



Inhaltsverzeichnis

V	Anmerkung	
VI	Abkürzungsverzeichnis	
VII	Kurzzusammenfassung	
1	Einleitung	1
2	Theoretischer Hintergrund	3
2.1	Magnetische Eigenschaften	3
2.1.1	Diamagnetische Stoffe.....	3
2.1.2	Paramagnetische Stoffe.....	3
2.2	Kollektiver Magnetismus.....	5
2.2.1	Ferromagnetismus	5
2.2.2	Antiferromagnetismus	6
2.2.3	Ferrimagnetismus	6
2.2.4	Pauli-Paramagnetismus.....	7
2.3	Single Molecule Magnets (SMMs).....	8
2.4	Van-Vleck-Gleichung.....	12
3	Aufgabenstellung	14
4	Eingesetzte organische Ligandensysteme	15
4.1	N-substituierte Diethanolamin-Liganden.....	15
4.2	Heterocyclen	18
4.3	Weitere verwendete Liganden (Co-Liganden)	19
5	Synthesestrategien	20
5.1	Startmaterialien	20
5.1.1	$[\text{Ni}_9(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{piv})_{12}(\text{pivH})_2(\text{MeCN})] \cdot 1.4(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 0.4(\text{MeCN})$ (1)	21
5.1.2	$[\text{Ni}_4(\text{piv}_3)_3(\mu_4\text{-OH})_2(\text{EtOH})_6] \cdot 2(\text{EtOH})$ (2)	22
6	Nickel-Systeme	23
6.1	Ni_4 -Systeme.....	23
6.1.1	$[\text{Ni}_4(\text{hep})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3)	23
6.1.2	Magnetische Messungen $[\text{Ni}_4(\text{hep})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3).....	25
6.1.3	$[\text{Ni}_4(\text{tdeH})_2(\text{piv})_6] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (4)	26



6.1.4	Magnetische Messungen $[\text{Ni}_4(\text{tdeH})_2(\text{piv})_6] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (4)	28
6.1.5	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (5)	29
6.1.6	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{Hpiv})$ (6)	31
6.2	Ni_6 -Systeme	33
6.2.1	$[\text{Ni}_6(\text{hep})(\text{hepH})(\text{piv})_7(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-OH})_2]$ (7)	33
6.2.2	$[\text{Ni}_6(\text{bdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_3(\mu_3\text{-OH})_2]$ (8)	35
6.3	Ni_7 -Systeme	37
6.3.1	$[\text{Ni}_7(2\text{-hem})_3(\text{piv})_8(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (9)	37
6.3.2	Magnetische Daten von $[\text{Ni}_7(2\text{-hem})_3(\text{piv})_8(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (9)	39
6.4	Ni_8 -Systeme	40
6.4.1	$[\text{Ni}_8(\text{prdea})_2(\text{piv})_{10}(\mu_5\text{-OH})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2]$ (10)	40
6.4.2	$[\text{Ni}_8(\text{piv})_9(\text{edeaH})_3(\text{etdea})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{Aceton})$ (11)	42
6.5	Ni_9 -Systeme	44
6.5.1	$[\text{Ni}_9(\text{pyr})_7(\text{piv})_8(\mu_3\text{-O})_6(\text{CO}_3)_2] \cdot (\text{MeCN})$ (12)	44
6.5.2	Magnetische Messungen von $[\text{Ni}_9(\text{pyr})_7(\text{piv})_8(\mu_3\text{-O})_6(\text{CO}_3)_2] \cdot (\text{MeCN})$	47
6.5.3	$[\text{Ni}_9(\text{edea})_2(\text{CO}_3)_2(\text{piv})_8(\text{pyr})_4]$ (13)	48
7	Dinukleare Nickelverbindungen	51
7.1	„echte“ paddle wheels	52
7.1.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(3\text{-ap})_2]$ (14)	52
7.1.2	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{pip})_2]$ (15)	53
7.2	Wasserverbrückte paddle wheels Typ 1	54
7.2.1	$[\text{Ni}_2(\text{ibu})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (16)	54
7.2.2	$[\text{Ni}_2(\text{morph})_2(\text{piv})_4(\text{H}_2\text{O})] \cdot 0.5(\text{H}_2\text{O})$ (17)	55
7.3	Wasserverbrückte paddle wheels Typ 2	56
7.3.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{bdeaH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (18)	56
7.3.2	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{mdeaH}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]$ (19)	57
7.4	Wasserverbrückte paddle wheels Typ 3	58
7.4.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (20)	58
7.4.2	Magnetische Messungen $[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (20)	59
7.5	Ausgewählte Bindungslängen der Nickel-Dimere (14) bis (20)	60
8	Folgereaktionen als Beispiele für Modellsysteme	61
8.1	Thermisch induzierte Reaktionen	61
8.2	Verwendung als Precursor von Ni(II) 4f- Koordinationsverbindungen	63



8.2.1	Synthese von $[\text{Ni}_4\text{Dy}(\text{morph})_2(\text{N}_3)(\text{piv})_6(\text{tert-bdea})_2] \cdot 2\text{MeCN}$ (21).....	64
8.2.2	Magnetische Messungen der Verbindungen (21) und (22)	67
8.3	Verwendung als Katalysator in der organischen Synthese.....	70
8.3.1	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{pip})_2]$ -katalysierte Synthese von 2-Phenylpyridin	71
8.4	Nickel Dimere in der Natur	73
8.4.1	Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid.....	75
8.4.2	$[\text{Ni}_9(\text{piv})_8(\text{Hpip})_6(\text{CO}_3)_2(\mu_3\text{-OH})_6(\text{MeCN})_2] \cdot 2.5\text{MeCN} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (23).....	76
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	79
10	Experimenteller Teil.....	82
10.1	Lösungsmittel	82
10.2	Ligandensynthesen	82
10.2.1	Propyldiethanolamin (prdeaH ₂)	82
10.2.2	Pentyldiethanolamin (pdeaH ₂)	83
10.3	Synthese der Startmaterialien	83
10.3.1	$[\text{Ni}_9(\mu_4\text{-OH})_3(\mu_3\text{-OH})_3(\text{piv})_{12}(\text{Hpiv})_2(\text{MeCN})] \cdot 1.4(\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot 0.4(\text{MeCN})$	83
10.3.2	$[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-OH})_2(\text{piv})_6(\text{EtOH})_6] \cdot 2\text{EtOH}$ (2)	83
10.3.3	Synthese von Dysprosiumnitratsexahydrat.....	84
10.3.4	Synthesevorschrift zu Kumada-Kupplung (Kapitel 8.3).....	84
10.4	Nickelsysteme	84
10.4.1	$[\text{Ni}_4(\text{hep})_4(\text{piv})_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3)	85
10.4.2	$[\text{Ni}_4(\text{tdeH})_2(\text{piv})_6] \cdot 0.5\text{MeCN}$ (4)	85
10.4.3	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$ (5)	86
10.4.4	$[\text{Ni}_4(\text{prdeaH})_3(\text{piv})_5(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{H}_2\text{O}) \cdot 1.5(\text{Hpiv})$ (6)	86
10.4.5	$[\text{Ni}_6(\text{hep})(\text{hepH})(\text{piv})_7(\mu_3\text{-OH})_2(\mu_4\text{-OH})_2]$ (7)	87
10.4.6	$[\text{Ni}_6(\text{bdeaH})_3(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_3(\mu_3\text{-OH})_2]$ (8).....	88
10.4.7	$[\text{Ni}_7(2\text{-hem})_3(\text{piv})_8(\mu_3\text{-OH})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})]$ (9).....	88
10.4.8	$[\text{Ni}_8(\text{prdea})_2(\text{piv})_{10}(\mu_5\text{-OH})_4(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{MeCN})_2]$ (10).....	89
10.4.9	$[\text{Ni}_8(\text{piv})_9(\text{edeaH})_3(\text{edea})(\mu_4\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3(\text{Aceton})$ (11)	89
10.4.10	$[\text{Ni}_9(\text{pyr})_7(\text{piv})_8(\mu_3\text{-O})_6(\text{CO}_3)_2] \cdot (\text{MeCN})$ (12)	90
10.4.11	$[\text{Ni}_9(\text{edea})_2(\text{CO}_3)_2(\text{piv})_8(\text{pyr})_4]$ (13).....	90
10.4.12	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(3\text{-ap})_2]$ (14).....	91
10.4.13	$[\text{Ni}_2(\text{piv})_4(\text{pip})_2]$ (15).....	91
10.4.14	$[\text{Ni}_2(\text{ibu})_4(\text{lut})_4(\text{H}_2\text{O})]$ (16).....	92



10.4.15	[Ni ₂ (morph) ₂ (piv) ₄ (H ₂ O)]·0.5(H ₂ O) (17)	92
10.4.16	[Ni ₂ (piv) ₄ (bdeaH ₂) ₂ (H ₂ O)] (18)	93
10.4.17	[Ni ₂ (piv) ₄ (mdeaH ₂) ₂ (H ₂ O)] (19)	93
10.4.18	[Ni ₂ (piv) ₄ (3,5lut) ₄ (H ₂ O)] (20)	94
10.4.19	[Ni ₄ Dy(morph) ₂ (N ₃)(piv) ₆ (<i>tert</i> -bdea) ₂]·2MeCN (21)	95
10.4.20	[Ni ₄ Dy(N) ₃ (piv) ₆ (<i>tert</i> -budea) ₂ (morph)(H ₂ O)]·(MeCN) (22)	95
10.4.21	[Ni ₉ (piv) ₈ (Hpip) ₆ (CO ₃) ₂ (μ ₃ -OH) ₆ (MeCN) ₂]·2,5MeCN·0,5 H ₂ O (23)	96
11	Charakterisierungsmethoden	97
11.1	FT-IR Spektroskopie	97
11.2	Elementaranalysen	97
11.3	Squid – Magnetometer	97
11.4	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	98
11.5	Röntgenpulverdiffraktometrie	98
11.6	Röntgeneinkristallographie	98
12	Kristallographische Daten	100
13	Literaturverzeichnis	112
14	-Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	116
15	Übersichtstabelle mit allen wichtigen magnetischen Daten	117
16	Abbildungsverzeichnis	118
17	Tabellenverzeichnis	120
	Danksagung	121
	Lebenslauf	123