)_6(H_2O)_3] \cdot (C_6H_5COO)$ 103

6.2.3 Synthesis of $[Fe_3O(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_6(H_2O)(C_2H_5OH)_2](NO_3) \cdot 2H_2O$ 104

6.2.4 Synthesis of $[Fe_3O(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_6(H_2O)_3] \cdot (m\text{-}NO_2C_6H_4COO)$ 104

6.3 Syntheses of the described compounds 104

6.3.1 Syntheses of $[Fe_4Ln_2(\mu_3\text{-}OH)_2(n\text{bdea})_4(C_6H_5COO)_8] \cdot x\text{MeCN} \cdot xH_2O$ (1-4) 104

6.3.2 Syntheses of $[Fe_4Ln_2(\mu_3\text{-}OH)_2(n\text{bdea})_4(C_6H_5COO)_6(N_3)_2] \cdot x\text{MeCN} \cdot x\text{MeOH}$ (5-6) 106

6.3.3 Syntheses of $[Fe_4Ln_2(\mu_3\text{-}OH)_2(n\text{bdea})_4(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_8] \cdot x\text{MeCN}$ (7-8) 106

6.3.4 Synthesis of $[Fe_4Gd_4(\mu_3\text{-}OH)_4(n\text{bdea})_4(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_{12}] \cdot 7\text{MeCN}$ (9) 107

6.3.5 Syntheses of $[Fe_4Ln_4(\mu_3\text{-}OH)_4(n\text{bdea})_4(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_{12}] \cdot x\text{MeCN}$ (10-12) 108

6.3.6 Syntheses of $[Fe_4Ln_4(\mu_4\text{-}O)_3(n\text{bdea})_3(C_6H_5COO)_{12}] \cdot x\text{MeCN} \cdot xH_2O$ (13-15) 109

6.3.7 Syntheses of $[Fe_4Ln_4(\mu_4\text{-}O)_3(n\text{bdea})_3(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_{12}]$ (16-18) 110

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.

Table of Contents

6.3.8 Synthesis of $[Fe_6Dy_3(\mu\text{-}OMe)_6(n\text{bdea})_6(C_6H_5COO)_9]\cdot MeOH$ (19)..... 111

6.3.9 Syntheses of $[Fe_7Ln_4(\mu_4\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)(mdea)_6(C_6H_5COO)_{10}]\cdot xMeCN\cdot xH_2O$ (20-22)..... 111

6.3.10 Syntheses of $[Fe_7Ln_4(\mu_4\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)(mdea)_6(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_{10}]\cdot xH_2O$ (23-25)..... 112

6.3.11 Syntheses of $[Fe_4Ln_2(\mu_3\text{-}OH)_2(mdea)_4(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_8]\cdot xH_2O$ (26-28)..... 113

6.3.12 Syntheses of $[Fe_7Ln_4(\mu_4\text{-}O)_4(\mu_3\text{-}OH)_2(\mu_2\text{-}OH)(mdea)_6(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_{10}]\cdot xH_2O$ (29-31)..... 114

6.3.13 Syntheses of $[Fe_6Ln_3(\mu_4\text{-}O)_3(\mu_3\text{-}O)(mdea)_5(m\text{-}NO_2C_6H_4COO)_9]\cdot xH_2O$ (32-34)..... 115

6.3.14 Syntheses of $[Fe_3Ln_7(\mu_3\text{-}OH)_{10}(t\text{bdea})_2(C_6H_5COO)_{16}(MeOH)_2]\cdot xH_2O$ (35-36)..... 116

6.3.15 Synthesis of $[Fe_4Dy_4(\mu_4\text{-}O)_3(t\text{bdea})_3(C_6H_5COO)_{12}]\cdot 3MeCN$ (37)..... 117

6.3.16 Syntheses of $[Fe_4Dy_2(\mu_4\text{-}O)_2(Hedte)_2(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_{4.6}(NO_3)_{3.6}]$ (38) and $[Fe_4Y_2(\mu_4\text{-}O)_2(Hedte)_2(m\text{-}CH_3C_6H_4COO)_4(NO_3)_4]$ (39)..... 118

6.3.17 Syntheses of $[Fe_4Ln_2(\mu_4\text{-}O)_2(Hedte)_2(O_2CC_6H_4NO_2)_4(NO_3)_4]\cdot xMeCN$ (40-41)..... 119

6.4 Characterization techniques..... 119

6.4.1 Elemental analyses..... 119

6.4.2 Infrared (IR) spectroscopy..... 120

6.4.3 X-ray crystallography..... 120

6.4.4 X-ray powder diffraction..... 121

6.4.5 Magnetic measurements..... 121

6.4.6 Mössbauer spectroscopy..... 122

7 Crystallographic Data..... 123

8 Appendix..... 136

9 Bibliography..... 141

10 Acknowledgements..... 149

11 Curriculum Vitae..... 151

Dieses Werk ist copyrightgeschützt und darf in keiner Form vervielfältigt werden noch an Dritte weitergegeben werden.
Es gilt nur für den persönlichen Gebrauch.