

Halogensubstituierte Schiff'sche Basen für eisenbasierte polynukleare Koordinationsverbindungen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Lars Heyer

2017

Referent: Prof. Dr. techn. et rer. nat. habil. Franz Renz

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Ralf F. Sindelar

Tag der Promotion: 21.12.2016

Kurzzusammenfassung

Unter bestimmten Bedingungen kann ein externer Stimulus auf spezielle Koordinationsverbindungen eine Veränderung ihrer elektronischen Struktur hervorrufen. Dieses als *Spin-Crossover* bezeichnete Verhalten verspricht vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der Sensorik, für Datenspeichereinheiten oder auch in der Medizin. Dabei sind sowohl ein abruptes Spinübergangsverhalten als auch ein graduelles unter stetem Stimulus von Interesse.

Verbindungen, die ein solches Verhalten zeigen, enthalten nicht selten Eisen(III) bzw. Eisen(II). In dieser Arbeit werden Eisen(III)-haltige Verbindungen auf Basis von pentadentaten Schiff'schen Basen synthetisiert und charakterisiert. Die sechste Koordinationsstelle wird dabei systematisch mit variierenden Pseudohalogeniden zur oktaedrischen Ligandensphäre vervollständigt werden. Neben der Bestimmung der Strukturen aus Untersuchungen an Einkristallen werden temperaturabhängige spektroskopische Methoden dazu beitragen, die zum Teil veränderbaren Eigenschaften der Moleküle aufzudecken.

Die Erkenntnisse der Charakterisierung dieser mononuklearen Einheiten werden im zweiten Teil dieser Dissertationsschrift dazu verwendet werden, die Struktur bzw. die Zusammensetzung von polynuklearen Verbindungen zu bestimmen. Dazu werden die Monomere zum einen über ein dendritisches aliphatisches Grundgerüst zu trinuklearen Einheiten verknüpft. Zum anderen werden die mononuklearen Komplexe mit aromatischen Verbrückungen zwischen den Zentren zu einem Polymer verbunden. So sollen Unterschiede in den intra- wie auch intermolekularen Wechselwirkungen herausgearbeitet werden.

Die Untersuchung von Molekülen als Vertreter nulldimensionaler Verbindungen spintragender Zentren wird mit Polymerketten als Vertreter eindimensionaler Verbindungen um eine Dimension erweitert. Zur Vervollständigung werden im letzten Teil dieser Dissertationsschrift Bodenproben von der Impaktstelle des Meteoriten, der 2013 in der Nähe von Chelyabinsk eingeschlagen war, als Vertreter dreidimensionaler spintragender Verbindungen untersucht. Insbesondere dafür wird die Mößbauerspektroskopie einen großen Teil beitragen, um die kooperativen Eigenschaften der Verbindungen aufzudecken.

Schlagworte: Mößbauerspektroskopie; Eisen(III)-Koordinationsverbindungen; Schiff'sche Basen; Einkristalle

Abstract

Under certain conditions, an external stimulus to specific coordination compounds can cause a transition in their electronic states. This so-called spin-crossover phenomenon promises a vast range of applications in the fields of sensor technology, data storage, and even in medicine. Here, both an abrupt as well as a gradual spin transition may be of particular interest.

Compounds that exhibit such behavior are based not infrequently on iron(III) and iron(II), respectively. In this work, iron(III)-containing compounds coordinated by pentadentate Schiff bases are synthesised and characterised. The sixth coordination site will be occupied systematically with varying pseudohalide monodentate ligands to complete the octahedral coordination sphere. In addition to single crystal structure analysis, temperature dependent spectroscopy will contribute to reveal the potentially variable properties of the molecules.

The findings of the characterisation of these mononuclear units will assist in the second part of this thesis to determine the structure and the composition of polynuclear compounds. For this purpose, the monomers are linked to trinuclear units via a dendritic aliphatic backbone. On the other hand, the mononuclear complexes will be linked to polymeric chains via aromatic rings serving as bridges between the metal centers. Thus, differences in inter- as well as intramolecular interactions will be investigated.

The investigation of molecules representing zero-dimensional spin-containing compounds will be expanded to polymer chains as one-dimensional representatives. In the last part, soil samples from the impact site of the chelyabinsk meteorite, 2013, will complete the dimensions as representatives of three-dimensional spin-containing compounds. Especially for this part, Mössbauer spectroscopy will be used to investigate the cooperative effects of the compounds.

Keywords: Mössbauer Spectroscopy; Iron(III) Coordination Compounds; Schiff Base; Single Crystal Analysis

Danksagung

Mein herzlichster Dank gebührt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Franz Renz, für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis sowie die vielfältige Gestaltungsmöglichkeit dieser Arbeit.

Außerdem möchte ich Herrn Prof. Dr. Ralf Sindelar für die Übernahme des Korreferats danken. Daneben bot er mir auch die Möglichkeit der Durchführung verschiedenster Messexperimente, die zum wesentlichen Bestandteil dieser Arbeit geworden sind. In diesem Zusammenhang möchte ich Herrn Dietrich Müller für seine Hilfestellung nicht unerwähnt lassen. Daneben danke ich natürlich auch Herrn Prof. Dr. Harald Behrens für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Außerdem danke ich dem Institut für Organische Chemie (OCI), im Speziellen dem Arbeitskreis Dräger für die ESI-MS-Messungen und dem Arbeitskreis Fohrer für NMR- sowie CHN-Analysen. Den Mitgliedern des Arbeitskreises Butenschön sowie des ehemaligen Arbeitskreises Boysen danke ich für den regen interinstitutionellen Diskussionskontakt.

Dem Institut für Radioökologie und Strahlenschutz (IRS) danke ich für die Zusammenarbeit rund um die Analyse der Bodenproben, die von der Fundstelle des Chelyabinsk-Meteoriten stammen. Im Speziellen gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Georg Steinhauser genau so wie Herrn Prof. Dr. Christian Köberl vom Naturhistorischen Museum Wien für die Überlassung der Proben an das IRS.

Danken möchte ich auch meinen lieben zum Teil ehemaligen Kollegen Bastian Dreyer, Kirsten Eiben, Dagmar Grüne, Dr. Patrick Homenya, Moritz Jahns, Stephen Klimke, Dr. Christoph Krüger, Emi Lagerspets, Matthias Menze, Torben Meyer, Annika Preiss, Daniel Unruh sowie Dagmar Wengerowsky, die neben angeregten Dialogen an der langen Tafel auch für die nötige Diskussionsbereitschaft neben dem universitären Alltag gesorgt haben. Dazu gehört genauso die neu geweckte sportliche Begeisterung für das betriebliche wöchentliche Fußballtraining.

Im Institut für Anorganische Chemie möchte ich außerdem Herrn Dr. Michael Wiebcke sowie Fabian Kempf für die Unterstützung bei der Bestimmung der Einkristallstrukturen danken. Daneben danke ich auch dem ehemaligen Arbeitskreis Binnewies, im Speziellen Marc Krey, Dr. Björn Licht, Edgar Milke, Claudia Schulze sowie Petra Zoch. Auch möchte ich die Mitarbeiter der Werkstatt für ihre wertvollen Arbeiten bezüglich der individuellen Konstruktionen für die Mößbauerspektrometer nicht unerwähnt lassen.

Ich danke auch den Studierenden Jan Hoffmann, Mayana Meyer, Tim Heidrich und Björn Schremmer, die ich während ihrer Abschlussarbeiten betreuen konnte.

Natürlich danke ich auch meiner Frau Desirée sowie meiner Familie für ihr Verständnis und die langanhaltende Unterstützung und Motivation.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Theoretischer Teil.....	7
2.1. Komplexbildung.....	7
2.2. Mößbauerspektroskopie.....	8
2.2.1. Parameter eines Mößbauerspektrums.....	11
3. Synthesevorschriften.....	13
3.1. Mononukleare Komplexe mit Pentadentatliganden.....	14
3.1.1. $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	14
3.1.2. $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{Cl}]$	15
3.1.3. Substitution des Monodentaten zur Bildung der Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(2,2\text{-X}^5)\text{A}]$	16
3.1.4. $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	18
3.1.5. $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{Cl}]$	19
3.1.6. Substitution des Monodentaten zur Bildung der Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(3,3\text{-X}^5)\text{A}]$	20
3.1.7. $[\text{Fe}(2,3\text{-ClCl}^5)\text{N}_3]$	22
3.2. Dendritische Systeme.....	23
3.2.1. $[\text{Fe}(2,2,2\text{-X}^6)]$ als Vertreter der G^0 -Komplexe.....	23
3.2.2. Generationsaufbau.....	24
3.2.3. Nitrilreduktion.....	25
3.2.4. $[\text{Fe}(\text{X}^1\text{Dendr})\text{Cl}]$ als Vertreter der G^1 -Komplexe.....	26
3.2.5. Substitution des Monodentaten zur Bildung der dendritischen Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(\text{Br}^1\text{Dendr})\text{A}]$	27
3.3. Polymere Systeme des Typs $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{A}]$	28
3.3.1. 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyd.....	28
3.3.2. Koordinationspolymer $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{Cl}]$	29
3.3.3. Koordinationspolymere $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{A}]$	30
4. Null- und eindimensionale Koordinationsverbindungen auf Basis von Schiff'schen Basen	31
4.1. Verbindungsübersicht und Nomenklatur.....	31
4.2. Verwendete Geräte.....	34
4.3. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an Einkristallen.....	35
4.4. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an pulverförmigen Proben.....	46
4.5. Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie.....	48
4.6. Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie.....	60

4.7.	Ergebnisse der Thermogravimetrie und Elementaranalysen	68
4.8.	Diskussion der Ergebnisse.....	70
5.	Dreidimensionale Koordinationsverbindungen – Untersuchungen am Chelyabinsk-Meteoriten	73
6.	Zusammenfassung und Ausblick	78
7.	Anhang	82
7.1.	Inhaltsübersicht.....	82
7.2.	Verzeichnisse.....	86
7.3.	Zusätzliche Spektren und Analysenergebnisse	99
7.4.	Daten zur Röntgendiffraktometrie.....	122
8.	Lebenslauf	8-i

1. Einleitung

Die Familie der Übergangsmetallverbindungen ist so groß wie vielfältig. Aufgrund des Aufbaus der Materie und ihrer damit resultierenden Eigenschaften nehmen die Elemente der Übergangsmetalle eine besondere Stellung im Periodensystem ein. Allein die erste Periode der Übergangsmetalle, die Gruppe der 3d-Elemente, zeigt mit unterschiedlichsten Bindungspartnern unterschiedlichstes Verhalten. Die Verbindungen zeichnen sich nicht nur durch ihren Farbenreichtum, sondern auch durch eine Vielzahl weiterer Eigenschaften aus. So wird im späteren Verlauf dieser Dissertationsschrift gezeigt (siehe Kapitel 2.1), dass es für die fortschreitende Besetzung der d-Orbitale nicht nur eine Möglichkeit geben kann. Außerdem kann es möglich sein, mittels eines externen Stimulus gezielt einen Übergang zwischen den Elektronenkonfigurationen herbeizuführen. Dies haben L. Cambi und L. Szegő in den 1930er Jahren mit der Entdeckung der temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften an Tris-(*N,N*-dialkyldithiocarbamato)-Eisen(III) festgestellt.^[1-3] Sie konnten mit einer Änderung der Temperatur einen Wechsel im bistabilen Verhalten dieser Verbindung induzieren. Damit ging aufgrund der Veränderung der Anzahl ungepaarter Elektronen ein Wechsel der magnetischen Eigenschaften einher. Nachdem zunächst viele Verbindungen ähnlichen Aufbaus mit Chalkogen-Donoratomen folgten, wurden Stickstoffatome in die Koordinationssphäre^[4,5] eingebaut und so in den 1980er Jahren die neue Klasse an Verbindungen, die auf Schiff'schen Basen basieren, entwickelt. Es wurden bis heute und vor allem innerhalb der letzten Dekade eine Vielzahl an sogenannten *Spin-Crossover*-Verbindungen (SCO-Verbindungen) aus dieser Gruppe an Verbindungen hervorgebracht.^[6-20]

Den Komplexverbindungen der Schiff'schen Basen ist gemein, dass sie eine N_4O_2 -Koordinationssphäre besitzen und damit einhergehend langsamere Austauschraten zwischen dem *high-spin*- (HS-) und *low-spin*- (LS-) Zustand.^[9] Ist die Spinaustauschrate kleiner als die reziproke mittlere Lebensdauer des angeregten Kernzustandes τ , so können mit der Mößbauerspektroskopie unter anderem Rückschlüsse auf die Elektronenkonfiguration gezogen werden. Rudolf L. Mößbauer beschrieb 1958 in seiner Dissertation die rückstoßfreie Kernresonanzfluoreszenz in ^{191}Ir -Kernen durch Bestrahlung mit Wellenlängen des elektromagnetischen Spektrums im Bereich der harten Röntgenstrahlen, auch γ -Strahlung genannt.^[21-23] Bereits drei Jahre später, 1961, wurde er dafür mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[24] Benötigt wird für diese Messmethode ein Atomkern, der unter Emission eines γ -Quants vom angeregten in den Grundzustand relaxiert, wie dies beispielsweise bei dem radioaktiven Zerfall von $^{57}\text{Co} \xrightarrow{\text{EC}} ^{57}\text{Fe}$ der Fall ist. Daneben kann die benötigte Energie auch durch einen Synchrotron bereitgestellt werden. In jedem Fall sollte darauf geachtet werden, dass der angeregte Zustand einen Kernspin I nicht größer als $3/2$ besitzt, da bei größeren Kernspins die Anzahl der zu erwartenden Übergänge steigt und damit die Gestalt des Mößbauerspektrums äußerst kompliziert wird. Im ^{57}Fe besitzt der Grundzustand mit der Anzahl der Protonen, $Z = 26$, und der Anzahl an Neutronen, $N = 31$, einen Kernspin $I = 1/2$ und der erste angeregte Zustand einen von $I = 3/2$. Daneben muss der angeregte Zustand auch eine

vergleichsweise hohe mittlere Lebensdauer τ und einen vergleichsweise kleinen Konversionskoeffizienten α_k aufweisen. Dieser gibt mit $\alpha_k = \alpha_k(e^-)/\alpha_k(\gamma)$ an, ob Auger- bzw. Konversionselektronen oder γ -Quanten beim Relaxationsprozess emittiert werden. ^{57}Fe hat mit $\alpha_k = 8,5$ einen vergleichsweise kleinen Wert und damit eine hohe Wahrscheinlichkeit einer Emission von γ -Quanten.^[25,26] Kapitel 2.2 gibt weiterführende Auskunft über diese Analysemerkmale.

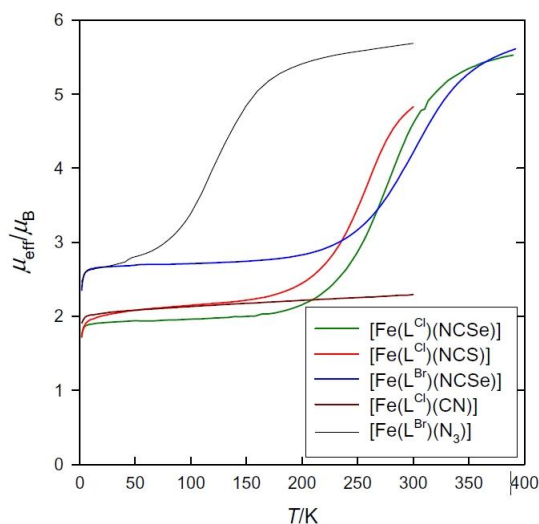


Abbildung 1: Beispiele für Spinübergangskurven entnommen aus Literatur^[16]. Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment gegen die Temperatur der $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{X}})\text{A}]$ -Verbindungen².

Daneben kann der Spinzustand sowie der Spinübergang auch von einer Vielzahl weiterer Methoden eingehend nachgewiesen bzw. messtechnisch ausgenutzt werden. Mit der Elektronenkonfiguration ändert sich durch den externen Stimulus vor allem das magnetische Verhalten, also die Anzahl ungepaarter Elektronen. Diese kleinsten Änderungen im magnetischen Verhalten können beispielsweise durch magnetische Messungen mittels eines SQUID-Magnetometers¹ detektiert werden. Die Ergebnisse werden üblicherweise in Werten der magnetischen Suszeptibilität χ_m bzw. des effektiven magnetischen Momentes μ_{eff} dargestellt. Durch geeignetes Auftragen des Stimulus gegen das magnetische Verhalten kann so die Bistabilität und der Wechsel vom LS- in den HS-Zustand illustriert und anhand der Kurve abgelesen werden. In Abbildung 1 ist das effektive magnetische Moment beispielhaft für die Komplexfamilie der $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{X}})\text{A}]$ -Verbindungen² gegen die Temperatur aufgetragen, entnommen

¹ Ein SQUID (= *Super Conducting Quantum Interference Device*) ist ein Gerät zur äußerst präzisen Detektion kleiner Magnetfeldänderungen in einem weiten Temperaturbereich. Da ein zentraler Bestandteil der supraleitende Ring mit einem oder zwei Josephson-Kontakten ist, wird für die meisten Geräte eine Flüssiggaskühlung benötigt. Üblicherweise wird dabei He(I) verwendet, um auch die Probe in einem möglichst großen Temperaturbereich zu untersuchen.

² mit $\text{L}^{\text{X}} = \text{N,N}'\text{-bis}(5'\text{-Halidosalicylyden})\text{-1,6-Aminopropyl-4-azahexan}$, mit $\text{X} = \text{Bromo-}, \text{Chloro-},$ und mit $\text{A} = \text{Pseudohalogenide } \text{N}_3^-, \text{NCS}^-, \text{NCSe}^-, \text{CN}^-$. Diese Nomenklatur aus der Literatur^[16] wird für die weitere Dissertationsschrift nicht übernommen. Siehe dazu Kapitel 4.1.

aus der Literatur ^[16]. Es ist dabei deutlich die Abhängigkeit des effektiven magnetischen Moments von der Anzahl der ungepaarten Elektronen zu sehen.

Die Anzahl der gepaarten und ungepaarten Elektronen ergibt sich dabei aus der bei SCO-Verbindungen meist oktaedrischen Ligandensphäre, die in Wechselwirkung mit den d-Orbitalen zu einer Aufspaltung in die t_{2g} - und e_g -Orbitale führt. In Abbildung 2 wird verdeutlicht, dass die Struktur von HS- und LS-Zustand voneinander verschieden sind. Unter anderem findet eine Bindungslängenänderung beim Übergang vom LS- zum HS-Zustand aufgrund der Besetzung der e_g -Orbitale statt, da diese antibindenden Charakter haben. Einerseits wird dadurch die Metall-Ligand-Bindung geschwächt, andererseits können die Bindungen innerhalb des Liganden dadurch gestärkt werden. Üblicherweise liegen die Anregungsenergien von d-Elektronen im nahen ultraviolett- (UV-) bis sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die intensiveren MLCT-Banden (*Metal-to-Ligand-Charge-Transfer*) und auch die zum Teil verbotenen d-d-Übergänge können mittels optischer Spektroskopie detektiert werden. So geht bei den in der Literatur ^[12,15-17] erwähnten Eisen(III)-Verbindungen ein induzierter SCO mit einem Farbwechsel von dunkelrot/schwarz zu grün einher.

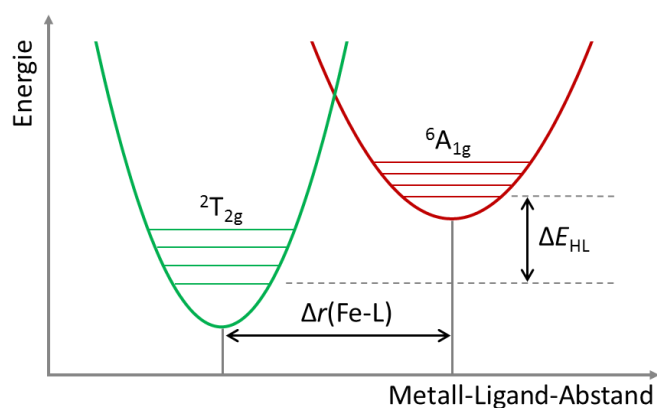


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des LS- und HS-Zustandes einer Eisen(III)-Verbindung (d^5 -Konfiguration), angelehnt an die Literatur ^[27-29].

Die Bindungslängenänderung wirkt sich auch auf die Bindungsstärke und damit auf die Schwingungen innerhalb des Moleküls aus, welche mittels der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) detektiert werden können. Diese liegen für unterschiedliche funktionelle Gruppen bei bestimmten Energiebereichen. Beispielsweise liegen die Valenzschwingungen der Pseudohalogenide relativ isoliert im Bereich zwischen 2000 cm^{-1} und 2250 cm^{-1} .^[30] Dabei wird der Spinübergang bei Temperaturänderung zwar nicht direkt anhand einer Metall-Ligand-Bindung beobachtet, sondern wird durch die Schwächung der Bindungen innerhalb des Monodentatliganden erkannt. Die Metall-Ligand-Banden finden sich im IR-Spektrum meist im Bereich von Energien kleiner als 600 cm^{-1} .^[31] Üblicherweise werden IR-Spektren bis Wellenzahlen von ca. 400 cm^{-1} aufgenommen. So können noch die Metall-Ligand-Banden der Verbindungen im HS-Zustand ausgemacht werden. Jedoch liegen die Banden der Verbindungen im LS-Zustand oft bei Wellenzahlen kleiner als 400 cm^{-1} . Dafür bietet sich die Ramanspektroskopie an, die methodenbedingt auch kleinere Wellenzahlbereich detektieren

kann. Während bei der IR-Spektroskopie Schwingungen betrachtet werden, bei denen sich das Dipolmoment ändert, werden durch die Ramanspektroskopie Schwingungszustände sichtbar, bei denen sich die Polarisierbarkeit ändert.

Bei der Wechselwirkung der Probe mit Röntgenstrahlung liegt die Wellenlänge der eingestrahlten Photonen in der Größenordnung der Gitterebenenabstände, welche durch die Anordnung der Atome in einer sich regelmäßig wiederholenden Struktur entstehen. An den Gitterebenen dieser Kristalle können kohärent eingestrahlte Photonen nur bei bestimmten Gitterebenenabständen in Abhängigkeit vom Einfallswinkel konstruktiv interferieren. So lässt sich aus einkristallinen Strukturen der genaue Aufbau der Elementarzelle eines Stoffes ermitteln. Bei polykristallinen Stoffen wird ein Pulverdiffraktogramm genanntes Beugungsmuster erhalten, welches üblicherweise als Strahlungsintensität gegen den Beugungswinkel 2θ aufgetragen wird. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung können daraus die Gitterabstände und bei genügend kleinen Partikeln auch ihre Größe ermittelt werden. Eine Bindungslängenänderung hat auch eine Verschiebung der einzelnen Gitterebenen zur Folge, was bei der stimulusabhängigen Aufnahme eines Pulverdiffraktogramms durch eine Verschiebung der Reflexe sichtbar wird. Werden die Photonen dagegen nicht gestreut, sondern absorbiert, kann dies auf unterschiedlichste Art und Weise zur Bestimmung des Spinzustandes verwendet werden. Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) kann bei Absorption der Strahlung durch Elektronen einer inneren Schale Informationen über die lokale Struktur liefern. Dabei wird die Absorption gegen die Energie der Photonen aufgetragen, so dass bei erfolgreicher Absorption ein starker Anstieg, die sogenannte Kante, im Spektrum sichtbar wird. Sowohl der Bereich kurz vor der Kante, die sogenannte *pre-edge*, der Bereich der Kante mit dem darauffolgenden Verlauf, die sogenannte *near-edge*, als auch der weiter ausgedehnte Bereich deutlich höherer Energien geben Informationen über die Probe preis. Aus dem Nahkantenbereich in der sogenannten XANES³ werden die elektronische Struktur und Symmetrie des untersuchten Elementes erhalten. Aus dem energetisch höher liegenden Bereich der EXAFS⁴ können Informationen über die Elementart, die Anzahl der Nachbaratome sowie auch ihre Entfernung zum untersuchten Element gewonnen werden.^[32] Aus den Folgeprozessen der Absorption können Informationen in der sogenannten Röntgenemissionspektroskopie (XES) gewonnen werden.^[33]

Aus den Besetzungszahlen der LS- und HS-Zustände können sogenannte Spinübergangskurven erarbeitet werden, in denen das Besetzungsverhältnis gegen den externen Stimulus aufgetragen ist. Bei äquivalentem Vorliegen von LS- zu HS-Zustand wird im Falle eines temperaturabhängigen SCO von der kritischen bzw. Übergangstemperatur (T_c bzw. $T_{1/2}$) gesprochen. Der Verlauf der Spinübergangskurve kann dabei unterschiedliche idealisierte Verläufe haben. So kann der Verlauf recht scharf vom LS- in den HS-Zustand übergehen, wenn die SCO-Zentren starke kooperative Wechselwirkungen untereinander verspüren. Sind diese

³ Aus dem Englischen (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) für Röntgenkantenabsorptionsspektroskopie.

⁴ Aus dem Englischen (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*)

eher schwach ausgeprägt, kommt es zu einem allmählichen Wechsel des Spinzustandes und der Verlauf der Spinübergangskurve wird gradueller. In Abbildung 1 ist dieser graduelle Verlauf in einem Bereich von ca. 75 K bis 200 K anhand der grauen Kurve für Verbindung $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{Br}})\text{N}_3]$ zu erkennen. Sind mehrere oder kristallographisch unterschiedliche Zentren vorhanden, kann es auch zu einem stufenartigen Verlauf in der Kurve kommen, bei dem zunächst alle Zentren der einen Spezies und anschließend die anderen Zentren den SCO zeigen. Von Interesse ist außerdem, wenn die Spinübergangstemperatur beim Abkühlen ($T_{1/2\downarrow}$) und Aufwärmen ($T_{1/2\uparrow}$) von einander verschieden sind. Den beiden Spinzuständen kann durch Temperaturänderung der Binärcode 0 bzw. 1 zugeordnet werden, den sie in dem Temperaturbereich zwischen $T_{1/2\downarrow}$ und $T_{1/2\uparrow}$ speichern können.^[34] Magnetische Materialien, wie sie derzeit Anwendung finden, speichern diese Informationen durch entgegengesetzte magnetisierte Domänen. Diesen sind dabei allerdings Grenzen gesetzt, da die Domänengröße durch den superparamagnetischen Effekt limitiert ist, der ein durch die Abwesenheit der Remanenz für einen Datenverlust sorgen würde. Derzeit ist die aktive Dichte mit 10^8 gates/cm² in magnetischen Materialien schon recht hoch. Diese können wie zum Beispiel bei dem Eisenoxid Magnetit als dreidimensionale spintragende Koordinationsnetzwerke angesehen werden. Mit einer Verringerung der Dimension auf punktförmige Gebilde, wie Molekülbausteine idealisiert angesehen werden können, könnte die Dichte auf 10^{13} gates/cm² gesteigert werden. Auch wäre eine schnellere Adressierbarkeit im Femtosekundenbereich denkbar.^[35] Kooperativ aufgebaute Netzwerke aus SCO-Materialien könnten als Gassensoren fungieren, die ihren Spinzustand abhängig von der Beladung eines SCO-Wirtsgitters mit Gas-Gastmolekülen ändern.^[36–40] Daneben könnten graduelle Verläufe sehr gut als Stimulussensoren fungieren und über ein entsprechendes Analyseverfahren ausgelesen und somit kontinuierlich der aktuelle Systemzustand angezeigt bzw. abgefragt werden.

In dieser Arbeit soll versucht werden, Unterschiede in den inter- sowie intramolekularen Wechselwirkungen beim Verknüpfen von mononuklearen Einheiten zu polynuklearen herauszuarbeiten. Dazu werden Eisen(III)-Ionen mit pentadentaten Schiff'schen Basen und einem Pseudohalogenid als nulldimensionale Koordinationsverbindungen aufgebaut. Diese werden zu trinuklearen Einheiten über ein dendritisches Gerüst erweitert, um so intermolekulare Wechselwirkungen zu verändern. Die Erweiterung der mononuklearen Komplexe über aromatische Brücken zu eindimensionalen polymeren Ketten soll neben den inter- auch die intramolekularen Wechselwirkungen stärker beeinflussen.

Als Metallzentrum wurde Eisen wegen seiner möglichen bistabilen Eigenschaften sowohl mit d^6 - als auch d^5 -Konfiguration gewählt. Deshalb wurde neben der IR-Spektroskopie auch maßgeblich auf die Mößbauerspektroskopie als Charakterisierungsmethode zurückgegriffen. Zunächst werden die monomeren Derivate systematisch charakterisiert, um anschließend die Struktur der verknüpften polynuklearen Verbindungen aufzuklären. Zur Strukturaufklärung der mononuklearen Einheiten konnte die Röntgendiffraktometrie als äußerst präzises Werkzeug verwendet werden.

Im dritten Teil schließlich werden Bodenproben vom Impakt des Chelyabinsk Meteoriten von 2013^[41] als Vertreter der Klasse dreidimensionaler spintragender Verbindungen untersucht. Dabei werden kooperative magnetische Effekte erwartet. Neben dem $t_{2g}^5 e_g^0$ -Zustand mit einem Gesamtspin $S = 1/2$ kann in Eisen(III)-Ionen auch der $t_{2g}^3 e_g^2$ -Zustand mit einem

Gesamtspin $S = 5/2$ vorrangig vorliegen. Die Spins mehrerer Zentren können miteinander kooperative Wechselwirkungen eingehen. So kann ein ferromagnetischer Stoff, bei dem die Spins der Zentren innerhalb der Weiss'schen Bezirke parallel ausgerichtet sind, die Bezirke sich allerdings im Mittel untereinander auslöschen, durch ein externes Magnetfeld magnetisiert werden. Dabei werden alle Bezirke entlang des Magnetfeldes parallel ausgerichtet und diese Orientierung auch nach dem Entfernen des externen Feldes beibehalten. Erst beim Überschreiten der Curie-Temperatur wird die Magnetisierung aufgehoben, so dass die einzelnen Weiss'schen Bezirke sich im Mittel wieder auslöschen. Daneben können die Spins der einzelnen Zentren auch antiparallel innerhalb der einzelnen Domänen vorliegen. Dieser Zustand wird als Antiferromagnetismus bezeichnet und geht oberhalb der Néeltemperatur in rein paramagnetisches Verhalten über. Beim Ferrimagnetismus liegen die Spins ebenfalls antiparallel vor, jedoch ist das Verhältnis der Spins nicht äquivalent. Die einzelnen Weiss'schen Bezirke weisen also ein kleines magnetisches Gesamtmoment auf, so dass beim Anlegen eines äußeren Feldes ein ferrimagnetischer Stoff ebenfalls magnetisiert werden kann. Das daraus resultierende Feld ist makroskopisch gesehen allerdings schwächer als das von einem ferromagnetischen Stoff mit gleicher Anzahl Zentren. Diese kooperativen magnetischen Effekte sind in eisenhaltigen oxidischen Mineralien keine Seltenheit. Da zum einen der Meteorit eisenhaltig ist und zum anderen die Region des Urals für seinen Bergbau zur Gewinnung von Eisen^[42-44] bekannt ist, wird insbesondere in diesem Teil der Disserationsschrift die Mößbauerspektroskopie Anwendung finden.

2. Theoretischer Teil

2.1. Komplexbildung

Übergangsmetallverbindungen können je nach Liganden und Zentralatom unterschiedliche Elektronenkonfigurationen am Zentralatom aufweisen. Dies ist auf das Quadrat der Wellenfunktion der d-Orbitale zurückzuführen. Sie besitzen aufgrund der Nebenquantenzahl $l = 2$ zwei Knotenebenen. Steht das Metall in Wechselwirkung zu einem oder mehreren Liganden, bewirkt die Wechselwirkung der Ligandenorbitale mit den Metallorbitalen eine Aufhebung der Entartung der fünf d-Orbitale. Durch diese sogenannte Ligandenfeldaufspaltung werden in einem nicht immer idealen oktaedrischen Ligandenfeld die e_g -Orbitale energetisch angehoben und die t_{2g} -Orbitale abgesenkt. Die Besetzung der Orbitale mit Elektronen führt nun zu einer Konkurrenz zwischen Spinpaarungsenergie und Ligandenfeldaufspaltung. So tritt bei Übergangsmetallen mit d^4 - bis d^7 -Konfiguration eine gewisse Diversität bezüglich der Besetzungsmöglichkeiten der d-Orbitale auf. Zunächst wird nach der Hund'schen Regel ein Zustand mit größtmöglichem Gesamtspin erfolgen, was in Abbildung 3 auf der linken Seite schematisch dargestellt ist. Dabei ist die oktaedrische Ligandenfeldaufspaltung Δ_o aufgrund der Besetzung der e_g -Orbitale, welche antibindenden Charakter aufweisen, kleiner als die Spinpaarungsenergie P und es wird ein sogenannter *high-spin*-Zustand (HS-Zustand) mit $t_{2g}^3 e_g^2$ -Konfiguration eingenommen. Es kann allerdings auch zu dem Fall kommen, dass entgegen der Hund'schen Regel zunächst die t_{2g} -Orbitale mit Elektronen gepaarten Spins vor den e_g -Orbitalen besetzt werden. In diesem Fall ist Δ_o größer als P , so dass der *low-spin*-Zustand (LS-Zustand) mit $t_{2g}^3 e_g^2$ -Konfiguration eingenommen wird, was in Abbildung 3 dargestellt ist. Die Aufspaltung kann dabei sowohl durch die Variation des Zentralteilchens als auch durch eine Veränderung der Art und Anzahl der Liganden beeinflusst werden. Bezüglich der Zentralteilchen sind dabei sowohl ihre Oxidationsstufe als auch die Stellung im Periodensystem ausschlaggebend. Eine steigende Oxidationsstufe vergrößert die Ligandenfeldaufspaltung ebenso wie eine Zunahme der Periode innerhalb einer Gruppe.^[45]

Die Liganden als Elektronenpaardonatoren, auch als σ -Donoren bezeichnet, bilden mit den d-Orbitalen des Metalls σ -Bindungen aus und bewirken dadurch die oben erwähnte Ligandenfeldaufspaltung. Dabei benötigen die Ligandenorbitale eine geeignete Symmetrie um mit den jeweiligen Metallorbitalen in konstruktive Wechselwirkung treten zu können. Abbildung 3 zeigt die möglichen Fälle der Ligandenfeldaufspaltung eines oktaedrischen Komplexes. Sind die e_g -Atomorbitale der freien Liganden auf einem ähnlichen Energieniveau wie die nicht direkt an der Bindung beteiligten t_{2g} -Orbitale, wird von starken Liganden bzw. einem starken Ligandenfeld gesprochen. In dem Fall, dass die beiden Energieniveaus stark unterschiedlich sind, wird von schwachen Liganden gesprochen.

Neben den e_g -Orbitalen können die nicht-bindenden t_{2g} -Orbitale des Metalls mit Orbitalen der Liganden geeigneter Symmetrie in konstruktive Wechselwirkung treten. Besitzen die Liganden Orbitale mit t_{2g} -Symmetrie, können diese mit den d-Orbitalen des Metalls zu π -Orbitalen

überlappen. Sind die beteiligten Orbitale der Liganden bereits mit Elektronen gefüllt, handelt es sich um sogenannte π -Donoren, welche Elektronendichte auf das Metallzentrum übertragen und eine Verringerung der Aufspaltung bewirken. Sind sie unbesetzt, handelt es sich um π -Akzeptoren, die Elektronendichte vom Metallzentrum abziehen.

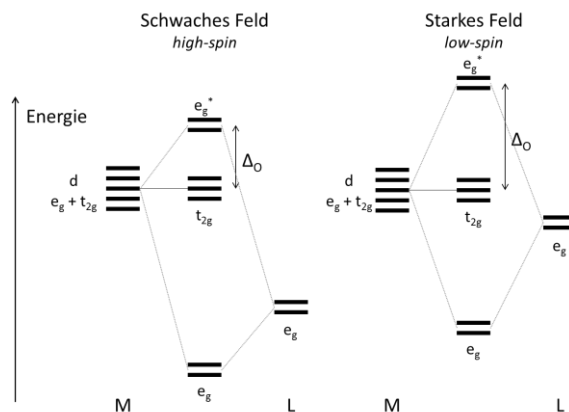
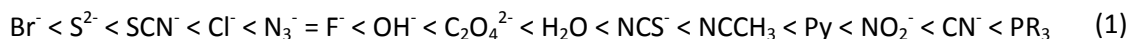


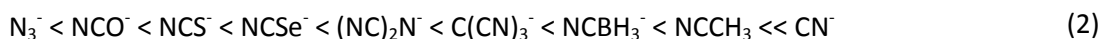
Abbildung 3: Schematische Ligandenfeldaufspaltung eines oktaedrischen σ -Komplexes in Abhängigkeit der Orbitalwechselwirkungen zwischen Metall und Liganden mit den zwei Fällen *high-spin*-Zustand, links, und *low-spin*-Zustand, rechts.

Anhand ihrer Aufspaltungsstärke können die Liganden in der sogenannten spektrochemischen Reihe (Gleichung 1) sortiert werden.^[45] Die schwächeren Liganden bilden dabei vornehmlich Komplexe im HS-Zustand und die stärkeren Liganden eher Komplexe im LS-Zustand.



(Schwache) π -Donoren = Schwache Liganden	Reine σ -Donoren	(Schwache) π -Akzeptoren = Starke Liganden
--	-------------------------	---

Diese Reihe kann für die sogenannten Pseudohalogenide wie folgt präzisiert werden:^[31]



Befindet sich ein Komplex in einem elektronisch entarteten Zustand, wird er nach dem Jahn-Teller-Theorem eine Verzerrung erfahren, durch die die Entartung aufgehoben und die Symmetrie erniedrigt wird.^[46,47]

2.2. Mößbauerspektroskopie

Eine Methode zur Untersuchung von Komplexen, vor allem wenn es sich bei dem Koordinationszentrum um Eisen handelt, kann die nach ihrem Entdecker benannte Mößbauerspektroskopie sein. Dabei werden die Atomkerne fester Stoffe mit Photonen aus

dem Bereich der γ -Strahlung angeregt. Diese Photonen entstehen dabei durch Prozesse im Kern, die eine Veränderung der Ordnungszahl zur Folge haben. Dies kann zum Beispiel die radioaktive Umwandlung durch Elektroneneinfang von ^{57}Co in $^{57}\text{Fe}^*$ sein. Der dadurch entstehende ^{57}Fe -Kern liegt zunächst im angeregten Zustand endlicher Lebensdauer vor, von dem er durch Abgabe von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand relaxiert. Das Loch in der K-Schale wird dabei durch ein äußeres Elektron unter Abgabe von elektromagnetischer Strahlung wieder besetzt. Das Mutternuklid (^{57}Co) liegt zunächst mit einem Kernspin $I = 7/2$ vor und geht in das Tochternuklid ($^{57}\text{Fe}^*$) mit $I = 5/2$ und einer mittleren Lebensdauer von $\tau = 8,7$ ns über. Die Relaxation kann direkt oder über den ersten angeregten Zustand mit einem Kernspin $I = 3/2$ in den anschließenden Grundzustand $I = 1/2$ erfolgen. Der direkte Fall tritt bei ca. 9 % aller Zerfälle mit einer Übergangsenergie $E = 136$ keV ein. Andernfalls wird durch Abgabe von ca. $E = 122$ keV der Zustand mit $I = 3/2$ eingenommen, welcher mit $\tau = 97,8$ ns eine deutlich höhere Lebensdauer hat und seinerseits γ -Quanten mit $E = 14,4$ keV beim Relaxieren abgibt.

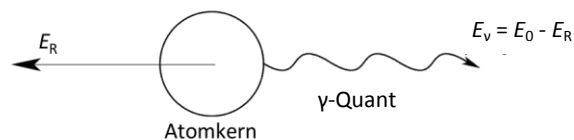


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Rückstoßprinzips. Veranschaulicht anhand der Emission eines γ -Quants mit der um die Rückstoßenergie E_R verringerten Energie E_γ aus einem Atomkern, der den Rückstoß E_R erfährt.

Aufgrund der Impulserhaltung (3) erfährt der Kern einen Impuls p_R , in die entgegengesetzte Richtung des Photons, wenn das γ -Quant emittiert wird, was in Abbildung 4 dargestellt ist.

$$p_R = - p_\gamma \quad (3)$$

Dadurch wird die Energie E_γ des emittierten Photons um den Betrag des Rückstoßes E_R verringert.

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (4)$$

Mit der Energie-Impuls-Beziehung (5) kann die Rückstoßenergie E_R nach Gleichung (6) umgeformt werden.

$$E_\gamma = - p_\gamma \cdot c \quad (5)$$

$$E_R = \frac{1}{2} m \cdot v^2 = \frac{(m \cdot v)^2}{2 \cdot m} = \frac{(p_R)^2}{2 \cdot m} = \frac{(p_\gamma)^2}{2 \cdot m} = \frac{(E_\gamma)^2}{2 \cdot m \cdot c^2} \approx \frac{(E_0)^2}{2 \cdot m \cdot c^2} \quad (6)$$

Wird nun nicht nur die Masse m eines einzelnen Atoms in der Gasphase betrachtet, sondern die Masse aller Atome eines Kristallgitters, in dem sie fest eingebunden sind, ist ersichtlich, dass die Rückstoßenergie E_R sehr klein wird.

Durch die Heisenberg'sche Unschärferelation ergeben sich für diskrete Übergangsenergien Linienbreiten Γ , welche über Gleichung (7) mit der endlichen mittleren Lebensdauer τ eines Zustandes zusammenhängen.

$$\Gamma \cdot \tau = \hbar \cdot \ln 2 \quad (7)$$

Durch die hohe Energie der Kernniveauabstände ist die Rückstoßenergie für einen ^{57}Fe -Kern $E_R = 1,96 \cdot 10^{-3}$ eV, was deutlich größer ist als die natürliche Linienbreite $\Gamma = 4,7 \cdot 10^{-9}$ eV (für ^{57}Fe mit $I = 3/2$) und somit verdeutlicht, dass eine rückstoßfreie Absorption benötigt wird.

Um dieses Problem zu beheben, darf der Atomkern nun nicht mehr als einzelner betrachtet werden. Stattdessen muss der gesamte Kristallverbund berücksichtigt werden. Die Bindungsenergien, die den Kern im Kristall halten, sind deutlich größer als die Rückstoßenergie. Dadurch kann nur der Kristallverbund als Ganzes die Energie aufnehmen. Eine Umwandlungswahrscheinlichkeit der Energie in eine Translationsbewegung ist aufgrund der vergleichsweise hohen Masse, siehe Gleichung (6), gar nicht möglich bzw. äußerst gering. Die Rückstoßenergie kann nur in Form von Gitterschwingungen als innere Energie aufgenommen werden. Dabei sind nur gequantelte Schwingungsmoden, sogenannte Phononen, als Übergangsmöglichkeiten erlaubt. Ihre Anzahl ist proportional zur Anzahl der Gitterplätze im Kristall. Dieses nahezu kontinuierliche Phononenspektrum ist Boltzmann-ähnlich besetzt. Die größte besetzte Frequenz ω_D dieses Kontinuums definiert dabei die Debye-Temperatur Θ_D :

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (8)$$

Ein gewisser Anteil f der γ -Quanten kann sogar absorbiert werden, ohne eine Änderung der Gitterschwingungen hervorzurufen, ein so genannter Null-Phononen-Übergang.

$$f = e^{-\tilde{\nu} \cdot x^2} \quad (9)$$

Dabei sind $\tilde{\nu}$ die Wellenzahl des γ -Quants, x^2 das mittlere Auslenkungsquadrat der Kerne um ihre Ruhelage und f der sogenannte Mößbauer-Lamb-Faktor.

Mit sinkender Temperatur sinkt die Anzahl der besetzten Gitterschwingungen. Daraus resultiert eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen Null-Phononen-Übergang und ein kleineres Auslenkungsquadrat, so dass f bei tiefen Temperaturen größer wird. Auch sollte die Wellenlänge der verwendeten Strahlung vergleichsweise groß sein, aber nicht zu groß um keine Elektronenabsorptionsprozesse in den Vordergrund zu rücken.

2.2.1. Parameter eines Mößbauerspektrums

Um ein Spektrum aufzunehmen bedarf es der Variation der eingestrahlten Energie. Bei der Mößbauerspektroskopie wird dazu der Dopplereffekt einer sich periodisch bewegenden Quelle nach Gleichung (10) verwendet. Dabei erfährt elektromagnetische Strahlung aus einer Quelle, die auf einen Beobachter zubewegt wird, eine als Blauverschiebung betitelte Abnahme der Wellenlänge. Während im umgekehrten Fall, der Rotverschiebung, bei der sich die Quelle vom Beobachter entfernt, eine Zunahme der Wellenlänge registrierbar ist.

$$\lambda = \lambda_0 \frac{c - v}{c} \quad (10)$$

Dabei ist λ die durch den Dopplereffekt veränderte Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung, λ_0 die ursprüngliche Wellenlänge und v die Geschwindigkeit, mit der sich die Quelle bewegt. Per Definition ist die Geschwindigkeit bei einer Bewegung in Richtung des Beobachters positiv und in entgegengesetzter Richtung negativ.

In einem so aufgenommenen Mößbauerspektrum können nun Hyperfeinwechselwirkungen zwischen den elektrischen und magnetischen Momenten des Kerns und der Elektronen sichtbar werden. Ein Unterschied in der s-Elektronendichten der Mößbauerquelle⁵ und der zu untersuchenden Probe, des sogenannten Mößbauerabsorbers, bewirkt eine unterschiedliche Aufspaltung zwischen Grund- und angeregtem Zustand und ist im Spektrum als sogenannte Isomerieverschiebung δ_{IS} sichtbar. Diese Verschiebung der Resonanzlinie lässt neben Rückschlüssen über die Elektronendichte im Kern auch Schlussfolgerungen auf die Elektronenkonfiguration zu.

Eine Aufspaltung des ersten angeregten Kernniveaus, mit $I > 1/2$, wird durch unsymmetrische Ladungsverteilungen der Elektronen hervorgerufen. Das Resultat ist im Mößbauerspektrum einer eisenhaltigen Substanz anhand einer Aufspaltung der Resonanzlinie in ein Dublett zu erkennen. Dabei ist die Größe der Aufspaltung, die sogenannte Quadrupolaufspaltung ΔE_Q , abhängig vom elektrischen Feldgradienten (EFG), der wiederum durch die Besetzung der d-Orbitale beeinflusst werden kann. So bewirkt eine nicht-kugelsymmetrische Verteilung von Elektronen in den d-Orbitalen in der Regel eine größere Aufspaltung als es die symmetrische vermag. Ein ideales Oktaeder hätte keinen EFG. Im Falle von Eisen(II) ist dies besonders deutlich. Hier liegen die ΔE_Q -Werte für Koordinationsverbindungen mit nahezu idealer Oktaedergeometrie im LS-Zustand ($t_{2g}^6 e_g^0$) häufig nahe $0 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und im Falle vom nicht-kugelsymmetrischen $^5T_{2g}$ -Zustand ($t_{2g}^4 e_g^2$) sind sie größer als $2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.^[48,49] Abbildung 5 veranschaulicht die Kernniveaus des Mößbauerabsorbers mit Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im Vergleich zur Mößbauerquelle.

⁵ in dieser Arbeit wurde eine $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ -Quelle verwendet

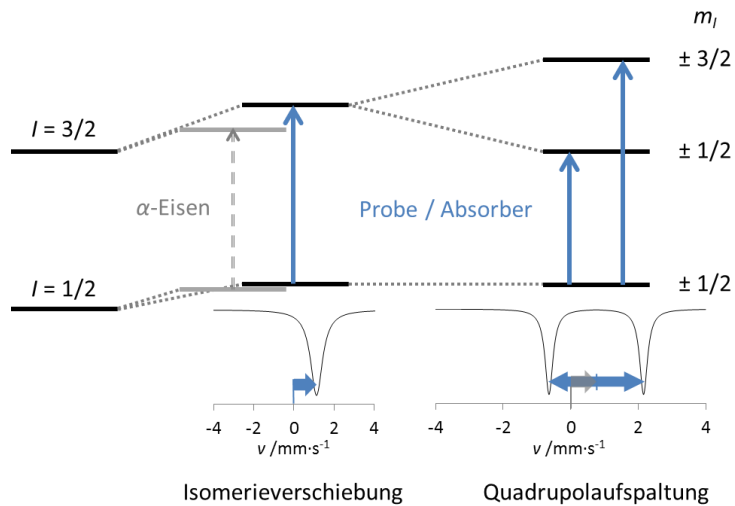


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Isomerieverschiebung, links, und der Quadrupolaufspaltung, rechts, eines Mößbauerabsorbers im Vergleich zur Mößbauerquelle.

Die experimentell beobachtete Isomerieverschiebung $\delta_{\text{IS}}(\text{exp})$ enthält einen relativistischen Anteil, welcher *Second-Order Doppler shift*, δ_{SOD} , genannt wird. Dieser wird zum eigentlichen Wert von δ_{IS} hinzuaddiert:

$$\delta_{\text{IS}}(\text{exp}) = \delta_{\text{IS}} + \delta_{\text{SOD}} \quad (11)$$

Eine relativistische Verschiebung der Energie der γ -Photonen aufgrund der thermischen Bewegung der Kerne der Mößbauerquelle und des Mößbauerabsorbers sind die Ursache für diesen temperaturabhängigen Effekt. Er nimmt mit der Abhängigkeit zur mittleren quadratischen Geschwindigkeit der Mößbauerkerne $\delta_{\text{SOD}} = -\langle v^2 \rangle / 2c^2$ stets negative Werte an. Somit bewirkt eine Temperaturniedrigung aufgrund eines geringeren Auslenkungsquadrates der Mößbauerkerne in Photonenrichtung eine Verschiebung von $\delta_{\text{IS}}(\text{exp})$ zu höheren Dopplergeschwindigkeiten.

3. Synthesevorschriften

In diesem Teil werden neben den Summenformeln einfacher Stoffe folgende Abkürzungen für Stoffe und Stoffgemische verwendet, die keine eindeutige Summenformel aufweisen:

- $2,2\text{-}_x\text{L}^5 = N,N'$ -bis(5'-Halidosalicyliden)-1,5-diamino-3-azapentan mit X = Brom-, Chlor-
- $3,3\text{-}_x\text{L}^5 = N,N'$ -bis-(5'-Halidosalicyliden)-1,7-diamino-4-azaheptan mit X = Brom-, Chlor-
- $2,2,2\text{-}_x\text{L}^6 = \text{Tris}\{2\text{-(5'-Halidosalicylidenamino)ethyl}\}$ amin mit X = Brom-, Chlor-
- KA als generelle Bezeichnung eines der hier verwendeten Pseudohalogenidsalze KCN, KNCO, KNCS, KNCSe sowie NaN_3
- MeOH = Methanol
- EtOH = Ethanol
- DMSO = Dimethylsulfoxid

Es sei außerdem auf die in Kapitel 4.1 eingeführte Tabelle zur Nomenklatur der synthetisierten Komplexe verwiesen.

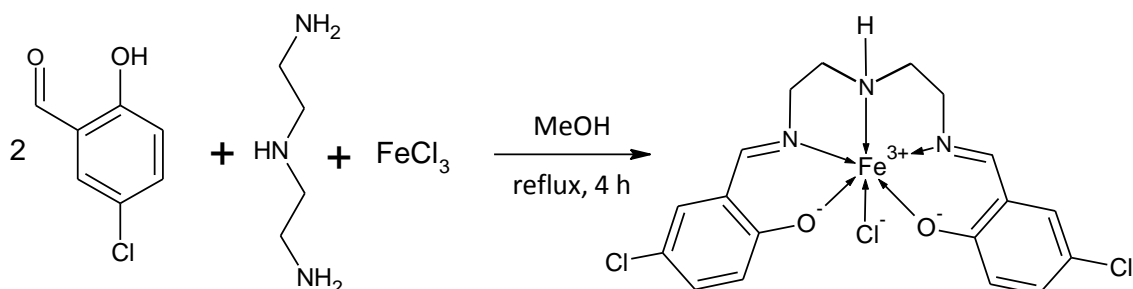
Alle eingesetzten Chemikalien wurden bei Sigma Aldrich, Acros Organics, Fischer Chemicals, ABCR oder Carl Roth erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Neben den Mößbauerspektren⁶ sind auch die Synthesen der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-}_{\text{Cl}}\text{L}^5)\text{Cl}]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-}_{\text{Cl}}\text{L}^5)\text{NCS}]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-}_{\text{Cl}}\text{L}^5)\text{NCSe}]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-}_{\text{Br}}\text{L}^5)\text{Cl}]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-}_{\text{Br}}\text{L}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-}_{\text{Br}}\text{L}^5)\text{NCS}]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-}_{\text{Br}}\text{L}^5)\text{NCSe}]$, $[\text{Fe}_{(\text{Cl})}\text{DendrCl}]$ und $[\text{Fe}_{(\text{Br})}\text{DendrCl}]$ bereits in der Literatur^[50] veröffentlicht.

⁶ Die Daten der Mößbauerspektroskopie der mit † markierten Komplexe, aufgenommen bei Raumtemperatur, in Tabelle 15 und Tabelle 16.

3.1. Mononukleare Komplexe mit Pentadentatliganden

3.1.1. $[\text{Fe}(2,2\text{-cl}^5)\text{Cl}]$

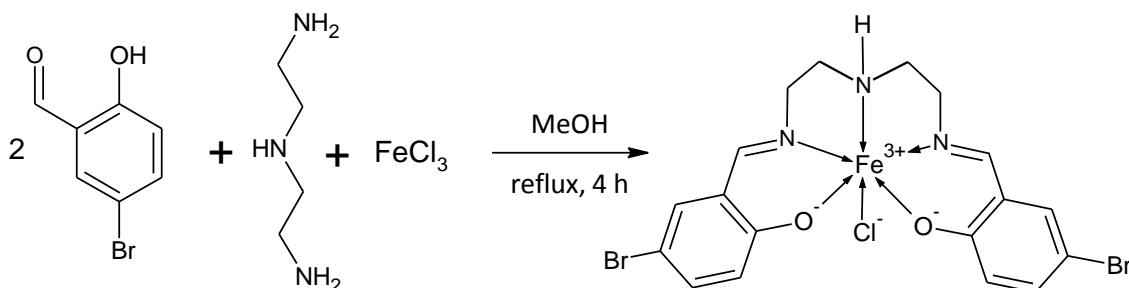


In einem Zweihalsrundkolben wurden 1,014 g 5-Chlorosalicylaldehyd (6,48 mmol, 2 Äq.) in 35 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 0,35 ml 1,5-Diamino-3-azapentan (3,24 mmol, 1 Äq.) hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag nach gelb stattfand. Nachdem das Gemisch 90 Minuten bei 80 °C refluxierte, wurde eine Lösung aus 0,875 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (3,24 mmol, 1 Äq.) in 20 ml Methanol zur Reaktionsmischung hinzugegeben, was durch einen Farbumschlag der Lösung nach dunkelviolett begleitet wurde. Die Reaktion wurde 120 Minuten unter Rückfluss gekocht, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf ca. die Hälfte des Reaktionsvolumens unter vermindertem Druck eingeeengt und für 16 h in den Kühlschrank gestellt. Danach konnte das ausgefallene Produkt filtriert, mit kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Tabelle 1: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung $[\text{Fe}(2,2\text{-cl}^5)\text{Cl}]$

Stoff	<i>m</i> / g	<i>M</i> / g · mol ⁻¹	<i>n</i> / mmol	Äq	<i>V</i> / ml
5-Chlorosalicylaldehyd	1,014	156,566	6,480	2	
1,5-Diamino-3-azapentan	0,334	103,170	3,240	1	0,35
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,875	270,210	3,240	1	
$[\text{Fe}(2,2\text{-cl}^5)\text{Cl}]$	1,521	469,550	3,240	1	

Identifikation: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Cl}_3\text{FeN}_3\text{O}_2$ $m = 0,854$ g (56 %); ($M = 459,55$ g/mol) $[\text{M}-\text{Cl}]^+ = 432,7367$ m/z; berechnet C 46,04 %, gefunden C 44,65 %; IR (s. Kapitel 4.5);

3.1.2. $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5\text{L}^5)\text{Cl}]$ 

In einem Zweihalsrundkolben wurden 2,790 g 5-Bromosalicylaldehyd (13,88 mmol, 2 Äq.) in 70 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 0,75 ml 1,5-Diamino-3-azapentan (6,94 mmol, 1 Äq.) hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag nach gelb stattfand. Nachdem das Gemisch 90 Minuten bei 80 °C refluxierte, wurde eine Lösung aus 1,875 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (6,94 mmol, 1 Äq.) in 40 ml Methanol zur Reaktionsmischung hinzugegeben, was durch einen Farbumschlag der Lösung nach dunkelviolett begleitet wurde. Die Reaktion wurde 120 Minuten unter Rückfluss gekocht, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf ca. die Hälfte des Reaktionsvolumens unter vermindertem Druck eingengt und für 16 h in den Kühlschrank gestellt. Danach konnte das ausgefallene Produkt filtriert, mit kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

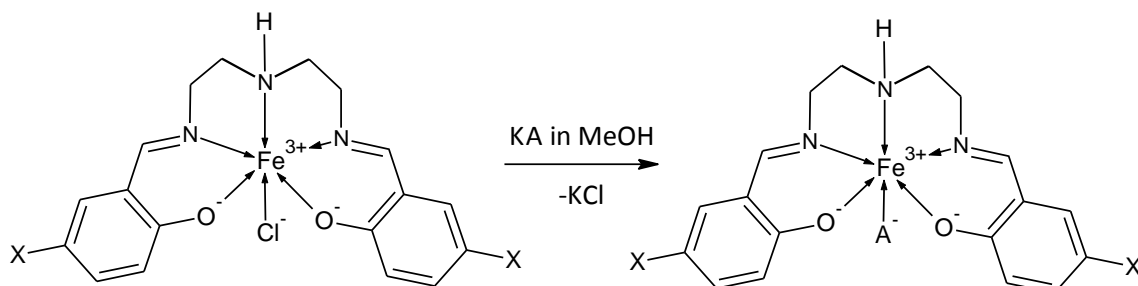
Anmerkung: Bei manchen Ansätzen war ein Einengen mit anschließendem Abkühlen über Nacht im Kühlschrank vor dem Filtrieren nötig.

Tabelle 2: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5\text{L}^5)\text{Cl}]$

Stoff	m / g	M / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	n / mmol	Äq	V / ml
5-Bromosalicylaldehyd	2,790	201,017	13,879	2	
1,5-Diamino-3-azapentan	0,716	103,170	6,940	1	0,75
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,875	270,210	6,940	1	
$[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5\text{L}^5)\text{Cl}]$	3,875	558,452	6,940	1	

Identifikation: $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{ClFeN}_3\text{O}_2$ $m = 1,497 \text{ g}$ (39 %); ($M = 558,452 \text{ g/mol}$)
 $[\text{M-Cl}]^+ = 520,8954 \text{ m/z}$; berechnet C 38,71 %, H 3,07 %, N 7,52 %, gefunden C 45,65 %, H 4,53 %, N 6,62 %; IR (s. Kapitel 4.5);

3.1.3. Substitution des Monodentaten zur Bildung der Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(2,2\text{-xL}^5)\text{A}]$



Es wurden ca. 0,2 g des Komplexes $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$ (0,43 mmol; 1 Äq.; s. Tabelle 3) bzw. ca. 0,5 g des Komplexes $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{Cl}]$ (0,9 mmol; 1 Äq.; s. Tabelle 3) in 150 ml Methanol mit Hilfe eines Ultraschallbades gelöst. Parallel wurde eine Lösung des Monodentatsalzes (1,05 Äq.) in ca. 20 ml Methanol angesetzt. Die genauen Mengen der Pseudohalogenidsalze sind dazu der Tabelle 3 zu entnehmen. Nachdem die Monodentatsalzlösung zur Komplexlösung gegeben wurde, wobei die Farbe nach rotbraun wechselte, wurde das Gemisch kurz umgeschwenkt und in ein 600 cm³ Becherglas filtriert. Das Becherglas wurde zum Kristallisieren mit Parafilm abgedeckt stehen gelassen, so dass sich auf dem Boden des Becherglases schwarze Kristalle absetzten. Anschließend konnte die Lösung abdekantiert und die Kristalle bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Tabelle 3: Ansatzberechnungen für die Substitutionsreaktionen des Monodentaten Chlorid der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-xL}^5)\text{A}]$ durch Pseudohalogenide.

Stoff	<i>m</i> / g	<i>M</i> / g · mol ⁻¹	<i>n</i> / mmol	Äq
$[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	0,209	469,550	0,445	1
KNCS	0,045	97,181	0,467	1,05
$[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{NCS}]$	0,219	492,180	0,445	1
$[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	0,202	469,550	0,430	1
KNCS _e	0,065	144,076	0,452	1,05
$[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{NCSe}]$	0,232	539,075	0,430	1
$[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{Cl}]$	0,500	558,452	0,895	1
NaN ₃	0,061	65,010	0,940	1,05
$[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{N}_3]$	0,506	565,020	0,895	1
$[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{Cl}]$	0,500	558,452	0,895	1
KNCS	0,091	97,181	0,940	1,05
$[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{NCS}]$	0,520	581,082	0,895	1
$[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{Cl}]$	0,500	558,452	0,895	1
KNCS _e	0,135	144,076	0,940	1,05
$[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{NCSe}]$	0,562	627,977	0,895	1

Identifikation [Fe(2,2-Cl⁵)NCS]: C₁₉H₁₇Cl₂FeN₄O₂S $m = 0,121$ g (55 %); ($M = 492,18$ g/mol)
[M-NCS]⁺ = 432,8540 m/z ; berechnet C 46,37 %, S 6,51 %, gefunden C 46,14 %, S 6,37 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation [Fe(2,2-Cl⁵)NCSe]: C₁₉H₁₇Cl₂FeN₄O₂Se $m = 0,187$ g (81 %); ($M = 539,075$ g/mol)
[M-NCSe]⁺ = 432,8540 m/z ; berechnet C 42,33 %, gefunden C 41,27 %; IR (s. Kapitel 4.5).

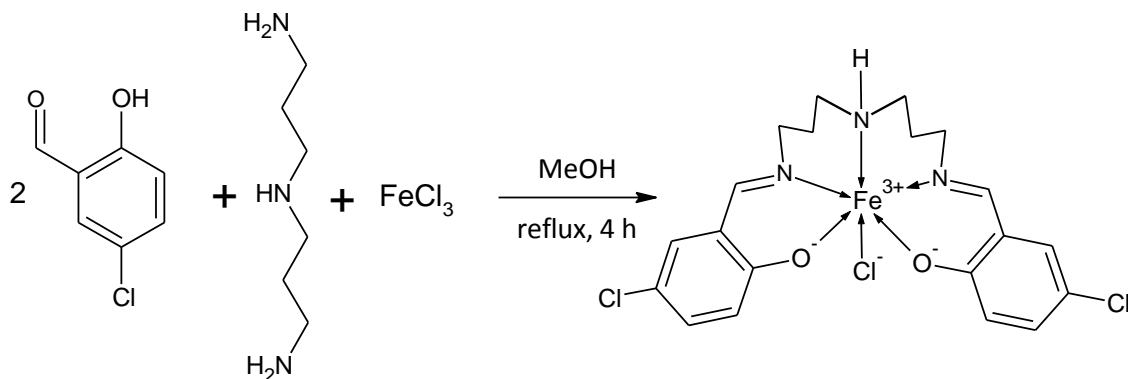
Identifikation [Fe(2,2-Br⁵)N₃]: C₁₈H₁₇Br₂FeN₆O₂ $m = 0,159$ g (31 %); ($M = 565,02$ g/mol)
[M-N₃]⁺ = 520,8427 m/z ; berechnet C 46,37 %, gefunden C 37,72 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation [Fe(2,2-Br⁵)NCS]: C₁₉H₁₇Br₂FeN₄O₂S $m = 0,176$ g (34 %); ($M = 581,082$ g/mol)
[M-NCS]⁺ = 520,8787 m/z ; berechnet C 39,27 %, H 2,95 %, N 9,64%, S 5,52%; gefunden: C 26,42 %, H 2,35 %, N 6,83 %, S 5,52 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation [Fe(2,2-Br⁵)NCSe]: C₁₉H₁₇Br₂FeN₄O₂Se $m = 0,107$ g (19 %); ($M = 627,977$ g/mol)
[M-NCSe]⁺ = 520,8848 m/z ; berechnet C 36,34 %, H 2,73 %, N 8,92%; gefunden: C 33,00 %, H 2,60 %, N 7,86 %; IR (s. Kapitel 4.5).

3.1.4. $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$

Diese Synthese ist bereits in der Literatur veröffentlicht.^[50]



In einem Zweihalsrundkolben wurden 2,238 g 5-Chlorosalicylaldehyd (14,30 mmol, 2 Äq.) in 45 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurde 1 ml 1,7-Diamino-4-azaheptan (7,15 mmol, 1 Äq.) hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag nach gelb stattfand. Nachdem das Gemisch 90 Minuten bei 80 °C refluxierte, wurde eine Lösung aus 1,932 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (7,15 mmol, 1 Äq.) in 35 ml Methanol zur Reaktionsmischung hinzugegeben, was durch einen Farbumschlag der Lösung nach dunkelviolett begleitet wurde. Die Reaktion wurde 120 Minuten unter Rückfluss gekocht, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf ca. die Hälfte des Reaktionsvolumens unter vermindertem Druck eingeeengt und für 16 h in den Kühlschrank gestellt. Danach konnte das ausgefallene Produkt filtriert, mit kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

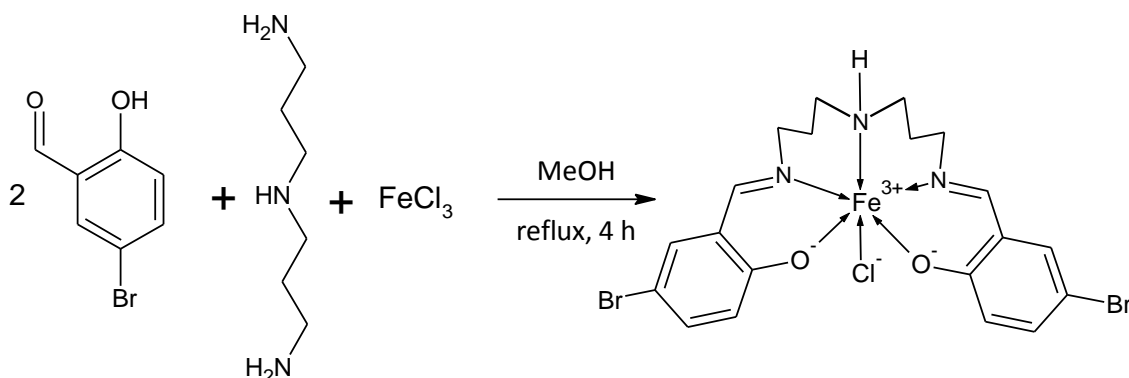
Tabelle 4: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$

Stoff	<i>m</i> / g	<i>M</i> / g · mol ⁻¹	<i>n</i> / mmol	Äq	<i>V</i> / ml
5-Chlorosalicylaldehyd	2,238	156,566	14,297	2	
1,7-Diamino-4-azaheptan	0,938	131,220	7,148	1	1
$\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	1,932	270,210	7,148	1	
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	3,557	497,604	7,148	1	

Identifikation von **1**: $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{Cl}_3\text{FeN}_3\text{O}_2$; ($M = 497,603 \text{ g/mol}$) $[\text{M}-\text{Cl}]^+ = 461,0299 \text{ m/z}$; berechnet C 48,27 %, H 4,25 %, N 8,44%, gefunden: C 48,26 %, H 5,19 %, N 8,35 %; IR (s. Kapitel 4.5);

3.1.5. [Fe(3,3-BrL⁵)Cl]

Diese Synthese ist bereits in der Literatur veröffentlicht.^[50]



In einem Zweihalsrundkolben wurden 2,874 g 5-Bromosalicylaldehyd (14,30 mmol, 2 Äq.) in 45 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 1 ml 1,7-Diamino-4-azaheptan (7,15 mmol, 1 Äq.) hinzugegeben, wobei ein Farbumschlag nach gelb stattfand. Nachdem das Gemisch 90 Minuten bei 80 °C refluxierte, wurde eine Lösung aus 1,932 g FeCl₃·6 H₂O (7,15 mmol, 1 Äq.) in 30 ml Methanol zur Reaktionsmischung hinzugegeben, was durch einen Farbumschlag der Lösung nach dunkelvioletts begleitet wurde. Die Reaktion wurde 120 Minuten unter Rückfluss gekocht, nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf ca. die Hälfte des Reaktionsvolumens unter vermindertem Druck eingengt und für 16 h in den Kühlschrank gestellt. Danach konnte das ausgefallene Produkt filtriert, mit kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

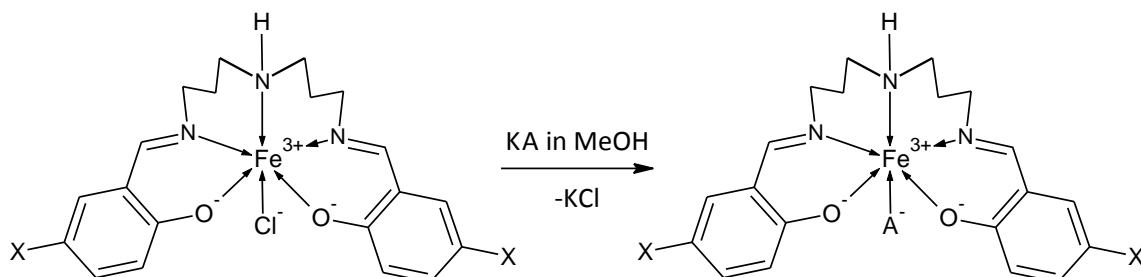
Tabelle 5: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung [Fe(3,3-BrL⁵)Cl]

Stoff	<i>m</i> / g	<i>M</i> / g · mol ⁻¹	<i>n</i> / mmol	Äq	<i>V</i> / ml
5-Bromosalicylaldehyd	2,874	201,017	14,297	2	
1,7-Diamino-4-azaheptan	0,938	131,220	7,148	1	1
FeCl ₃ ·6 H ₂ O	1,932	270,210	7,148	1	
[Fe(3,3-BrL ⁵)Cl]	4,193	586,506	7,148	1	

Identifikation von **7**: C₂₀H₂₁Br₂ClFeN₃O₂ *m* = 1,771 g (42 %); (*M* = 586,506 g/mol) [M-Cl]⁺ = 548,9623 *m/z*; berechnet C 40,96 %, H 3,61 %, N 7,16 %, Fe 9,52 %; gefunden: C 43,90 %, H: 4,16 %, N 7,30 % Fe 7,74 %; IR (s. Kapitel 4.5);

3.1.6. Substitution des Monodentaten zur Bildung der Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(3,3\text{-xL}^5)\text{A}]$

Ein Teil dieser Synthesen ist bereits in der Literatur veröffentlicht.^[50]



Es wurden ca. 0,5 g des Komplexes $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$ (1,01 mmol; 1 Äq.; s. Tabelle 6) bzw. ca. 0,5 g des Komplexes $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{Cl}]$ (0,85 mmol; 1 Äq.; s. Tabelle 6) in 150 ml Methanol mit Hilfe eines Ultraschallbades gelöst. Parallel wurde eine Lösung des Monodentatsalzes (1,05 Äq.) in ca. 20 ml Methanol angesetzt. Die genauen Mengen der Pseudohalogenidsalze sind dazu der Tabelle 6 zu entnehmen. Nachdem die Monodentatsalzlösung zur Komplexlösung gegeben wurde, wobei die Farbe nach rotbraun wechselte, wurde das Gemisch kurz umgeschwenkt und in ein 600 cm³ Becherglas filtriert. Das Becherglas wurde zum Kristallisieren mit Parafilm abgedeckt stehen gelassen, so dass sich auf dem Boden des Becherglases schwarze Kristalle absetzten. Anschließend konnte die Lösung abdekantiert und die Kristalle bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Tabelle 6: Ansatzberechnungen für die Substitutionsreaktionen des Monodentaten Chlorid der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-xL}^5)\text{A}]$ durch Pseudohalogenide.

Stoff	<i>m</i> / g	<i>M</i> / g · mol ⁻¹	<i>n</i> / mmol	Äq
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	0,500	497,604	1,005	1
NaN_3	0,065	65,010	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{N}_3]$	0,507	504,171	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	0,500	497,604	1,005	1
KNCO	0,082	81,115	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{NCO}]$	0,507	504,167	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	0,500	497,604	1,005	1
KNCS	0,098	97,181	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{NCS}]$	0,523	520,233	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	0,500	497,604	1,005	1
KNCSe	0,145	144,076	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{NCSe}]$	0,570	567,128	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	0,500	497,604	1,005	1
KCN	0,065	65,116	1,005	1
$[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{CN}]$	0,491	488,168	1,005	1

Stoff	m / g	M / g · mol ⁻¹	n / mmol	Äq
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl]	0,500	586,506	0,853	1
NaN ₃	0,055	65,010	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)N ₃]	0,506	593,073	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl]	0,500	586,506	0,853	1
KNCO	0,069	81,115	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCO]	0,506	593,069	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl]	0,500	586,506	0,853	1
KNCS	0,083	97,181	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCS]	0,519	609,135	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl]	0,500	586,506	0,853	1
KNCSe	0,123	144,076	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCSe]	0,559	656,030	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl]	0,500	586,506	0,853	1
KCN	0,056	65,116	0,853	1
[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)CN]	0,492	577,070	0,853	1

Identifikation von [Fe(3,3-_{Cl}L⁵)N₃], **2**: C₂₀H₂₁Cl₂FeN₆O₂ ($M = 504,171$ g/mol) [M-N₃⁻]⁺ = 460,9783 m/z ; berechnet: C 47,65 %, H 4,20 %, N 16,67%; gefunden C 43,02 %, H 4,42 %, N 10,82 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von [Fe(3,3-_{Cl}L⁵)NCO], **3**: C₂₁H₂₁Cl₂FeN₄O₃ ($M = 504,167$ g/mol) [M-NCO]⁺ = 461,0011 m/z ; berechnet C 50,03 %, gefunden C 46,39 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von [Fe(3,3-_{Cl}L⁵)NCS], **4**: C₂₁H₂₁Cl₂FeN₄O₂S ($M = 520,233$ g/mol) [M-NCS]⁺ = 461,0182 m/z ; berechnet C 48,48 %, H 4,07 %, N 10,77%, S 6,16 %; gefunden C 47,55 %, H 4,86 %, N 8,20 %, S 5,01 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von [Fe(3,3-_{Cl}L⁵)NCSe], **5**: C₂₁H₂₁Cl₂FeN₄O₂Se; ($M = 539,075$ g/mol) [M-NCSe]⁺ = 461,0068 m/z ; berechnet C 44,47 %, H 3,73 %, N 9,88%; gefunden C 43,74 %, H 3,87 %, N 7,09 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von [Fe(3,3-_{Cl}L⁵)CN], **6**: C₂₁H₂₁Cl₂FeN₄O₂ $m = 0,225$ g (54 %); ($M = 488,168$ g/mol) [M-CN]⁺ = 461,1233 m/z ; berechnet C 51,67 %, gefunden C 48,65 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von [Fe(3,3-_{Br}L⁵)N₃], **8**: C₂₀H₂₁Br₂FeN₆O₂ $m = 0,344$ g (68 %); ($M = 593,073$ g/mol) [M-N₃]⁺ = 548,9317 m/z ; berechnet C 40,50 %, H 3,57 %, N 14,17%; gefunden C 40,63 %, H 3,54 %, N 14,08 %; IR (s. Kapitel 4.5).

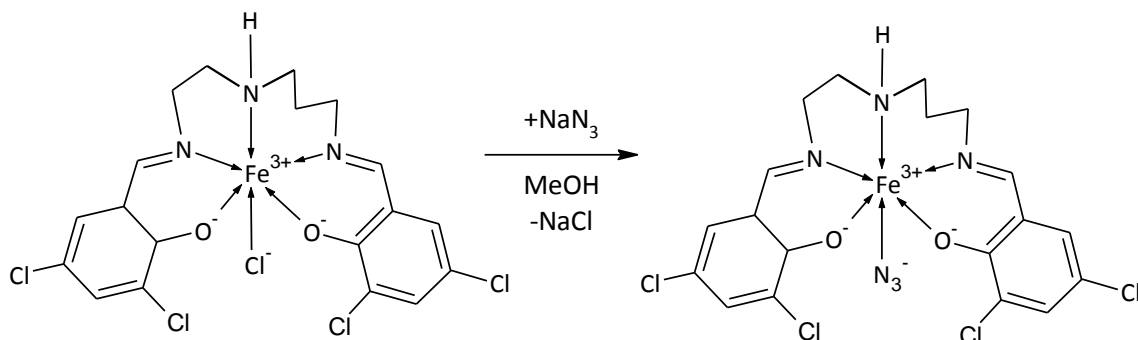
Identifikation von [Fe(3,3-_{Br}L⁵)NCO], **9**: C₂₁H₂₁Br₂FeN₄O₃ ($M = 593,069$ g/mol) [M-NCO]⁺ = 550,9291 m/z ; berechnet C 42,53 %, gefunden C 38,67 %.

Identifikation von [Fe(3,3-_{Br}L⁵)NCS], **10**: C₂₁H₂₁Br₂FeN₄O₂S $m = 0,410$ g (79 %); ($M = 609,135$ g/mol) [M-NCS]⁺ = 548,9207 m/z ; berechnet C 41,41 %, H 3,47 %, N: 9,20 %, S 5,26 % Fe 9,20 %; gefunden C 41,22 %, H 3,82 %, N 8,12 %, S 1,59 % Fe 8,52 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von [Fe(3,3-_{Br}L⁵)NCSe], **11**: C₂₁H₂₁Br₂FeN₄O₂Se $m = 0,413$ g (74 %); ($M = 656,03$ g/mol) [M-NCSe]⁺ = 548,9427 m/z ; berechnet C 38,45 %, H 3,23 %, N 8,54% Fe 8,51 %; gefunden C 40,12 %, H 3,87 %, N 7,09 % Fe 8,88 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{CN}]$, **12**: $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{FeN}_4\text{O}_2$ ($M = 577,07 \text{ g/mol}$) $[\text{M-CN}]^+ = 548,9182 \text{ m/z}$; berechnet C 43,71 %, gefunden C 41,27 %; IR (s. Kapitel 4.5).

3.1.7. $[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{N}_3]$



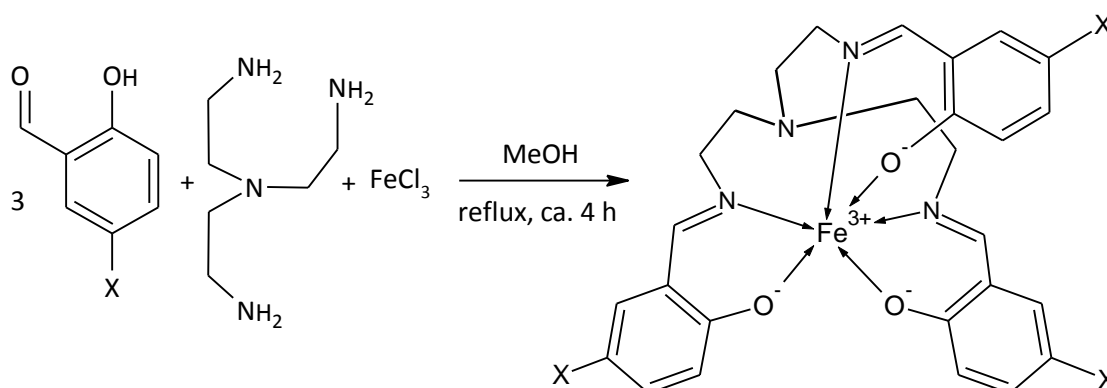
Die Synthese fand in Zusammenarbeit mit C. Krüger^[51] statt. Es wurden ca. 0,5 g $[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{Cl}]$ (0,905 mmol; 1 Äq.) in 150 ml Methanol mit Hilfe eines Ultraschallbades gelöst. Parallel wurde eine Lösung aus 0,062 g NaN₃ (0,950 mmol; 1,05 Äq.) in ca. 20 ml Methanol angesetzt. Nachdem die Monodentatsalzlösung zur Komplexlösung gegeben wurde, wobei die Farbe nach rotbraun wechselte, wurde das Gemisch kurz umgeschwenkt und in ein 600 cm³ Becherglas filtriert. Das Becherglas wurde zum Kristallisieren mit Parafilm abgedeckt stehen gelassen, so dass sich auf dem Boden des Becherglases schwarze Kristalle absetzten. Anschließend konnte die Lösung abdekantiert und die Kristalle bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Identifikation von **VI**: $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{FeN}_6\text{O}_2$; ($M = 559,034 \text{ g/mol}$) $[\text{M-N}_3]^+ = 514,9028, \text{ m/z}$; berechnet C 40,82 %, H 3,07 %, N 15,03%; gefunden C 40,75 %, H 2,97 %, N 14,92 %.

3.2. Dendritische Systeme

Die Synthese sowohl des dendritischen Gerüstes als auch des dendritischen Liganden erfolgte analog der Methode von Moors und Vögtle.^[52]

3.2.1. $[\text{Fe}(2,2,2\text{-}_x\text{L}^6)]$ als Vertreter der G^0 -Komplexe



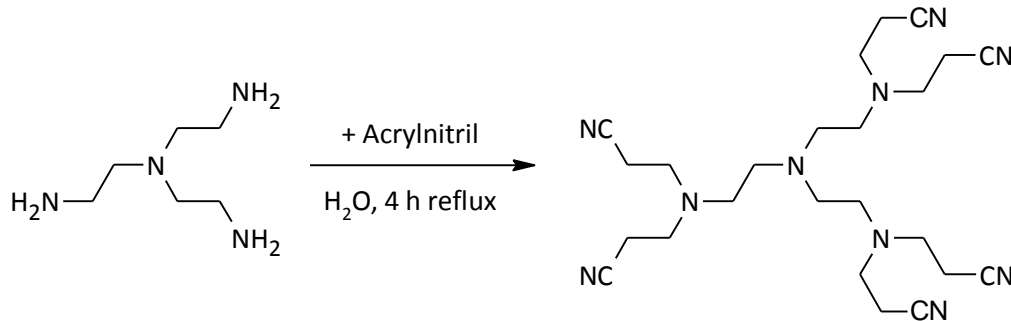
In einem Zweihalskolben wurden 0,448 g 5-Chlorosalicylaldehyd (2,863 mmol; 3 Äq.) in 35 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 0,15 ml Tris(2-aminoethyl)amin (1,002 mmol; 1,05 Äq.) hinzugegeben. Dabei fand ein Farbumschlag nach gelb statt. Das Gemisch wurde 90 Minuten refluxiert und anschließend mit einer Lösung aus 0,258 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,954 mmol; 1 Äq.) in 10 ml Methanol versetzt. Nachdem die Farbe dabei zu dunkelviolett umgeschlagen ist, wurde die Reaktion für 120 Minuten refluxiert und anschließend über Nacht (ca. 16 h) in den Kühlschrank gestellt. Der dabei ausgefallene Niederschlag wurde filtriert, mit wenig Methanol gewaschen und erst in Aceton sowie danach in Methanol umkristallisiert, so dass die Zielverbindung als dunkelviolette bis schwarze Kristalle erhalten wurden.

Identifikation von $[\text{Fe}(2,2,2\text{-Cl}^6)]$, **20**: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{FeN}_4\text{O}_4$ $m = 0,590 \text{ g}$ (91 %); ($M = 646,75 \text{ g/mol}$) $[\text{M-MeO}]^+ = 613,9852 \text{ m/z}$; berechnet C 52,76 %, H 3,94 %, N 9,11%; gefunden C 51,20 %, H 4,18 %, N: 8,50 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Für die 5-Bromosubstituierte Verbindung wurde analog verfahren. Dafür wurden 2,021 g 5-Bromosalicylaldehyd (10,053 mmol; 5,1 Äq.), 0,5 ml Tris(2-aminoethyl)amin (3,280 mmol; 1,67 Äq.) und 0,532 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,969 mmol; 1 Äq.) eingesetzt.

Identifikation von $[\text{Fe}(2,2,2\text{-Br}^6)]$, **21**: $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{Br}_3\text{FeN}_4\text{O}_3$ $m = 0,346 \text{ g}$ (14 %); ($M = 748,061 \text{ g/mol}$) $[\text{M+H}^+]^+ = 745,9288 \text{ m/z}$; berechnet C 43,35 %, H 3,23 %, N 7,49%; gefunden C 49,66 %, H 4,52 %, N 5,69 %; IR (s. Kapitel 4.5).

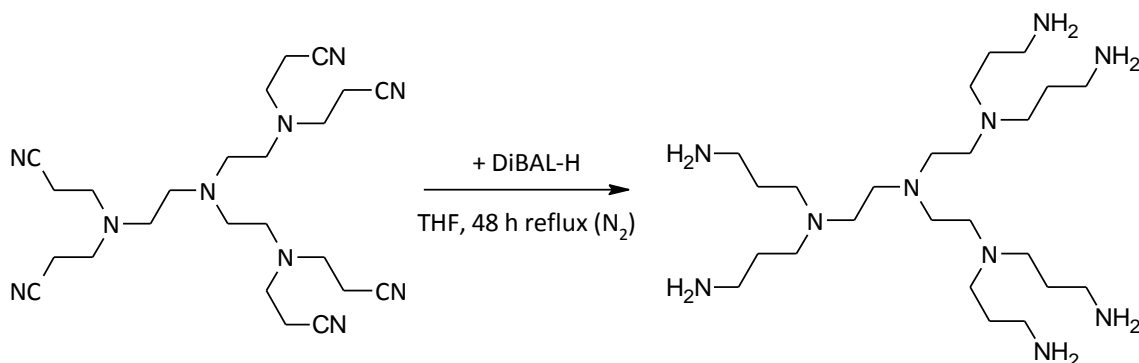
3.2.2. Generationsaufbau



Zu einer Lösung aus 7,75 g Tris(2-aminoethyl)amin (53 mmol; 1 Äq.) in 40 ml Wasser wurden 42 ml Acrylnitril (636 mmol; 12 Äq.) gegeben. Das Gemisch wurde 4 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, bis das Produkt als gelbes Öl erhalten wurde.

Identifikation: $C_{24}H_{36}N_{10}$ $m = 24,622$ g (ca. 100 %); ($M = 464,610$ g/mol)
[$M+H^+$] $^+$ = 465,3135, m/z ; 1H -NMR $\delta_H = 2,91$ (12 H, t, RN- CH_2 -), 2,72 (6 H, t, Kern1), 2,65 (6 H, t, Kern2), 2,52 (12 H, t, CH_2 -CN) ppm; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 2246$ $\nu(C\equiv N)$, 1469 $\delta(C-H)$, 1421 $\delta(-CH_2-CN)$ cm^{-1} .

3.2.3. Nitrilreduktion



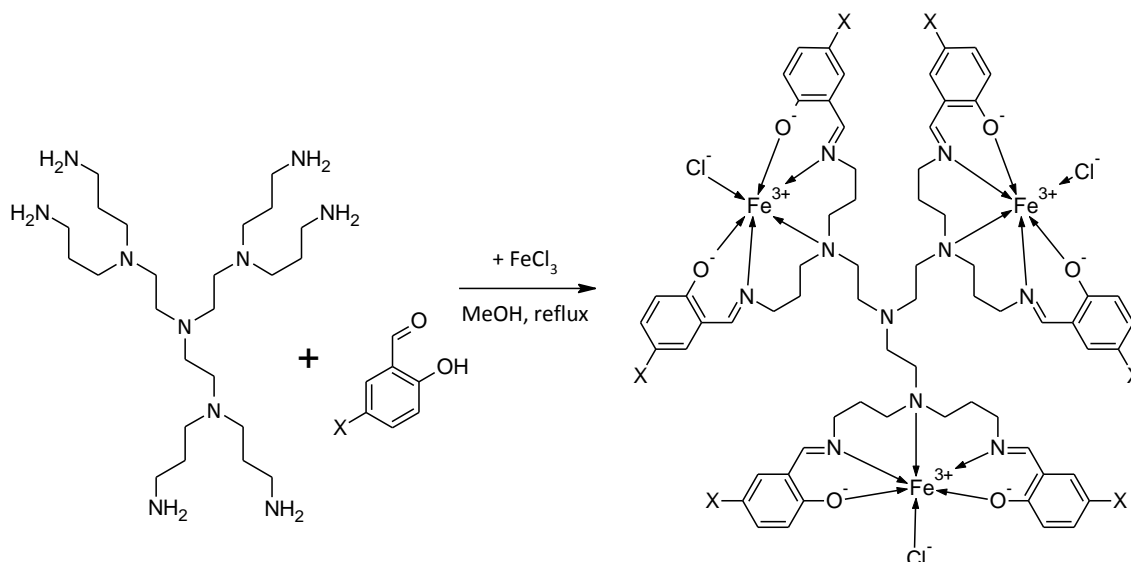
Unter Stickstoffatmosphäre wurden 9,307 g der zuvor hergestellten Nitrilstufe (20,032 mmol; 1 Äq.) der ersten Generation G¹ des Polypropylenimins in 200 ml trockenem THF gelöst und mit 360 ml einer 1 M Lösung aus DIBAL-H in Heptan (18 Äq) versetzt. Das Gemisch wurde 72 h unter Rückfluss und Stickstoffatmosphäre gerührt.

Anschließend wurde die Lösung mit Methanol versetzt, bis keine weitere Niederschlagsbildung zu beobachten war. Der Niederschlag wurde abfiltriert und ausgiebig mit Methanol gewaschen. Die vereinigten Methanol-Phasen wurden unter vermindertem Druck eingeeengt und dabei ausfallender Feststoff erneut abfiltriert, der Filter gewaschen und das Filtrat eingeeengt, bis das Produkt als gelbes Öl erhalten wurde.

Identifikation: C₂₄H₆₀N₁₀ *m* = 8,153 g (83 %); (*M* = 488,800 g/mol) [M+2 H⁺]²⁺ = 245,0679 *m/z*; ¹H-NMR δ_H = 2,70 - 2,46 (48 H, m, R-CH₂-N), 1,57 (12 H, m, CH₂-CH₂-CH₂) ppm; IR (KBr) $\tilde{\nu}$ = 1651 δ(N-H), 1440 δ(C-H), 657 γ(N-H) cm⁻¹.

3.2.4. $[\text{Fe}_x(\text{Dendr})\text{Cl}]$ als Vertreter der G^1 -Komplexe

Diese Synthesen sind bereits in der Literatur veröffentlicht.^[50]



In einem Zweihalskolben wurden 0,471 g 5-Chlorosalicylaldehyd (3,007 mmol; 6 Äq.) in 35 ml Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 0,15 g G^1 vom Polypropylenamindendrimer (1,002 mmol; 1 Äq.) hinzugegeben. Dabei fand ein Farbumschlag nach gelb statt. Das Gemisch wurde 60 Minuten refluxiert und anschließend mit einer Lösung aus 0,271 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,002 mmol; 3 Äq.) in 10 ml Methanol versetzt. Nachdem die Farbe dabei zu dunkelviolett umgeschlagen ist, wurde die Reaktion für 120 Minuten refluxiert und anschließend über Nacht (ca. 16 h) in den Kühlschrank gestellt. Danach konnte das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Identifikation von $[\text{Fe}_{\text{Cl}}(\text{Dendr})\text{Cl}] \cdot 2 [\text{Fe}(\text{MeOH})_6]\text{Cl}_3$, **22**: $\text{C}_{78}\text{H}_{120}\text{Cl}_{15}\text{Fe}_5\text{N}_{10}\text{O}_{18}$ $m = 0,749$ g (42 %); ($M = 2296,864$ g/mol) berechnet C 40,79 %, gefunden C 41,23 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Für die 5-Bromosubstituierte Verbindung wurde analog verfahren. Dafür wurden 2,021 g 5-Bromosalicylaldehyd (10,053 mmol; 6 Äq.), 0,5 ml G^1 vom Polypropylenamindendrimer (3,280 mmol; 1 Äq.) und 0,532 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (1,969 mmol; 3 Äq.) eingesetzt.

Identifikation von $[\text{Fe}_{\text{Br}}(\text{Dendr})\text{Cl}] \cdot [\text{Fe}(\text{MeOH})_6]\text{Cl}_3$, **23**: $\text{C}_{78}\text{H}_{120}\text{Cl}_{15}\text{Fe}_5\text{N}_{10}\text{O}_{18}$ $m = 5,106$ g (83 %); ($M = 2209,114$ g/mol) berechnet C 39,15 %, gefunden C 39,13 %; IR (s. Kapitel 4.5).

3.2.5. Substitution des Monodentaten zur Bildung der dendritischen Verbindungen des Typs $[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{A}]$

Es wurden 0,5 g des $[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{Cl}]$ -Komplexes (0,27 mmol; 1 Äq.) unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbades in 250 ml Methanol aufgenommen. Nach der Filtration der Mischung wurde das Filtrat mit einer parallel angesetzten Lösung des Monodentatsalzes (1,05 Äq.) in ca. 20 ml Methanol versetzt. Die genauen Mengen der Pseudohalogenidsalze sind dazu der Tabelle 7 zu entnehmen. Das Becherglas mit dem Reaktionsgemisch wurde zum Ausfallen mit einem Uhrglas bedeckt sieben Tage offen stehen gelassen. Anschließend konnte die Lösung filtriert und der Niederschlag nach kurzem Waschen mit Methanol bei Raumtemperatur getrocknet werden.

Tabelle 7: Ansatzberechnungen für die Substitutionsreaktionen des Monodentaten Chlorid der Verbindungen $[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{A}]$ durch Pseudohalogenide.

Stoff	m / g	M / g · mol ⁻¹	n / mmol	Äq
$[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{Cl}]$	0,501	1854,659	0,270	1
NaN_3	0,055	65,010	0,810	3
$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$	0,506	593,073	0,270	1
$[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{Cl}]$	0,500	586,506	0,270	1
KNCS	0,078	97,181	0,809	3
$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$	0,518	609,135	0,270	1
$[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{Cl}]$	0,503	586,506	0,271	1
KNCSe	0,118	144,076	0,814	3
$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$	0,560	656,030	0,271	1

Identifikation von $[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{N}_3]$, **24**: $\text{C}_{66}\text{H}_{72}\text{Br}_6\text{Fe}_3\text{N}_{19}\text{O}_6$ $m = 0,033$ g (7 %); ($M = 1874,361$ g/mol); IR (s. Kapitel 4.5).

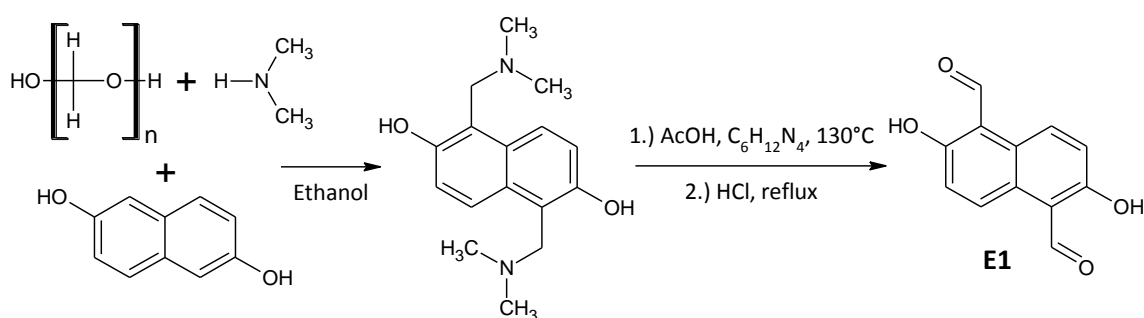
Identifikation von $[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{NCS}]$, **25**: $\text{C}_{69}\text{H}_{72}\text{Br}_6\text{Fe}_3\text{N}_{13}\text{O}_6\text{S}_3$ $m = 0,034$ g (7 %); ($M = 1922,547$ g/mol) berechnet C 43,11 %, S 5,00 %, gefunden C 42,80 %, S 5,24 %; IR (s. Kapitel 4.5).

Identifikation von $[\text{Fe}_{(\text{Br})\text{Dendr}}\text{NCSe}]$, **26**: $\text{C}_{69}\text{H}_{72}\text{Br}_6\text{Fe}_3\text{N}_{13}\text{O}_6\text{Se}_3$ $m = 0,055$ g (10 %); ($M = 2063,232$ g/mol) berechnet C 40,17 %, gefunden C 41,68 %; IR (s. Kapitel 4.5).

3.3. Polymere Systeme des Typs [Fe(Poly)A]

Es sei darauf hingewiesen, dass ein Teil der Synthesen an den [Fe(Poly)A]-Verbindungen für die Abschlussarbeit „Polymere Schiff-Basen-Koordinationsverbindungen“^[53] zur Erlangung des Grades Bachelor of Science (B.Sc.), die während dieser Dissertationschrift unter der Anleitung des Autors entstanden ist, durchgeführt wurden.

3.3.1. 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyd

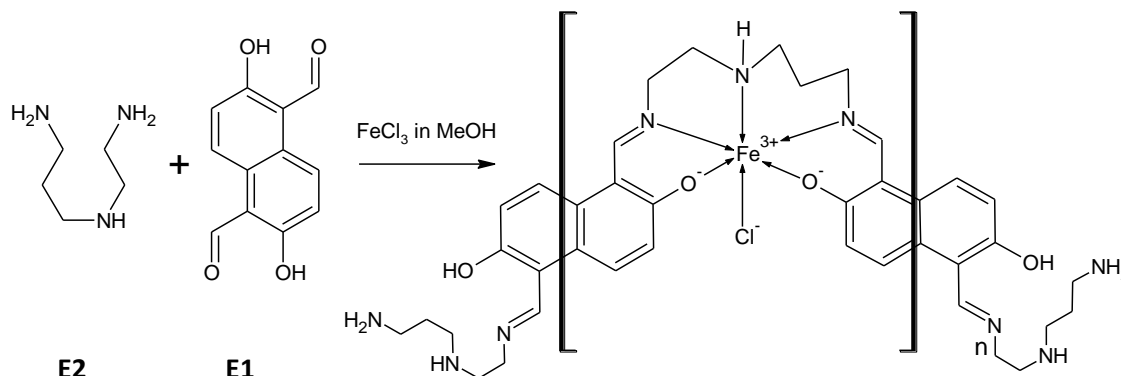


Die Synthese fand nach der Methode von Kuriakose *et al.*^[54] und Houjou *et al.*^[55] unter Zusammenarbeit mit B. Schremmer^[53] statt. Dazu wurden 0,9 g Paraformaldehyd (29,97 mmol; 2,67 Äq.) in einem Zweihalskolben in 55 ml Ethanol in der Hitze gelöst. Unter Rühren und Wasserbadkühlung wurden 3,5 ml Dimethylamin (40 % in Ethanol) hinzugegeben. Parallel wurden 1,8 g 1,6-Dihydroxynaphthalin (11,24 mmol; 1 Äq.) in Ethanol gelöst und anschließend zu dem gekühlten Gemisch hinzugegeben. Der dabei entstehende Feststoff wurde filtriert und in Toluol umkristallisiert.

Anschließend wurde der Feststoff in Essigsäure gelöst (81 %) und mit 4,43 g Hexamethylentetramin (31,61 mmol; 2,81 Äq.) vier Stunden bei 130 °C gekocht und der entstandene Niederschlag bei Raumtemperatur filtriert sowie mit Methanol gewaschen. Das Filtrat wurde mit ca. 31 ml Salzsäure (4,5 M) versetzt und 90 Minuten unter Rückfluss gekocht. Der dabei entstandene gelbe nadelförmige Niederschlag wurde filtriert, in Chloroform umkristallisiert und getrocknet.

Identifikation: C₁₂H₈O₄ ($M = 216,189 \text{ g/mol}$) $[M+H]^+$ (Zwischenprodukt) = 230,1099 m/z ; ¹H-NMR $\delta_H = 10,89$ (2 H, s, CHO), 9,00 (2 H, d, an C8 & C4), 7,34 (2 H, d, C3 & C7), 4,64 (2 H, s, OH) ppm; IR (KBr) ; IR (KBr) $\tilde{\nu} = 1641 \text{ v(RHCO)}$, 1413 { v(C-OH) , $\delta(\text{O-H})$, $\beta(\text{R-CHO})$ }, 1360 { v(C-OH) , $\delta(\text{O-H})$, $\beta(\text{R-CHO})$ }, 836 $\gamma(\text{C-H}) \text{ cm}^{-1}$.

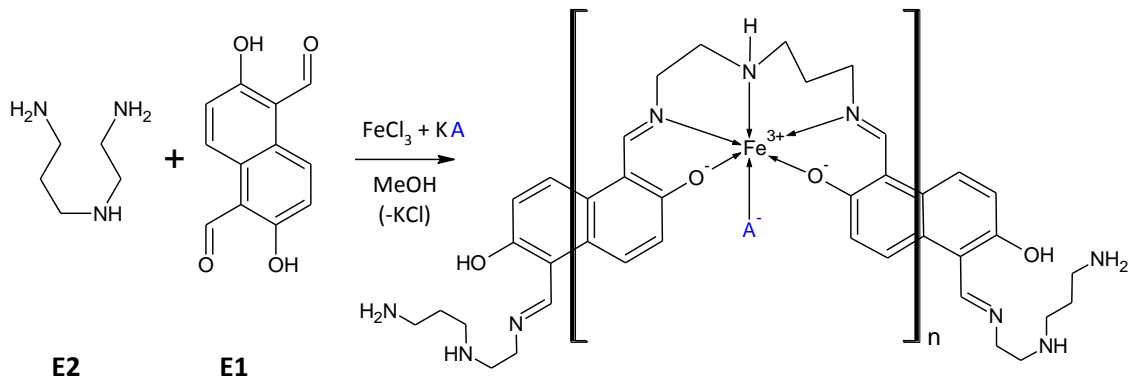
3.3.2. Koordinationspolymer [Fe(Poly)Cl]



In einem Zweihalskolben wurden 0,173 g (0,8 mmol, 1 Äq.) des 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyds in 75 ml leicht erwärmten Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 0,1 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin (0,8 mmol; 1 Äq.) hinzugegeben und das Gemisch 90 Minuten refluxiert bis ein Farbumschlag nach orange zu beobachten war. Anschließend wurde eine Lösung aus 0,216 g FeCl₃ · 6 H₂O (0,8 mmol; 1 Äq.) in 10 ml Methanol hinzugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach dunkelgrün/schwarz stattfand. Nach 60 Minuten Rührens unter Rückfluss wurde die Lösung über Nacht ohne weitere Temperaturzufuhr weiter gerührt. Anschließend wurde auf ca. ¼ des Ausgangsvolumens eingeeengt und filtriert, um das Koordinationspolymer zu erhalten.

Identifikation von [Fe(Poly)Cl], **27**: C₆₆H₇₂Br₆Fe₃N₁₉O₆ $m = 0,276$ g (89 %); ($M = 1874,361$ g/mol) berechnet & gefunden siehe Kapitel 4.7; IR siehe Kapitel 4.5.

3.3.3. Koordinationspolymere [Fe(Poly)A]



Die Synthesen fanden in Zusammenarbeit mit B. Schremmer^[53] statt. In einem Zweihalskolben wurden 0,173 g (0,8 mmol, 1 Äq.) des 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyds in 75 ml leicht erwärmten Methanol gelöst. Unter Rühren wurden 0,1 ml *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin (0,8 mmol; 1 Äq.) hinzugegeben und das Gemisch 90 Minuten refluxiert bis ein Farbumschlag nach orange zu beobachten war. Anschließend wurden parallel eine Lösung aus 0,216 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0,8 mmol; 1 Äq.) in 10 ml Methanol sowie eine Lösung aus eines Monodentatsalzes in Methanol angesetzt und zusammen hinzugegeben. Die genauen Mengenangaben der Monodentatsalze sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Nach 60 Minuten rühren unter Rückfluss, wurde die Lösung über Nacht ohne weitere Temperaturzufuhr weiter gerührt. Anschließend wurde auf ca. ein Viertel des Ausgangsvolumens eingengt und filtriert, um das Koordinationspolymer zu erhalten.

Tabelle 8: Ansatzberechnung der Pseudohalogenide zum Umsatz zu den polymeren Koordinationsverbindungen [Fe(Poly)A].

Stoff	m / g	M / g · mol ⁻¹	n / mmol	Äq
NaN_3	0,156	65,010	2,400	3
[Fe(Poly) N_3]	0,		0,800	1
KNCS	0,233	97,181	2,400	3
[Fe(Poly) NCS]	0,		0,800	1
KNCSe	0,346	144,076	2,400	3
[Fe(Poly) NCSe]	0,		0,800	1
KCN	0,156	65,116	2,400	3
[Fe(Poly) CN]	0,		0,800	1

Die Identifikation ist in den Kapiteln 4.5 und 4.7 beschrieben.

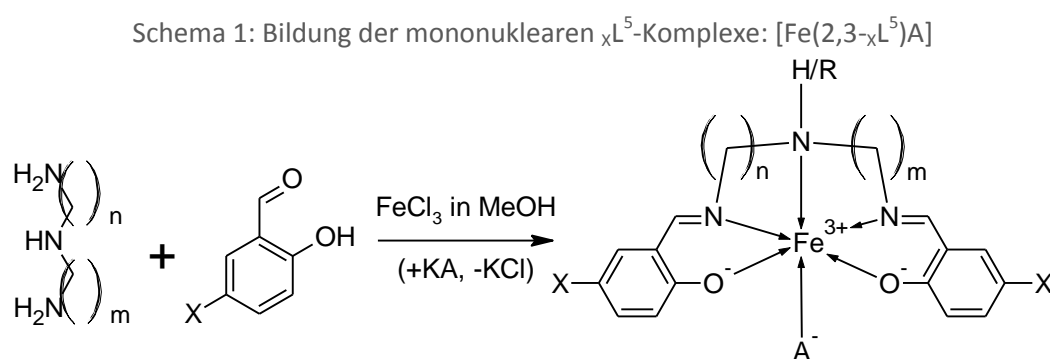
4. Null- und eindimensionale Koordinationsverbindungen auf Basis von Schiff'schen Basen

Ziel war es, mehrere nach Möglichkeit schaltbare Koordinationsverbindungen in einem Makromolekül zu vereinen. Dazu wurden zunächst neue schaltbare Moleküle gesucht. Anschließend bestand eine Strategie darin, diese mononuklearen Einheiten über ein dendritisches Gerüst zu vereinen. So sollten aus den nulldimensionalen Monomeren quasi-nulldimensionale Trimere geschaffen werden. Eine weitere Strategie bestand darin mononukleare Einheiten zu eindimensionalen Polymeren zu vereinen. Im letzten Teil dieser Dissertationsschrift wurden dreidimensionale spintragende Eisenverbindungen mittels Mößbauerspektroskopie untersucht und analysiert.

Aufgrund der Ähnlichkeit der Vertreter der null- sowie eindimensionalen Koordinationszentren folgen diese direkt im Anschluss. In Kapitel 5 werden die dreidimensionalen Koordinationszentren behandelt.

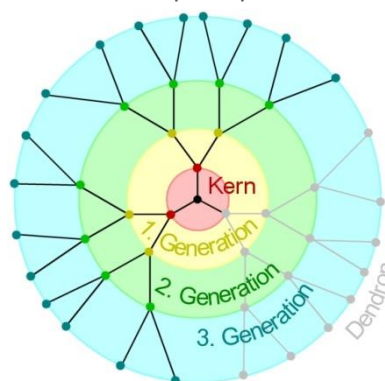
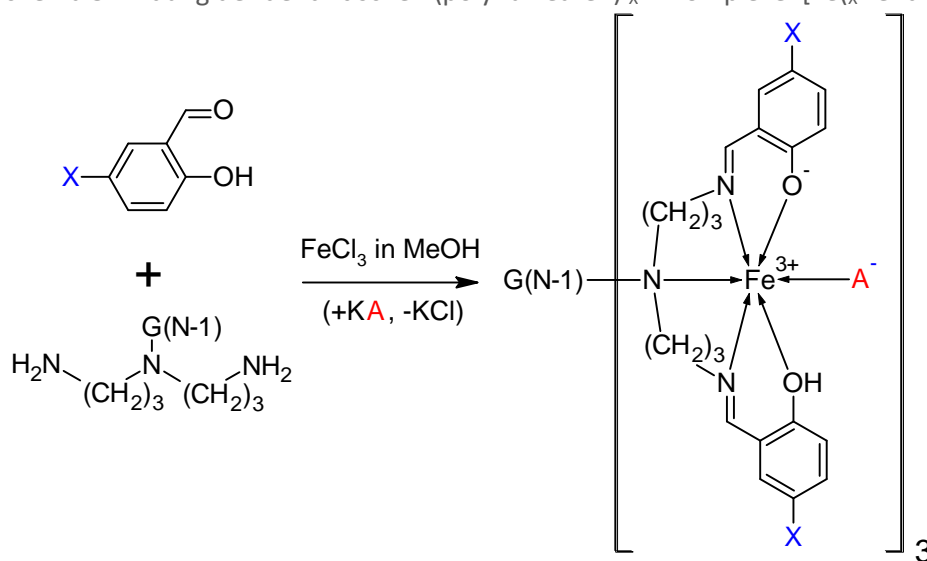
4.1. Verbindungsübersicht und Nomenklatur

Die Verbindungsklasse der $[\text{Fe}(2,3-\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen ist eingehend untersucht.^[12,15-17,56-58] In dieser Arbeit wurden anstelle der asymmetrischen Pentadentatliganden mit $(\text{CH}_2)_2$ - und $(\text{CH}_2)_3$ -Bausteinen (siehe Schema 1, $n = 2$; $m = 3$) zwischen dem Imin- und Aminstickstoffatom die Gruppe der symmetrischen Pentadentatligandenkomplexe synthetisiert und untersucht. Dies waren sowohl Komplexe mit doppeltem $(\text{CH}_2)_2$ - ($n = m = 2$) als auch doppeltem $(\text{CH}_2)_3$ -Baustein ($n = m = 3$) zwischen den beiden Stickstoffatomen der Imin- und Aminfunktion.



Diese Monomere können unter anderem über aliphatische Polyamine, welche das Amin-Proton des Komplexes substituieren, zu größeren polynuklearen Makromolekülen kombiniert werden. So wurden drei mononukleare Einheiten über die Peripherie von Dendrimern zu einem dendritischen trinuklearen Komplexsystem kombiniert. Als Dendrimere wurden Polypropylenimine mit der Kern-Einheit Tris(aminoethyl)amin verwendet. (siehe Schema 3).

Schema 2: Aufbauprinzip der Dendrimere


 Schema 3: Bildung der dendritischen (polynuklearen) xL^5 -Komplexe: $[Fe_x(\text{Dendr})A]$


Ein anderer Ansatz für die Schaffung neuartiger polynuklearer Verbindungen bestand darin, die Monomere durch substituierte aromatische Ringe miteinander zu verknüpfen. Dazu wurde anstelle der 5-Halosubstituierten Salicylaldehyde 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyd verwendet (siehe Schema 4), da die Arbeitsgruppe von R. Boča zeigen konnte, dass die Monomere ein Schaltverhalten aufweisen.^[12,17,59]

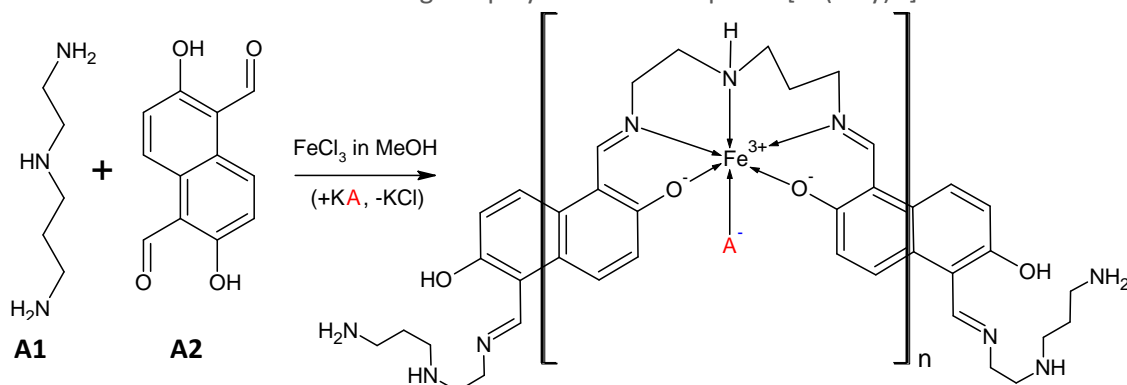
 Schema 4: Bildung der polymeren L^5 -Komplexe: $[Fe(\text{Poly})A]$


Tabelle 9 gibt einen Überblick der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten und zum Vergleich herangezogenen weiteren Verbindungen. Daneben gibt sie Auskunft über die in den folgenden Kapiteln verwendeten Abkürzungen der jeweiligen Verbindungen.

Tabelle 9: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen (**1 – 32**) neben weiteren ähnlichen zur Diskussion verwendeten Verbindungen (**I - XI**) und ihre Abkürzungen.

Summenformel	Abkürzung	Summenformel	Abkürzung
[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)Cl]	1	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl]	7
[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)N ₃]	2	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)N ₃]	8
[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCO]	3	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCO]	9
[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCS]	4	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCS]	10
[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCSe]	5	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCSe]	11
[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)CN]	6	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)CN]	12
[Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)Cl]	13	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)Cl]	16
[Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)NCS]	14	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)N ₃]	17
[Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)NCSe]	15	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)NCS]	18
[Fe(2,2,2- _{Cl} L ⁶)]·MeOH	20	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)NCSe]	19
[Fe(2,2,2- _{Br} L ⁶)]	21	[Fe(Poly)Cl]	27
[Fe(_{Cl} Dendr)Cl]	22	[Fe(Poly)N ₃]	28
[Fe(_{Br} Dendr)Cl]	23	[Fe(Poly)NCO]	29
[Fe(_{Br} Dendr)N ₃]	24	[Fe(Poly)NCS]	30
[Fe(_{Br} Dendr)NCS]	25	[Fe(Poly)NCSe]	31
[Fe(_{Br} Dendr)NCSe]	26	[Fe(Poly)CN]	32
[Fe(2,3- _{Cl} L ⁵)NCS] ⁷	I	[Fe(2,2- _{30Et} L ⁵)NCS] ⁸	VII
[Fe(2,3- _{Cl} L ⁵)NCSe] ⁷	II	[Fe(2,3- _{30Et} L ⁵)N ₃] ⁸	VIII
[Fe(2,3- _{Br} L ⁵)N ₃] ⁹	III	[Fe(2,3- _{30Me} L ⁵)N ₃] ¹⁰	IX
[Fe(2,3- _{Br} L ⁵)NCS] ⁹	IV	[Fe(2,2,2- _{Cl} L ⁶)]·H ₂ O ¹¹	X
[Fe(2,3- _{Br} L ⁵)NCSe] ⁹	V	[Ni(L ⁶)-Fe-(L ⁶ Ni)] ¹²	XI
[Fe(2,3- _{3,5Cl} L ⁵)N ₃]	VI		

⁷ Aus der Literatur ^[15] abrufbar bei CCDC unter der Nummer 900761-900765

⁸ Aus der Literatur ^[17] abrufbar bei CCDC unter der Nummer 995955–995963

⁹ Aus der Literatur ^[16] abrufbar bei CCDC unter der Nummer 998903–998906

¹⁰ Aus der Literatur ^[12] abrufbar bei CCDC unter der Nummer 823940–823952 and 836987

¹¹ Aus der Literatur ^[84] abrufbar bei CCDC unter der Nummer 1123423

¹² Aus der Literatur ^[82] abrufbar bei CCDC unter der Nummer 293098-293099

4.2. Verwendete Geräte

Viele der dargestellten Verbindungen wurden eingehend mit temperaturabhängiger Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) sowie mit zum Teil temperaturabhängiger Mößbauerspektroskopie untersucht.

Für die Messungen der IR-Spektroskopie wurden die Proben jeweils in eine Kaliumbromidmatrix eingebettet und zu Tabletten von 1 mm Stärke und 13 mm Durchmesser gepresst in einem Tensor-27 Spektrometer der Firma Bruker untersucht. Für die temperaturabhängigen Messungen wurden die Tabletten in einem DE-204AF Kryostaten mit DMX-20 Interface und angeschlossenem ARS-2HW Helium-Kompressor der Firma ARSCryo auf bis zu 10 K abgekühlt. Die Temperatur wurde dabei mit einem Pt-Thermoelement an einem 331 Temperaturkontrollgerät der Firma LakeShore überwacht.

Für die Messungen der Mößbauerspektroskopie bei 77 K wurden jeweils ca. 100 mg Probe an den kupferummantelten und mit Styropor isolierten Fuß eines Flüssigstickstoffreservoirs in den Strahlengang eines Mößbauerspektrometers mit angeschlossenem Proportionalzählrohr der Firma WissEl (Starnberg) in Transmissionsgeometrie gebracht. Dieses Gerät wurde ebenfalls für einige Messungen bei $T = 296$ K verwendet.

Für die übrigen Messungen der Mößbauerspektroskopie bei 296 K wurden jeweils ca. 100 mg Probe in den Strahlengang eines MIMOS II Mößbauerspektrometers der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit angeschlossenem Si-PIN-Detektor in Transmissionsgeometrie gebracht.^[60]

Anschließend wurden Lorentzfunktionen an die erhaltenen Daten mithilfe des Programms RECOIL 1.05^[61] angepasst, um die Parameter δ_{IS} und ΔE_{Q} der jeweiligen Proben zu ermitteln. Alle ermittelten Daten sind relativ zu α -Eisen angegeben.

Die Pulverdiffraktogramme wurden an einem D2 PHASER mit Lynxeye-Detektor der Firma Bruker in Reflexionsgeometrie (Cu-K_{α} , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) aufgenommen. Dazu wurden ca. 10 mg Probe auf die polierte Oberfläche eines Si-Einkristalls, die entlang der $\{911\}$ -Netzebenenchar verlief, gebracht. Die anschließende Indizierung der Reflexe erfolgte mit dem Programm WINX^{pow[62]} der Firma STOE & Cie GmbH.

Die Einkristalldiffraktogramme wurden an einem KAPPA APEX II CCD der Firma Bruker, welches mit einem Graphitmonochromator ausgerüstet ist, aufgenommen (Cu-K_{α} , $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Die Kristalle wurden mit einem Oxford Cryosystems Stickstoffkühler auf 233 K gekühlt. Alle Strukturen wurden mit Hilfe der direkten Methode von SHELX-2015^[63], welches im WinGX Programmpaket implementiert wurde, gelöst.^[64] Anschließend wurden die Strukturen mit Hilfe der *full-matrix least-squares*-Methode ($F_{\text{o}}^2 - F_{\text{c}}^2$) mit SHELXTL verfeinert, wobei für alle Nicht-Wasserstoffatome Anisotropie angenommen wurde. Die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome wurden bestimmt, während die kohlenstoffgebundenen an die berechneten Stellen gesetzt und mit Hilfe der *riding model* Näherung ($U_{\text{iso}} = 1.2/1.5 U_{\text{eq}}$)

bestimmt wurden. Die Strukturen wurden mit der Software MERCURY des Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) gezeichnet und dargestellt.^[65]

Die Reihe der $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{A}]$ -Komplexe sowie die dendritische Verbindung $[\text{Fe}(\text{ClDendr})\text{Cl}]$ wurden mittels Thermogravimetrie und gekoppelter Differenzkalorimetrie auf Reinheit und Zersetzungsverhalten untersucht. Dazu wurden 7–13 mg Probe in einen Korundtiegel in einem STA 409 PC-Gerät der Firma Netzsch bei 5 K/min in einem Strom aus künstlicher Luft (80 % Ar, 20 % O₂) bis auf 1000 °C erhitzt. Einige der Verbindungen wurden auch an einem STA 429 CD-Gerät der Firma Netzsch unter einem Strom aus Druckluft mit einer Heizrate von 5 K/min auf 1000 °C erhitzt.

4.3. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an Einkristallen

In der Tabelle 10 sowie Tabelle 11 sind die Zellparameter der gewonnen kristallographischen Daten, die aus den Strukturen der Einkristalle bestimmt werden konnten, aufgelistet. Die sieben pentadentathaltigen Verbindungen, die mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht wurden, kristallisieren in der Raumgruppe $P 2_1/c$ im Falle der Verbindungen $[\text{Fe}(2,3\text{-35ClL}^5)\text{N}_3]$ (**VI**), $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ (**10**) und $[\text{Fe}(3,3\text{-xL}^5)\text{NCSe}]$ (**11**, **5**), in der Raumgruppe $P 2_1/n$ im Falle der azidhaltigen Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$ und $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$ (**8**, **17**) sowie in der Raumgruppe $P bca$ im Falle der Verbindung $[\text{Fe}(2,2\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$ (**15**). Außerdem konnte die Kristallstruktur einer der hexadentathaltigen Verbindungen, $[\text{Fe}(2,2,2\text{-ClL}^6)]$ (**20**) ermittelt werden, welche in der Raumgruppe P -1 kristallisiert.

Tabelle 10: Zellparameter der Verbindungen **20**, **17**, **8**, **VI**, die aus den Daten der Röntgendiffraktometrie an Einkristallen bestimmt wurden.

Verbindung	20	17	8	VI
Formel	$[\text{Fe}(2,2,2\text{-ClL}^6)] \cdot \text{MeOH}$	$[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$	$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$	$[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{N}_3]$
$M / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	646,75	565,02	593,07	559,03
T / K	233	233	233	233
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P -1	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P 2_1/c$
$a / \text{Å}$	9,5687(3)	12,7597(3)	14,6082(6)	9,6529(1)
$b / \text{Å}$	11,7028(4)	9,3975(2)	11,0993(5)	14,4869(1)
$c / \text{Å}$	13,0790(4)	17,7271(5)	15,6920(6)	16,5756(2)
$\alpha / ^\circ$	79,229(2)	90	90	90
$\beta / ^\circ$	77,925(2)	108,051(1)	116,493(2)	105,794(1)
$\gamma / ^\circ$	89,576(2)	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	1406,19(8)	2021,02(9)	2277,13(17)	2230,43(4)
Z	2	4	4	4
R	0,0658	0,0403	0,0703	0,0376

Tabelle 11: Zellparameter der Verbindungen **10**, **11**, **5**, **15**, die aus den Daten der Röntgendiffraktometrie an Einkristallen bestimmt wurden.

Verbindung	10	11	5	15
Formel	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCS]	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCSe]	[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCSe]	[Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)NCSe]
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	609,14	656,03	567,13	539,07
T / K	233	233	233	233
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$P 2_1/c$	$Pbca$
$a / \text{Å}$	8,6092(9)	8,6803(2)	8,5483(3)	11,1315(1)
$b / \text{Å}$	13,0905(15)	13,1724(3)	13,1598(5)	13,3603(1)
$c / \text{Å}$	20,664(2)	20,5693(5)	20,3751(8)	28,0966(3)
$\alpha / ^\circ$	90	90	90	90
$\beta / ^\circ$	99,715(4)	98,911(1)	98,148(2)	90
$\gamma / ^\circ$	90	90	90	90
$V / \text{Å}^3$	2295,41(4)	2323,51(9)	2268,94(15)	4178,53(6)
Z	4	4	4	8
R	0,1008	0,0567	0,0445	0,0476


Die mononuklearen Verbindungen¹³ befinden sich in einer pseudooktaedrischen Koordinationssphäre, welche aus zwei Sauerstoffatomen und drei Stickstoffatomen sowie einem weiteren Heteroatom besteht. Diese mit $\text{N}_3\text{O}_2\text{X}$ abgekürzte Ligandensphäre besitzt im Falle der Pseudohalogenide mit ihren Stickstoffdonoren den Spezialfall N_4O_2 . Königsbruggen *et al.*^[9] zeigten, dass diese oktaedrische N_4O_2 -Ligandensphäre einen *Spin-Crossover* (SCO) bei Eisen(III)-Verbindungen begünstigt.^[66,67] Die Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit bearbeitet werden, besitzen eine gewisse Anzahl an aliphatischen CH_2 -Gruppen zwischen den Stickstoffatomen. Je nachdem wie lang diese stickstoffverbindenden Ketten im Pentadentatliganden sind, werden diese Stickstoffdonoratome *meridional* oder *facial* um das Eisen angeordnet. Die *meridionale* Koordination wird dabei bei längeren C-Einheiten (länger als $(\text{CH}_2)_2$) begünstigt. Liegen stattdessen nur zwei CH_2 -Gruppen als Verbrückung der Stickstoffatome vor, so bildet sich bei der Koordination an ein Metall ein fünfgliedriger Chelatring aus. In diesem ist aufgrund der Ringspannung der *cis*-Bindungswinkel $\angle(\text{N}_{\text{Amin}}\text{FeN}_{\text{Imin}}) < 80^\circ$.

Eine Gemeinsamkeit aller $[\text{Fe}(n, m-\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen ist, dass die Sauerstoffdonoratome immer *cis*-ständig sind. Alle ermittelten Strukturen der $[\text{Fe}(3, 3-\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen weisen eine *meridionale* Anordnung der Stickstoffatome des Pentadentaten um das Eisen auf. Bei

¹³ Abgekürzt mit $[\text{Fe}(n, m-\chi\text{L}^5)\text{A}]$, vergleiche Reaktionsschemata in Kapitel 4.1.

einer Verkürzung der Kette auf $[\text{Fe}(2,3-x\text{L}^5)\text{A}]$ ist immer noch die *meridionale* Stickstoffanordnung des Pentadentaten bevorzugt, wie Untersuchungen von Krüger *et al.*^[15,16] und Masárová *et al.*^[17] zeigen. Bei einer Verkürzung auf $[\text{Fe}(2,2-x\text{L}^5)\text{A}]$ schließlich, wird eine *faciale* Anordnung bevorzugt. Der $\text{CN}_{\text{Amin}}\text{C}$ -Winkel reicht mit $\varphi = 109,04^\circ$ vom nahezu idealen Tetraederwinkel in **8** bis zu $\varphi = 114,04^\circ$ in **17**. In diese Reihe fügen sich ebenfalls die Verbindungen von Krüger^[16] und Masárová^[17], welche eine Veränderung des Substitutionsmusters am Salicylaldehyden in Position 3 anstatt in 5 vorgenommen hat, ein.

Tabelle 12: Übersicht ausgewählter Bindungslängen der Donoratome in der Ligandensphäre zum Koordinationszentrum von sowohl im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen als auch im Vergleich dazu die diskutierten Verbindungen von Krüger und Masárová.

Verbindung	Spin Zustand (RT) Fe-N-Koordination	Fe-N _{amin} / Å	Fe-N _{imin} / Å	Fe-O / Å	Fe-X / Å	φ / °	
[Fe(2,2,2-cl ⁶) ·CH ₃ OH]	HS <i>fac</i>		2,232(2)	1,977(3)	*		35,42
			2,170(3)	1,969(2)	*		86,53
			2,147(2)	1,951(2)	*		69,93
[Fe(2,2-BrL ⁵)N ₃]	HS <i>fac</i>	2,248(3)	2,121(3) 2,181(3)	1,945(2) 1,955(3)	1,983(3)	72,52	
[Fe(3,3-BrL ⁵)N ₃]	HS <i>mer</i>	2,222(5)	2,133(4) 2,104(4)	1,943(3) 1,975(5)	2,036(5)	38,75	
[Fe(3,3-BrL ⁵)NCS]	HS <i>mer</i>	2,186(6)	2,108(5) 2,121(5)	1,919(5) 1,951(4)	2,092(6)	89,74	
[Fe(3,3-BrL ⁵)NCSe]	HS → SCO <i>mer</i>	2,183(4)	2,102(4) 2,122(4)	1,919(4) 1,940(3)	2,112(4)	88,24	
[Fe(3,3-clL ⁵)NCSe]	HS <i>mer</i>	2,198(3)	2,122(3) 2,103(2)	1,915(3) 1,939(2)	2,114(3)	89,02	
[Fe(2,2-clL ⁵)NCSe]	HS <i>fac</i>	2,235(3)	2,168(3) 2,119(3)	1,917(2) 1,960(2)	2,058(3)	77,49	
[Fe(2,3-BrL ⁵)N ₃] ^[16]	HS → SCO <i>mer</i>		2,183(4)	2,117(4) 2,109(4)	1,968(3) 1,916(3)	2,048(3)	34,95
[Fe(2,3-BrL ⁵)NCS] ^[16]	HS <i>mer</i>		2,207(9)	2,099(5) 2,099(5)	1,948(5) 1,905(7)	2,111(7)	85,98
[Fe(2,3-BrL ⁵)NCSe] ^[16]	LS → SCO <i>mer</i>		2,013(7)	1,967(7) 1,937(7)	1,872(5) 1,896(6)	1,944(6)	67,69
[Fe(2,3-clL ⁵)NCS] ^[15]	LS → SCO <i>mer</i>		1,999(2)	1,947(2) 1,915(2)	1,868(1) 1,889(2)	1,944(2)	84,53
[Fe(2,3-clL ⁵)NCSe] ^[15]	LS → SCO <i>mer</i>		2,001(2)	1,948(2) 1,916(2)	1,871(2) 1,890(2)	1,952(2)	85,53
[Fe(2,3- ³⁵ ClL ⁵)N ₃]	HS <i>mer</i>		2,209(2)	2,102(2) 2,109(2)	1,946(2) 1,956(2)	2,026(2)	55,53
[Fe(2,2- ³⁰ EtL ⁵)NCS] ^[17]	HS <i>fac</i>		2,235(2)	2,118(2) 2,162(2)	1,948(1) 1,918(1)	2,084(2)	84,80

* die Linien verknüpfen die Imine, an denen die Salicylringe sitzen, zwischen denen der jeweilige Winkel aufgespannt wird.

Anhand der Daten in Tabelle 12 ist erkennbar, dass nicht nur bei den Verbindungen mit asymmetrischem Liganden, $[\text{Fe}(2,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$, sondern auch bei denen mit symmetrischem, $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ und $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$, die Fe- N_{imin} -Bindungen jeweils unterschiedlich lang sind und somit auch eine verzerrte pseudooktaedrische Ligandensphäre bilden. Ebenfalls unterschiedlich lang sind die Fe-O-Bindungen. Auffällig dabei ist, dass im Falle der $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen die jeweils kürzere in *trans*-Position zur Fe- N_{Amin} -Bindung steht. Dies trifft im Falle der $[\text{Fe}(2,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen nur auf $[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{A}]$, mit $\text{A}^- = \text{Cl}^-$, NCSe^- (**V**) und N_3^- (**III**), zu. Bei den charakterisierten Verbindungen $[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{NCS}]$ (**I**), $[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$ (**II**) und $[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ (**IV**) ist die kürzere Fe-O-Bindung in *trans*-Position zur Fe-Monodentat-Bindung und die längere in *trans*-Position zur Fe- N_{Amin} -Bindung. Intramolekular weisen die Verbindungen Winkel zwischen den Ebenen der kleinsten Fehlerquadrate, die über die aromatischen Ringe aufgespannt werden, von $\varphi = 38,75^\circ$ bis $\varphi = 89,74^\circ$ auf. Dabei sind die Winkel der azidhaltigen Verbindungen mit Stickstoffdonoratomen in *meridionaler* Anordnung $\varphi_{\text{mer}}(\text{N}_3) < 40^\circ$. Die Winkel der übrigen Verbindungen liegen zwischen $\varphi = 84^\circ$ und $\varphi = 90^\circ$. Verbindung **V** bildet auch hier wieder eine Ausnahme mit $\varphi = 67,69^\circ$ genauso wie Verbindung **VI** mit $\varphi = 55,53^\circ$. Tabelle 13 gibt einen Überblick über die intermolekularen Wechselwirkungen der π -Systeme in den hier diskutierten Verbindungen.

Tabelle 13: π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindungen **17**, **8**, **10**, **11**, **5**, **15** sowie ein Auszug ähnlicher bereits bekannter Verbindungen.^[15–17]

Verbindung	π - π Wechselwirkung	$R1 / \text{\AA}$	$R2 / \text{\AA}$	$\text{X} \cdots \text{HN}_{\text{Amin}} / \text{\AA}$	$T_{1/2} / \text{K}$	
$[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$	<i>T-shaped</i>	4,854	1,492	Sal-O	2,35	-
$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$	Azid-Azid	3,404	1,096	-	-	-
$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$	parallel verschoben	3,597 3,372	0,991 2,124	Sal-Br	2,61	-
$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$	parallel verschoben	3,614 3,383	0,997 2,129	Sal-Br	2,64	unvollst.
$[\text{Fe}(3,3\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$	parallel verschoben	3,666 3,349	0,995 2,136	Sal-Cl	2,58	-
$[\text{Fe}(2,2\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$	<i>T-shaped</i> (Se-Ring) parallel verschoben	3,982 3,814	1,258 1,882	Sal-O	2,02	-
$[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$ ^[16]	-	-	-	NNN	2,27	142
$[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ ^[16]	-	-	-	NCS	2,49	-
$[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$ ^[16]	parallel verschoben	3,617 3,421	0,775 2,461	Sal-Br	2,63	326
$[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{NCS}]$ ^[15]	parallel verschoben	3,568 3,331	0,765 2,380	Sal-Cl	2,54	280
$[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$ ^[15]	parallel verschoben	3,619 3,343	0,746 2,469	Sal-Cl	2,57	293
$[\text{Fe}(2,3\text{-35ClL}^5)\text{N}_3]$	parallel verschoben	3,426	0,696	NNN	2,32	-
$[\text{Fe}(2,2\text{-30EtL}^5)\text{NCS}]$ ^[17]	parallel verschoben <i>T-shaped</i>	3,157 4,742	4,075 1,701	- Sal-O	- 1,89	-
$[\text{Fe}(2,3\text{-30MeL}^5)\text{N}_3]$ ^[12]	-	-	-	-	-	-
$[\text{Fe}(2,3\text{-30EtL}^5)\text{N}_3]$ ^[17]	<i>T-shaped</i>	4,845	2,348	-	-	-

Dabei können die Ebenen der kleinsten Fehlerquadrate eines aromatischen Ringes zweier Moleküle parallel verschoben oder orthogonal (*T-shaped*) zueinander sein. Diese π - π -Wechselwirkung kann im Fall von parallelen Ebenen mit dem Parameter $R2$ für die Verschiebung der Ringmittelpunkte innerhalb der Ebene und mit $R1$ als dem Abstand der beiden Ebenen beschrieben werden. Sind die Ebenen orthogonal zueinander, so beschreibt der Parameter $R1$ den größeren Abstand des Ringmittelpunktes zur Ebene des anderen Ringes und $R2$ den kleineren Abstand. Dies wird schematisch in Abbildung 6 dargestellt.^[68–70] Graphit hat mit den Parametern, $R1 = 3,348 \pm 0,055 \text{ \AA}$ und $R2 = 1,472 \pm 0,067 \text{ \AA}$ vergleichsweise ähnliche π - π Wechselwirkungen.^[71–74]

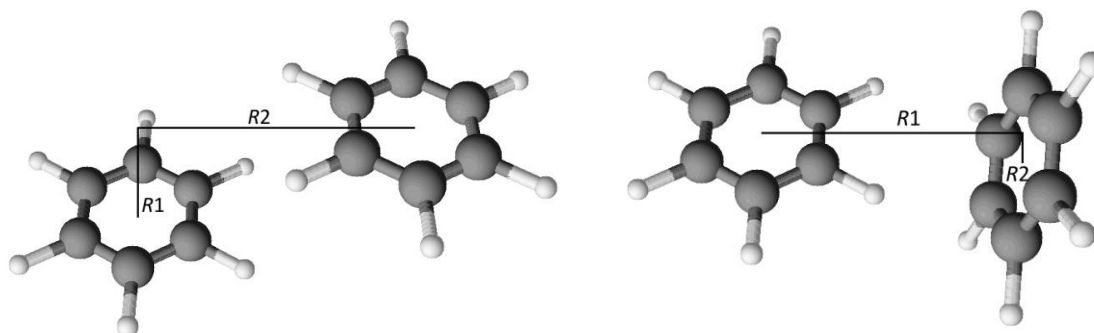


Abbildung 6: π - π -Wechselwirkungen, veranschaulicht an jeweils zwei verschobenen Benzolmolekülen, rechts parallel und links orthogonal (*T-shaped*), in Anlehnung an Literatur^[70].

Die Halosubstituenten der aromatischen Ringe mit der kleineren Parallelverschiebung $R2$ in den Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{NCS}]$ und $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{NCSe}]$ treten über Wasserstoffbrückenbindungen^[13,75] mit den N_{Amin} -Wasserstoffatomen eines jeweils benachbarten Moleküls intermolekular in Kontakt ($\text{X}\cdots\text{H-N}_{\text{Amin}}$ -Abstände: $r_{\text{BrH}} = 2,61 \text{ \AA}$ in **10**; $r_{\text{BrH}} = 2,64 \text{ \AA}$ in **11**; $r_{\text{ClH}} = 2,58 \text{ \AA}$ in **5**). Genauso verhält es sich auch bei den entsprechenden thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen $[\text{Fe}(2,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ ($r_{\text{ClH}} = 2,54 \text{ \AA}$ in **I**; $r_{\text{ClH}} = 2,57 \text{ \AA}$ in **II**; $r_{\text{BrH}} = 2,63 \text{ \AA}$ in **V**). Im Gegensatz dazu zeigt der Bromsubstituent in **8** ein anderes Verhalten. Mit einem Br-Br-Abstand von $r_{\text{Br-Br}} = 3,41 \text{ \AA}$ sind die beiden Bromsubstituenten intermolekular näher zueinander positioniert als der doppelte van-der-Waals-Radius $r_{\text{vdW}}(\text{Br-Br}) = 3,8 \text{ \AA}$.^[76,77] In Verbindung **17** ist ein Bromsubstituent mit einem intermolekularen Abstand zur Ebene der kleinsten Fehlerquadrate des intermolekular benachbarten aromatischen Rings von $r_{\text{Br-}\pi} = 3,702 \text{ \AA}$ und einem Abstand zum Bromsubstituenten diesen Ringes mit $r_{\text{Br-Br}} = 3,853 \text{ \AA} \cong r_{\text{vdW}}(\text{Br-Br})$. Ein Vergleich mit den chlosubstituierten Verbindungen **15** und **20** zeigt, dass der Chlosubstituent in **15** mit $r_{\text{Cl-}\pi} = 3,667 \text{ \AA}$ zum Mittelpunkt des intermolekular am nächsten liegenden aromatischen Ringes in der selben Reichweite ist, wie freie Chloridionen in dem System von de Hoog *et al.* $r_{\text{Cl-}\pi} = 3,488 - 3,697 \text{ \AA}$.^[78,79] Dieses System ist in Abbildung 7 dargestellt. Daraus lässt sich folgern, dass die aromatischen Ringe in den hier behandelten Eisenkomplexen ähnlich stark positiv polarisiert bzw. elektronenarm sind, wie die vier Pyridinringe, die das Chloridion des Kupferkomplexes von de Hoog *et al.* umgeben. Einen ähnlichen Abstand zum Mittelpunkt des nächsten aromatischen Ringes mit $r_{\text{Cl-}\pi} = 3,628 \text{ \AA}$ hat auch der Chlosubstituent in **20**, welcher am aromatischen Ring mit dem mittleren Fe-N-Abstand gebunden ist, zu dem Ring mit dem kürzesten Fe-N-Abstand. Die Verbindung **VI**

wiederum hat trotz der höheren Anzahl an Chlorsubstituenten keine Cl-X-Abstände, die kürzer als der doppelte van-der-Waals-Radius von Chlor sind oder in dem Bereich von $r_{\text{Cl}-\pi} < 3,7 \text{ \AA}$ liegen. Die Verbindung **8** weist keine der oben beschriebenen aromatischen π - π -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die Monodentatliganden zweier Moleküle sind mit einem Abstand $R1 = 3,404 \text{ \AA}$ parallel zueinander ausgerichtet. Allerdings ist der doppelte van-der-Waals-Abstand von Stickstoff mit $r_{\text{vdw}}(\text{N-N}) = 3,10 \text{ \AA}^{[76,77]}$ etwas kleiner, so dass hier nicht von π - π -Wechselwirkung gesprochen werden kann.

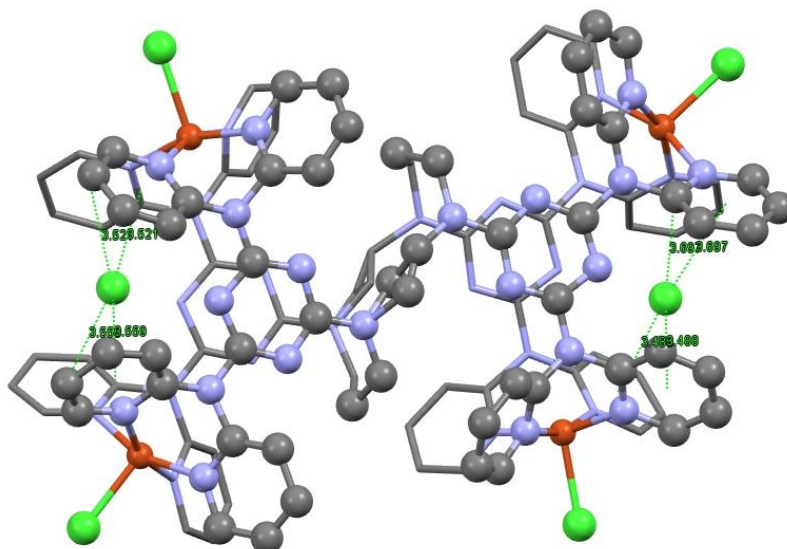


Abbildung 7: Das Komplexsystem von Hoog *et al.* abrufbar unter der CCDC-Nr.: 237225.^[78,79]

Wasserstoffe wurden zur besseren Übersicht entfernt. Farbcode: C: grau, N: blau, Cl: grün, Cu: orange. Dabei ist der Teil des Liganden, welcher vor der Cu-Cl-Ebene liegt mit Kugeln dargestellt und derjenige hinter der Ebene ohne.

Im Unterschied dazu haben die Verbindungen **III** und **VI** gemein, dass der Monodentatligand, Azid, vom terminalen Stickstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem N_{Amin} -Wasserstoffatom eines jeweils benachbarten Moleküls ausbildet ($r(\text{X}\cdots\text{H-N}_{\text{Amin}}) = 2,27 \text{ \AA}$ in **III** und $r(\text{X}\cdots\text{H-N}_{\text{Amin}}) = 2,32 \text{ \AA}$ in **VI**). Die Bindungswinkel des Monodentatliganden reichen dabei von $\angle(\text{FeNN}) = 120,2^\circ$ in **8** über $\angle(\text{FeNN}) = 125,1^\circ$ und $\angle(\text{N}\cdots\text{H-N}_{\text{Amin}}) = 142,4^\circ$ in **III** sowie $\angle(\text{FeNN}) = 140,2^\circ$ und $\angle(\text{N}\cdots\text{H-N}_{\text{Amin}}) = 161,9^\circ$ in **VI**. Der Bindungswinkel in **17** liegt mit $\angle(\text{FeNN}) = 141,5^\circ$ ebenfalls in diesem Bereich. Zwar weisen die azidhaltigen Verbindungen ebenfalls wie die thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen einen internen Winkel des Monodentaten von $\phi \cong 180^\circ$ (mit $\phi = \angle(\text{NNN}) \cong \angle(\text{NCS}) \cong \angle(\text{NCSe})$) auf, sie sind aber mit deutlich spitzerem Winkel an das Eisen gebunden. Dahingegen sind die Thio- und Selenocyanate mit Bindungswinkeln zwischen $\angle(\text{FeNCX}) = 165^\circ$ und $\angle(\text{FeNCX}) = 166^\circ$ bei den $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen sowie $\angle(\text{FeNCX}) = 161^\circ$ und $\angle(\text{FeNCX}) = 173^\circ$ bei den $[\text{Fe}(2,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen (hier mit $\text{A}^- = \text{NCS}^-$, NCSe^-) an das Eisen gebunden. Die Bindungslängen innerhalb des Monodentaten in **8** liegen mit $r_{\text{NN}} = 1,154 \text{ \AA}$ und $r_{\text{NN}} = 1,186 \text{ \AA}$ zwischen denen einer $\text{N}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung mit $r_{\text{N}\equiv\text{N}} = 1,13 \text{ \AA}$ und denen einer $\text{N}=\text{N}$ -Doppelbindung mit $r_{\text{N}=\text{N}} = 1,24 \text{ \AA}$.^[80] Dies trifft auf alle hier diskutierten azidhaltigen Verbindungen zu. In **VI** sind

die Unterschiede zwischen den Bindungen innerhalb des Monodentaten mit $r_{\text{NN}} = 1,16 \text{ \AA}$ und $r_{\text{NN}} = 1,17 \text{ \AA}$ sehr gering, was zu den bereits erwähnten stumpferen Bindungswinkeln führt. Dem gegenüber stehen die C-N-Bindungslängen der Monodentaten in den Verbindungen $[\text{Fe}(n,m\text{-}\chi\text{L}^5)\text{NCS}]$ und $[\text{Fe}(n,m\text{-}\chi\text{L}^5)\text{NCSe}]$ mit Werten zwischen $r_{\text{NCX}} = 1,178 \text{ \AA}$ und $r_{\text{NCX}} = 1,147 \text{ \AA}$. Diese Werte sind deutlich näher an denen einer $\text{C}\equiv\text{N}$ -Dreifachbindung mit $r_{\text{C}\equiv\text{N}} = 1,15 \text{ \AA}$ als an denen einer C=N-Doppelbindung mit $r_{\text{C}=\text{N}} = 1,27 \text{ \AA} - 1,3 \text{ \AA}$.^[80]

Ein Vergleich der Verbindungen bezüglich der π - π -Wechselwirkungen zeigt, dass der Azidligand eine ideale π - π -Wechselwirkung (parallel verschoben bzw. orthogonal zueinander) zwischen den aromatischen Ringen nicht begünstigt. Die Verbindungen **10** und **11** weisen bei ansonsten gleicher Summenformel im Gegensatz zu **8** intermolekulare parallel verschobene π - π -Wechselwirkungen zwischen den Salicylingen auf, welche ebenfalls in der sehr ähnlichen Verbindung **5** vorkommen. Ein Vergleich mit den Strukturen der Verbindungen **I** bis **V** führt zu der Vermutung, dass für intermolekulare π - π -Wechselwirkungen zwischen den Salicylingen ein intramolekularer Winkel zwischen den Ebenen der kleinsten Fehlerquadrate über die Salicylringe mit $\varphi > 70^\circ$ notwendig ist. Wird allerdings ein weiterer Halosubstituent wie bei **VI** eingeführt, gilt diese Regel nicht mehr. Bei den azidhaltigen Verbindungen findet durch die Verkürzung von $n = m = 3$ auf $n = m = 2$ eine intramolekulare Aufweitung des Winkels zwischen den aromatischen Ringen von $\varphi = 38,75^\circ$ in **8** auf $\varphi = 72,5^\circ$ in **17** statt. Dies in Verbindung mit der *facialen* Anordnung der Stickstoffdonoratome scheint wieder aromatische π - π -Wechselwirkungen in orthogonaler Form mit $R1 = 4,854 \text{ \AA}$ und $R2 = 1,492 \text{ \AA}$ hervorzurufen. In **15** bestehen diese zwischen dem Selenatom des Monodentaten und den aromatischen Ringen, sowohl parallel verschoben mit $R1 = 3,81 \text{ \AA}$ und $R2 = 1,88 \text{ \AA}$ als auch orthogonal mit $R1 = 3,98 \text{ \AA}$ und $R2 = 1,26 \text{ \AA}$. In beiden Verbindungen mit *facialer* Anordnung wird eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit $r(\text{O}_{\text{Sal}}\cdots\text{H}-\text{N}_{\text{Amin}}) = 2,35 \text{ \AA}$ in **17** und $r(\text{O}_{\text{Sal}}\cdots\text{H}-\text{N}_{\text{Amin}}) = 2,02 \text{ \AA}$ in **15** ausgebildet. Die Verbindungen **11** und **5** weisen ebenfalls Wasserstoffbrückenbindungen auf, welche auch in Tabelle 13 zusätzlich mit den Werten ähnlicher Verbindungen aufgelistet sind. Die Wasserstoffbrückenbindungen der Komplexe $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ führen dazu, dass sich darüber verbrückte Dimere bilden. Dies ist ebenfalls in der Struktur von $[\text{Fe}(2,2\text{-}_{30\text{et}}\text{L}^5)\text{NCS}]$ (**VII**) der Fall, wie Masárová *et al.*^[17] zeigen konnten. Dadurch ergeben sich Fe-Fe-Abstände innerhalb der Dimere von $r_{\text{FeFe}} = 5,401 \text{ \AA}$ in **17** und $r_{\text{FeFe}} = 4,987 \text{ \AA}$ in **15** sowie $r_{\text{FeFe}} = 5,022 \text{ \AA}$ in **VII**. Diese Entfernung ist zwar zu weit für eine Orbitalüberlappung, aber ein Schritt in Richtung der trinuklearen Verbindungen von Mustapha^[81] und Kobayashi^[82]. In diesen Komplexen sind die Koordinationszentren linear mit Abständen zwischen den terminalen Metallzentren von $r_{\text{NiNi}} = 5,623 \text{ \AA}$ bis $r_{\text{MnMn}} = 5,892 \text{ \AA}$ angeordnet. Auf der Verbindungsachse der beiden terminalen Metallzentren befindet sich mit Zn, Pb, Mn, Ni und Fe noch jeweils ein von den Salicylsauerstoffen oktaedrisch koordiniertes Metall. Die Verbindungen $[\text{Fe}(2,2,2\text{-}\chi\text{L}^6)]$ könnten als Vorstufen für ähnliche trinukleare Systeme dienen.

2015 haben Nemeč *et al.*^[12] festgestellt, dass die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung mit der Spinübergangstemperatur $T_{1/2}$ zu korrelieren scheint. Verbindung **11** fügt sich nicht ganz in diese Reihe ein. Zwar zeigt diese Verbindung einen Spinübergang, dieser findet aber unvollständig zwischen Temperaturen von 180 K und 10 K mit einem LS:HS-Zustand-Verhältnis von 37:63 bei $T = 10 \text{ K}$ statt, was im Folgenden noch näher diskutiert werden wird. Aus den Strukturen der Verbindungen $[\text{Fe}(n,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ (mit $n = 2, 3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{A} = \text{N}_3, \text{NCS}, \text{NCSe}$) ist

erkennbar, dass eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Halogensubstituenten und dem N_{Amin} -Wasserstoffatom für einen temperaturinduzierten Spinübergang förderlich ist.

Neben der Wasserstoffbrückenbindung ist außerdem noch die Abweichungssumme Σ_0 der zwölf *cis*-Bindungswinkel $\angle(\text{XFeX})$ im Koordinationsoktaeder relevant. Aus Arbeiten von Krüger^[15,16], Masárová^[17] sowie Nemeč^[12] und Augustín^[57] geht hervor, dass für die Verbindungen des allgemeinen Typs $[\text{Fe}(2,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ die Abweichungssumme $\Sigma_0 < 30^\circ$ bei Verbindungen im LS-Zustand und $\Sigma_0 > 45^\circ$ bei Verbindungen im HS-Zustand beträgt. Außerdem kann abgeleitet werden, dass die Verbindung einen temperaturinduzierten Spinübergang zeigen wird, wenn die Abweichungssumme im LS-Zustand im Bereich von $26,9^\circ \leq \Sigma_0 < 30^\circ$ liegt und im HS-Zustand im Bereich von $\Sigma_0 > 72^\circ$. Für die Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ mit $35^\circ < \Sigma_0 < 38^\circ$ und $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ mit $\Sigma_0 > 90^\circ$ gelten diese Annahmen allerdings nicht. Die Verbindung **11** liegt mit $\Sigma_0 > 35,85^\circ$ im Mittelfeld der Werte und zeigt einen SCO. Ein Vergleich mit den Werten für die Verbindungen $[\text{Fe}(2,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ zeigt, dass sich die Werte der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ im Zwischenbereich zwischen HS- und LS-Zustand befinden. Das zeigt, dass die Koordinationssphäre der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ nicht so stark verzerrt ist bzw. weniger stark vom idealen Oktaeder abweicht, wie es bei den Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(2,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ im HS-Zustand oder bei den Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ der Fall ist. Letztere weisen mit $\Sigma_0 = 110,21^\circ$ für **17**, $\Sigma_0 = 94,16^\circ$ für **15** und $\Sigma_0 = 93,01^\circ$ für **VII**^[17] sehr hohe Abweichungssummen auf.

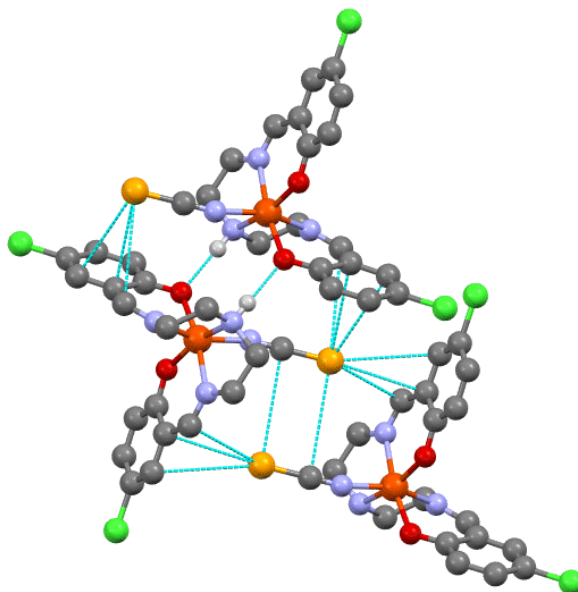


Abbildung 8: Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen in **17**. Wasserstoffe mit Ausnahme der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten wurden zur besseren Übersicht entfernt. Farbcode: C: grau, N: blau, O: rot, H: weiß, Cl: grün, Se: gelb, Fe: orange.

Für den Azidliganden scheint es von Vorteil zu sein, dass sich in *trans*-Position zur $\text{Fe-N}_{\text{Azid}}$ -Bindung eine $\text{Fe-N}_{\text{Imin}}$ -Bindung anstatt einer σ -Bindung befindet. Zum einen ist dadurch die Bindungslänge der $\text{Fe-N}_{\text{Azid}}$ -Bindung mit einem Bindungsabstand von $r_{\text{Fe-NNN}} < 2 \text{ \AA}$ in **17** geringer als in **III**, **VI** und **8** mit $r_{\text{Fe-NNN}} > 2 \text{ \AA}$, bei denen sich jeweils eine σ -Bindung in *trans*-Position zur $\text{Fe-N}_{\text{Azid}}$ -Bindung befindet. Zum anderen wird die π -Rückbindung zwischen Fe und N_{Imin}

verringert, wodurch es zu einer Verstärkung der C=N-Bindung kommt, was sich in einer höheren Wellenzahl im IR-Spektrum widerspiegelt (vergleiche Abbildung 16). Dies konnte bei den selenocyanathaltigen Verbindungen (vergleiche Abbildung 17) nicht beobachtet werden. Zwar ist die Fe-N_{NCSe}-Bindungslänge mit $r_{\text{Fe-NCSe}} = 2,06 \text{ \AA}$ in **15** ebenfalls geringer als die der [Fe(3,3- χ L⁵)NCSe]-Verbindungen, aber die [Fe(2,3- χ L⁵)NCSe]-Verbindungen lagen bei den Umgebungsbedingungen der Strukturaufnahmen bereits im LS-Zustand vor, so dass ein Vergleich hier nicht angebracht ist. Eine Gemeinsamkeit der [Fe(2,3- χ L⁵)NCSe]- und der [Fe(3,3- χ L⁵)NCSe]-Verbindungen sind allerdings die bereits beschriebenen π - π -Wechselwirkungen. Diese weichen in **15** und **18** von denen der größeren n,m -Homologen ab. Der Monodentatligand Selenocyanat steht sowohl in paralleler als auch in orthogonaler Formation in intermolekularer π - π -Wechselwirkung, wie Abbildung 8 zeigt.

Aufgrund der hohen Abweichungssumme schien es interessant, den Pentadentatliganden der [Fe(2,2- χ L⁵)A]-Verbindungen am Aminstickstoffatom zu substituieren. Diese Veränderung des Liganden fand in Form der Substitution des N_{Amin}-Wasserstoffes durch eine weitere 2-(Salicylidenamino)ethyl-Gruppe zu den Verbindungen [Fe(2,2,2- χ L⁶)] statt. Dabei wird aus dem Pentadentatliganden zunächst ein Hexadentat mit einer N₃O₃-Koordinationsphäre. Die drei Iminstickstoffe (N_{Imin}) sind dabei ebenso wie die drei Salicylsauerstoffe (O_{Sal}) *facial* in der oktaedrischen Geometrie angeordnet. Ein Vergleich der Fe-N_{Imin}-Bindungslängen (siehe Tabelle 12) von **20** mit **17** ($r_{\text{Fe-Amin}} = 2,248 \text{ \AA}$), **15** ($r_{\text{Fe-Amin}} = 2,235 \text{ \AA}$) bzw. **VII** ($r_{\text{Fe-Amin}} = 2,235 \text{ \AA}^{[17]}$) in Abbildung 9 zeigt, dass eine der drei Fe-N_{Imin}-Bindungen in **20** mit $r_{\text{Fe-Imin}} = 2,232 \text{ \AA}$ länger als die beiden übrigen ($r_{\text{Fe-Imin}} = 2,170 \text{ \AA}$ und $r_{\text{Fe-Imin}} = 2,147 \text{ \AA}$) und im Bereich der Fe-N_{Amin}-Bindungslängen ist.

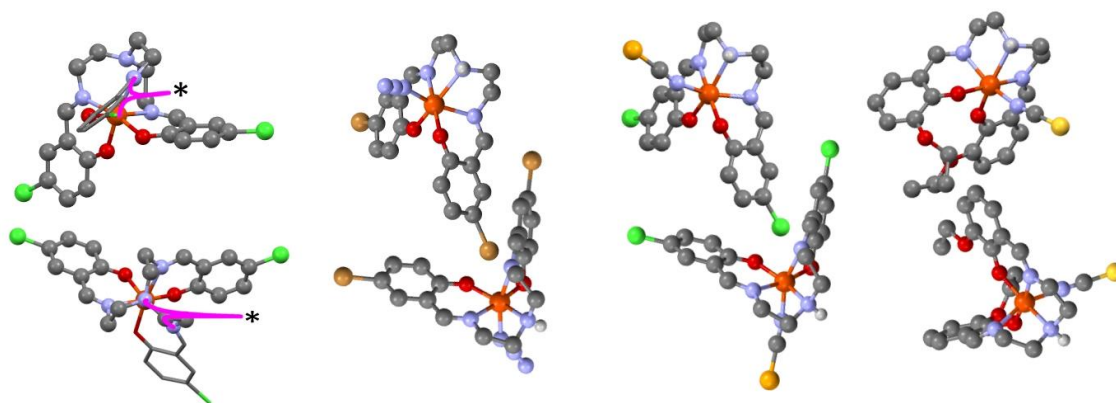


Abbildung 9: Vergleichende Ansicht von links nach rechts: **20**, **15**, **17**, **VII**^[17]. Jeweils oben entlang der N-H-Bindung und unten Lotrecht zur N_{Imin}-N_{Amin}-Ebene mit dem Amin-Stickstoff jeweils unten rechts, * markiert die lange Fe-N_{Imin}-Bindung. Wasserstoffe mit Ausnahme der N_{Amin}-Wasserstoffe wurden zur besseren Übersicht entfernt. Farbcode: C: grau, N: blau, O: rot, H: weiß, Cl: grün, Se bzw. S: gelb, Fe: orange, Br: braun.

Damit entspricht die lange Fe-O_{Sal}-Bindung mit $r_{\text{Fe-O}} = 1,977 \text{ \AA}$ den Fe-A-Bindungen in den [Fe(2,2- χ L⁵)A]-Verbindungen. Die kleinsten Fehlerquadraten, die über die beiden Salicylringe an den beiden kürzeren N_{Imin} aufgespannt werden, stehen im Winkel $\varphi = 69,9^\circ$ zueinander. Dieser Winkel ist nah an $\varphi = 72,5^\circ$ in **17**. In *trans*-Position der Fe-N_{Imin}-Bindung mit dem hohen Bindungsabstand ist der Sauerstoff mit der mittleren der drei Fe-O-

Bindungslängen. Sowohl in **17** als auch in **15** ist die kürzere Fe-O-Bindung in *trans*-Position zur Fe-N_{Amin}-Bindung. Die längere Fe-O-Bindung mit $r_{\text{Fe-O}} = 1,977 \text{ \AA}$ in **20** ist nur unwesentlich kürzer als die Fe-N_{Azid}-Bindung zum Monodentaten mit $r_{\text{Fe-N}} = 1,983 \text{ \AA}$, aber deutlich kürzer als die Fe-N_{NCSe}-Bindung in **15** mit $r_{\text{Fe-N}} = 2,058 \text{ \AA}$. Die kürzeste Fe-O-Bindung in **20** mit $r_{\text{Fe-O}} = 1,951 \text{ \AA}$ hat eine ähnliche Länge wie die lange Fe-O-Bindung in **17** mit $r_{\text{Fe-O}} = 1,955 \text{ \AA}$ bzw. die in **15** mit $r_{\text{Fe-O}} = 1,960 \text{ \AA}$. Da in **20** keine H-N_{Amin}-Bindung aufgrund des tertiären Amins vorkommt, bleiben auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu anderen Komplexen aus. Dieses tertiäre Amin ist beinahe trigonal-planar von den drei nächsten Kohlenstoffen umgeben. Analog zur Oktaederabweichung Σ_{O} lässt sich auch eine trigonal-planare Abweichung Σ_{sp^2} ermitteln, die für den Aminstickstoff (N7) in **20** bei $\Sigma_{\text{sp}^2} = 10,2^\circ$ liegt. Diese Abweichung äußert sich dahingehend, dass das Stickstoffatom um $0,272 \text{ \AA}$ aus der Ebene, die von den drei benachbarten Kohlenstoffen aufgespannt wird, in Richtung Eisen verschoben ist. Der Fe-N_{Amin}-Abstand in **20** ist mit $r_{\text{Fe-N7}} = 3,156 \text{ \AA}$ kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien r_{vdw} der beiden Elemente ($r_{\text{vdw}}(\text{Fe}) + r_{\text{vdw}}(\text{N}) = 2,05 \text{ \AA} + 1,55 \text{ \AA} = 3,6 \text{ \AA}^{[76,77]}$).

Wasser als Lösungsmittel stabilisiert eine C₃-rotationssymmetrische Anordnung des Liganden, wie Cook *et al.*^[83,84] in dem Monohydrat [Fe(2,2,2-cl⁶)]·H₂O (**X**) herausgefunden haben. Die Fe-N_{imin}-Bindungslängen sowie die Fe-O_{Sal}-Bindungslängen sind jeweils gleich lang. Die trigonal-planare Abweichung am Aminstickstoffatom der Verbindung **X** ist deutlich mit $\Sigma_{\text{sp}^2} = 6,5^\circ$ geringer als in der Verbindung **20**. Damit ist der Fe-N_{Amin}-Abstand mit $r_{\text{Fe-N7}}(\mathbf{X}) = 3,261 \text{ \AA}$ etwas größer als $r_{\text{Fe-N7}}(\mathbf{20})$ aber immer noch kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien ($r_{\text{vdw}}(\text{Fe}) + r_{\text{vdw}}(\text{N})$). Eine Variation des Zentralteilchens führt zu keiner gravierenden Änderung in der Anordnung des Liganden ($r_{\text{Cr-N7}} = 3,230 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn-N7}} = 3,231 \text{ \AA}$).^[85] Das bei **20** im Kristall eingebaute Methanol ist bildet zu zwei Sauerstoffatomen eine MeO-H··O_{Sal}-Wasserstoffbrückenbindung aus. Dabei verlaufen die Fe-O_{Sal}-Bindungslängen entgegengesetzt den O-H··O_{Sal}-Abständen, so dass die längste Fe-O_{Sal}-Bindung ($r_{\text{Fe-O}} = 1,977 \text{ \AA}$) auch an der kürzesten O-H··O_{Sal}-Bindung ($r_{\text{OHO}} = 2,976 \text{ \AA}$) beteiligt ist. Die mittlere Fe-O_{Sal}-Bindung ($r_{\text{Fe-O}} = 1,969 \text{ \AA}$) hat einen zugehörigen O-H··O_{Sal}-Abstand von $r_{\text{OHO}} = 3,108 \text{ \AA}$ und die kürzeste Fe-O_{Sal}-Bindung ($r_{\text{Fe-O}} = 1,951 \text{ \AA}$) einen entsprechenden O-H··O_{Sal}-Abstand von $r_{\text{OHO}} = 3,730 \text{ \AA}$, was deutlich außerhalb des Bereiches von Wasserstoffbrückenbindungen liegt.^[86-89]

Reglinski *et al.*^[90] haben den Hexadentatliganden dahingehend modifiziert, dass sie zunächst keine Substituenten an den aromatischen Ringen hatten. Außerdem haben sie die Kettenlänge von zwei (CH₂)-Gruppen auf eine (CH₂)-Gruppe verkürzt und das tertiäre Aminstickstoffatom durch das terminale Kohlenstoffatom einer *n*-Propylgruppe substituiert. Sie konnten Kristalle aus Chloroform erhalten, die ebenfalls eine *faciale* Anordnung der Donoratomsorten aufweisen und eine N₃O₃-Koordinationsphäre mit $\Sigma_{\text{O}} = 73,7^\circ$ ausbilden. Auch hier weisen die Ebenen, gebildet über die kleinsten Fehlerquadrate der aromatischen Ringe, intramolekular ähnliche Winkel auf ($\varphi = 60,3^\circ$; $\varphi = 84,8^\circ$; $\varphi = 87,7^\circ$). Eine Ähnlichkeit zu **20** ist, dass wiederum ein Winkel mit $60^\circ < \varphi < 70^\circ$ vorliegt, die beiden anderen sind nahe an 90° . Beide Verbindungen liegen im HS-Zustand vor. Magnetische Messungen von Reglinski *et al.*^[90] auf der einen Seite sowie temperaturabhängige Mößbauerspektroskopie (siehe Tabelle 15 in Abschnitt 4.6) und IR-Spektroskopie (siehe Abbildung 21 in Abschnitt 4.5) auf der anderen Seite zeigen, dass sich daran auch im Temperaturbereich von 10 K bis 296 K nichts ändert.

Aufgrund dieser leichten Überlagerung vom n -N7-Elektronenpaar mit den t_{2g} -Orbitalen des Eisens, kommt es zu einer Anhebung der t_{2g} -Orbitale und begünstigt dadurch den HS-Zustand. Zu diesem Schluss sind auch Toftlund und McGarvey^[91] gekommen. Andere Verbindungen mit *facialer* N_3O_3 -Koordinationsphäre in Eisen(III)-Verbindungen zeigen, dass diese ebenfalls im HS-Zustand vorliegen.^[84,92] Eingesetzt als Präkursor für trinukleare Verbindungen, wie zum Beispiel für die Verbindung $[Ni(L^6)Fe(L^6)Ni]$ (**XI**)^[82], könnten so durch den stabilisierten HS-Zustand Verbindungen mit einem Gesamtspin $S > 15/2$ entstehen. Dies wäre ein Schritt in die Richtung von Verbindungen mit eindimensionalen spintragenden Zentren.

Eine Gemeinsamkeit der Verbindungen mit *facialer* Anordnung der Stickstoffdonoratome ist, dass die Fe-N_{lmin}-Bindungslängen mit $r_{Fe-N} = 2,15 \text{ \AA}$ in *cis*-Geometrie durchschnittlich¹⁴ $0,04 \text{ \AA}$ länger sind als in *trans*-Geometrie bei *meridionaler* Anordnung mit $r_{Fe-N} = 2,11 \text{ \AA}$. Steht mit einem Pseudohalogenid ein N-Donorligand in *trans*-Position zu einer Fe-N_{lmin}-Bindung¹⁵, so führt dies zu einer Verstärkung der Fe-N_{lmin}-Bindung und einer Abnahme der Fe-N_{lmin}-Bindungslänge. Die in *cis*-Stellung positionierte andere Fe-N_{lmin}-Bindung ist deutlich länger. Es ergeben sich für die $[Fe(2,2-\chi L^5)A]$ -Verbindungen Durchschnittswerte für die längere (l) und kürzere (k) Fe-N_{lmin}-Bindung von $r_{Fe-N}(l) = 2,17 \text{ \AA}$ bzw. $r_{Fe-N}(k) = 2,12 \text{ \AA}$. Sind die beiden Fe-N_{lmin}-Bindungen *trans*-ständig zueinander, ergeben sich durchschnittliche Bindungslängen mit deutlich geringerem Unterschied, $r_{Fe-N}(l) = 2,11 \text{ \AA}$ bzw. $r_{Fe-N}(k) = 2,10 \text{ \AA}$. Diese schwächere Fe-N_{lmin}-Bindung hat in *trans*-Position die Fe-O_{Sal}-Bindung, welche am selben aromatischen Ring sitzt wie die kurze Fe-N_{lmin}-Bindung. Somit stabilisieren sich die Fe-N_{lmin}-Bindungen in *trans*-Geometrie gegenseitig.

Wie bereits erwähnt, führt der Austausch des N_{Amin}-Wasserstoffatoms durch eine weitere 2-(Salicylideneamin)ethylgruppe zu einem Hexadentatliganden. Die Komplexe mit diesem Liganden können auch als mononukleare Dendrimere bzw. Dendrimere der nullten Generation (G^0) angesehen werden. Die Polypropylenamindendrimere wurden über zweistufige Kaskadenreaktionen nach der Methode von Vögtle und Moors^[52,93] mit Tris(2-Aminoethyl)amin als Kerneinheit und Acrylnitril synthetisiert.

Eine elementare Veränderung zu den pentadentathaltigen Koordinationsverbindungen ist, dass am Aminstickstoff nun kein Proton mehr vorhanden ist, welches Wasserstoffbrückenbindungen ausüben kann. Stattdessen erfolgen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lösungsmittelmolekülen (MeOH in **20**, H₂O in **X**) und den Sauerstoffatomen der Salicylringe.

Wie die Bindungsverhältnisse ab der ersten Generation (G^1) aussehen, konnte mittels der Röntgendiffraktometrie nicht eindeutig geklärt werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich mithilfe eines Monodentaten wieder eine pseudooktaedrische Ligandensphäre bildet. Von diesen pseudooktaedrischen Untereinheiten gäbe es drei in dem mit G^1 gebildeten Komplexsystem. Sowohl die Elementaranalyse als auch das Mößbauerspektrum der Chlorid-

¹⁴ Berücksichtigt für den Durchschnittswert wurden hierbei alle in dieser Arbeit diskutierten Verbindungen im HS-Zustand mit *facialer* N-Koordination: **15**, **17**, **55**, **VII**, **X**.

¹⁵ Wie dies bei den Verbindungen $[Fe(2,2-\chi L^5)A]$ und $[Fe(2,2,2-\chi L^6)]$ -LM der Fall ist.

verbindung $[\text{Fe}_{(\text{Br})}\text{DendrCl}]$ (**23**) lassen vermuten, dass ein Dendrimer ein weiteres Eisen(III)-chlorid mit sechs Einheiten Methanol an sich bindet, so dass sich nicht wie erwartet ein trinuklearer Komplex sondern ein quasi-tetranuklearer (3+1) Komplex ausbildet. Die genaue Ligandensphäre des zusätzlichen Eisens ist nicht eindeutig geklärt. Beim Austausch des Monodentaten wird dieses zusätzliche Eisen entfernt. Die Substitution des Broms durch einen Chlorsubstituenten an den Salicylingen führt zu einem (3+2)-Verhältnis, so dass in $[\text{Fe}_{(\text{Cl})}\text{DendrCl}]$ (**22**) wieder drei pseudo-oktaedrisch koordinierte Eisen(III)-Ionen in den Pentadentatpositionen vorliegen. Daneben werden allerdings auch zwei weitere Eisen(III)-Ionen, von Chloridionen bzw. Methanol koordiniert, an den dendritischen Komplex gebunden.

4.4. Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an pulverförmigen Proben

In Abbildung 10 ist ein Ausschnitt ($7^\circ < 2\theta < 32^\circ$) des Pulverdiffraktogramms von $[\text{Fe}(2,2\text{-ClL}^5)\text{Cl}]$ (**13**) mit dem aus den Einkristallstrukturdaten gewonnen Pulverdiffraktogramm von **15** dargestellt.

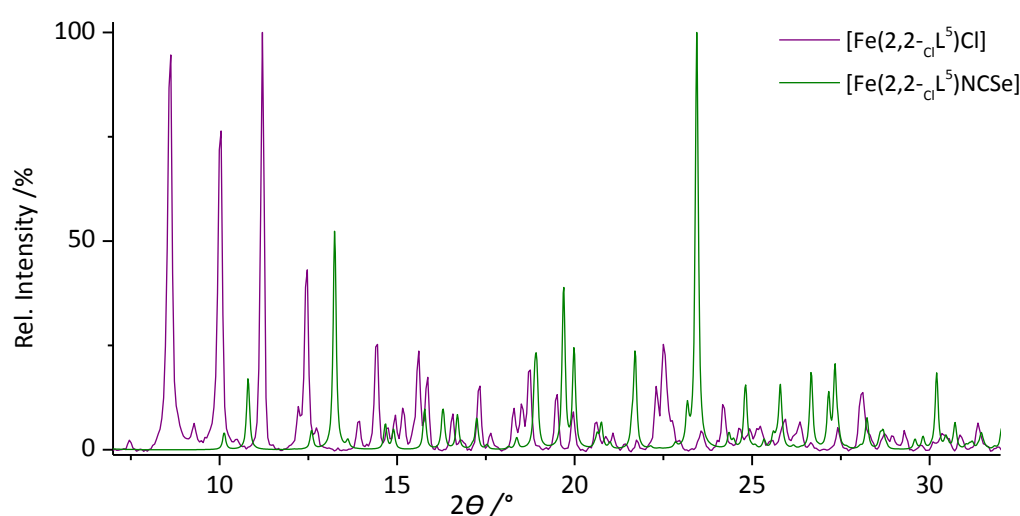


Abbildung 10: Ausschnitt ($7^\circ < 2\theta < 32^\circ$) des Pulverdiffraktogramms der Verbindung $[\text{Fe}(2,2\text{-ClL}^5)\text{Cl}]$ mit dem Pulverdiffraktogramm von $[\text{Fe}(2,2\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$, welches mittels MERCURY^[65] aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse gewonnen wurde.

In Abbildung 11 sind die Ausschnitte der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ (**18**) und $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$ (**19**) sowie **17** wiedergegeben. Während die chlorsubstituierten Verbindungen deutlich unterschiedliche Zellparameter aufweisen, sind sich im Vergleich dazu die bromsubstituierten Chalkocyanatkomplexe ähnlich. Die kleinen Netzebenenabstände bei großen 2θ -Werten nehmen vom thio- zum selenocyanathaltigen

Komplex erwartungsgemäß zu. Anhand der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-clL}^5)\text{Cl}]$ (**1**), **13** und **18** konnten mit Hilfe der Software WINX^{POW[62]} die in Tabelle 14 aufgeführten Zellparameter bestimmt werden.

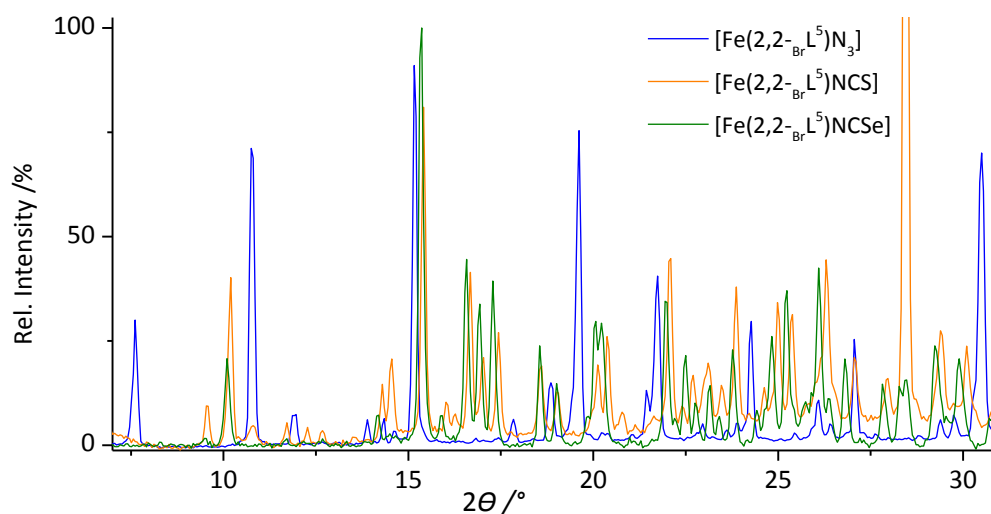


Abbildung 11: Ausschnitte ($7^\circ < 2\theta < 31^\circ$) der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ und $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$.

Tabelle 14: Zellparameter der Verbindungen **1**, **13**, **18**, die anhand der Pulverdiffraktogramme bestimmt werden konnten.

Verbindung	$[\text{Fe}(3,3\text{-clL}^5)\text{Cl}]$	$[\text{Fe}(2,2\text{-clL}^5)\text{Cl}]$	$[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$
$M / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	497,603	469,550	581,082
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P - 1$	$P - 1$	$P 2_1/c$
$a / \text{Å}$	19,56 (3)	11,964 (8)	14,061 (7)
$b / \text{Å}$	13,065 (24)	16,035 (13)	12,435 (6)
$c / \text{Å}$	9,916 (13)	11,067 (10)	12,279 (9)
$\alpha / ^\circ$	83,08 (10)	96,02 (5)	90
$\beta / ^\circ$	125,43 (6)	93,75 (5)	94,15 (4)
$\gamma / ^\circ$	120,70 (9)	80,86 (5)	90
$V / \text{Å}^3$	1718,3 (57)	2082,1 (39)	2141,3 (28)
FOM	9,0	17,2	55,3

Bei der Bestimmung der Zellparameter für **1** wurde darauf geachtet, dass eine Abweichung zur Elementarzelle der sehr ähnlichen Verbindung $[\text{Fe}(2,3\text{-clL}^5)\text{Cl}]$, die bereits 2013 von Krüger^[15] bestimmt worden ist, gering ist. Da die entsprechenden Chalkocyanatkomplexe, also **4**, **5**, **10** und **11** sowie **I**, **II**, **IV** und **V**, eine ähnliche Elementarzelle aufweisen, wurde dies auch für die chloridhaltigen Komplexe vermutet. Aufgrund der Ähnlichkeit zwischen den Verbindungen **18** und **19** mit **15**, wurde zunächst versucht eine orthorombische Elementarzelle für **18** zu bestimmen. Dies führte nicht zu Ergebnissen, die einen *figure-of-merit*-Wert (FOM) größer als

sechs aufwies. Deshalb wurde die Symmetrie erniedrigt und die gegebenen Parameter bestimmt. Eine Zuordnung der Reflexe mit den entsprechenden Netzebenenachsen $\{hkl\}$ kann dem Anhang entnommen werden. Zur Bestimmung der Elementarzelle von Verbindung **13** musste die Symmetrie erneut erniedrigt werden. Dies steht wiederum in Übereinstimmung mit den chloridhaltigen Verbindungen **1** und $[\text{Fe}(2,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$. Dabei nimmt in dieser Reihe von **1** mit $V = 1718,3 \text{ \AA}^3$ über $[\text{Fe}(2,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$ mit $V = 2000,3 \text{ \AA}^3$ ^[15] zu **13** mit $V = 2082,1 \text{ \AA}^3$ das Zellvolumen mit Verringerung der (CH_2) -Kette zu.

Die Pulverdiffraktogramme der $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{A}]$ - und der $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{A}]$ -Verbindungen geben ein ähnliches Bild wie die der $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{A}]$ -Komplexe. Vor allem die thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen sind in ihrer Struktur sehr ähnlich, was sich durch minimal verschobene Reflexe im Pulverdiffraktogramm zeigt. Dies bestätigt die Erkenntnisse der Einkristallstrukturanalyse des vorangegangenen Kapitels, dass die Strukturen mit gleicher Raumgruppe und lediglich schwereren Homologen (Br anstatt Cl bzw. Se anstatt S) lediglich leicht verschobene Netzebenen aufweisen. Sowohl die azid- als auch die chloridhaltigen Verbindungen zeigen im Vergleich zu den jeweiligen chalcocyanathaltigen Verbindungen deutlich unterschiedliche Diffraktogramme, was ebenfalls im Einklang mit den bisherigen Erkenntnissen steht. Sie haben zum einen eine andere Raumgruppe und zum anderen deutlich verschiedene Zellparameter.

4.5. Ergebnisse der Schwingungsspektroskopie

Viele der in dieser Arbeit behandelten Verbindungen wurden eingehend mit temperaturabhängiger IR-Spektroskopie untersucht. Aufgrund der Stellung des Chlorids in der spektrochemischen Reihe¹⁶ wurden an den jeweiligen Chlorid-Verbindungen, $[\text{Fe}(n,m\text{-x}^5)\text{Cl}]$, keine temperaturabhängigen Mößbauer- bzw. IR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt. Für die temperaturabhängige IR-Spektroskopie ist vor allem der Wellenzahlbereich zwischen $\tilde{\nu} = 1900 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ von Interesse, da in diesem Bereich die C-N-Schwingungen der als Monodentatliganden eingesetzten Pseudohalogenide liegen. Die C-N-Schwingungen ($\nu(\text{C}\equiv\text{N})$) der Cyanide sowie der Cyanate, Thio- und Selenocyanate sind ebenso wie die N-N-Schwingungen ($\nu(\text{Azid})$) des Azids abhängig von der Elektronenkonfiguration am koordinierten Eisen(III)-Zentrum. Das freie Elektronenpaar des Donoratoms des Monodentaten¹⁷ bildet zunächst eine σ -(hin)-Bindung zum Metall. Besitzt der Ligand geeignete (unbesetzte) antibindende π^* -Orbitale, kann Elektronendichte vom Metall zurück an den Liganden übertragen und so die Metall-Ligand-Bindung verstärkt werden. Dadurch wiederum werden die Bindungsverhältnisse im Liganden verändert. Eine stärkere Bindung hat eine größere Kraftkonstante zur Folge und benötigt mehr Energie, um angeregt zu

¹⁶ Siehe Gleichung (1) in Kapitel 2.1

¹⁷ In der Regel N, eine Ausnahme bildet das Cyanid-Ion mit dem härteren C

werden. Das führt dazu, dass die Veränderung der Elektronenkonfiguration vom HS-Zustand im Vergleich zum LS-Zustand, im IR-Spektrum durch eine Verschiebung der Bande zu höheren Wellenzahlen sichtbar wird. Dabei bildet das Azid eine Ausnahme, da ein Wechsel von der HS- zur LS-Konfiguration eine Verschiebung der Bande zu niedrigeren Wellenzahlen zur Folge hat. Dies ist in Abbildung 12 mit Hilfe der mesomeren Grenzformeln veranschaulicht. Dabei wird bei den Isocyanaten die rechte Grenzformel im HS-Zustand begünstigt, was sich in einer nahezu linearen Fe-N-C-Anordnung widerspiegelt. Beim Azid hingegen wird vornehmlich die mittlere Grenzformel im HS-Zustand begünstigt und im LS-Zustand die energieärmere rechte.

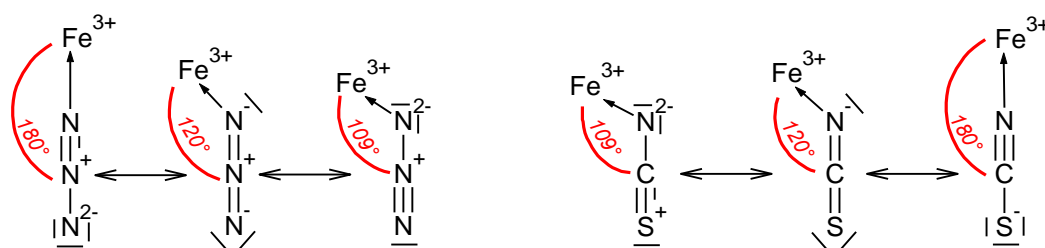


Abbildung 12: Mesomere Grenzformeln der Systeme Fe-N₃ bzw. Fe-NCX, mit X = O, S, Se; hier stellvertretend mit X = S.

Ein weiterer wichtiger Wellenzahlbereich liegt bei $1620 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Energiesektor liegen die C=N-Valenzschwingungen, $\nu(\text{C}=\text{N})$, welche durch die Kondensation bei der Bildung der Schiff'schen Base entstehen. Sie überlagern den linken Bereich der aromatischen Ringschwingungen (*breathing*, θ , $\tilde{\nu} = 1620 - 1450 \text{ cm}^{-1}$). Daneben gibt es noch einige weitere charakteristische Banden im Fingerprintbereich, die zur Identifizierung der Koordinationsverbindungen herangezogen werden können. So dient beispielsweise die *out-of-plane*-Schwingung von aromatischen C-H-Bindungen, $\nu(\text{C-H})$, durch das Substitutionsmuster der 1,2,4-Trisubstitution im Bereich zwischen 860 cm^{-1} und 800 cm^{-1} genau so eindeutig der Identifikation wie die C-Cl-Valenzschwingung mit $\nu(\text{C-Cl})$ bei $\tilde{\nu} = 1090 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ (para-Substitution) bzw. $\tilde{\nu} = 1070 - 1080 \text{ cm}^{-1}$ (meta-Substitution) sowie die C-Br-Valenzschwingung mit $\nu(\text{C-Br})$ bei $\tilde{\nu} = 1065 - 1075 \text{ cm}^{-1}$ (meta- und para-Substitution).

Beim Vergleich der IR-Spektren der $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{A}]$ -Verbindungen in Abbildung 13, oben, ist zu erkennen, dass in den Spektren von **18** und **19** zwei $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden bei $\tilde{\nu} = 2050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ auftreten und bei $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{Cl}]$ (**16**) erwartungsgemäß keine bzw. bei **17** nur eine in diesem Bereich. Dahingegen weisen letztere zwei $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden bei $\tilde{\nu} = 1620 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ auf, welche bei **18** und **19** als einfache Bande auftritt. Da die C=N-Bindungslängen der zwei Imin-Bindungen im Komplex **17** gleich lang sind, lassen sie sich durch eine unterschiedliche Umgebung voneinander unterscheiden und so die zwei $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden erklären. Abbildung 14 zeigt die beiden Imin-Gruppen in der Struktur von **17** und ihre intermolekularen π - π -Wechselwirkungen. Die Imin-Gruppe an der längeren Fe-N-Bindung mit $r_{\text{Fe-N}} = 2,181 \text{ \AA}$, rechts in Abbildung 14, ist parallel zu der gleichen Gruppe im benachbarten Molekül. Die C=N_{Imin}-Gruppe mit dem kürzeren Fe-N-Abstand ($r_{\text{Fe-N}} = 2,121 \text{ \AA}$, links in Abbildung 14) zeigt weniger Wechselwirkungen mit der gleichen Gruppe im benachbarten Molekül.

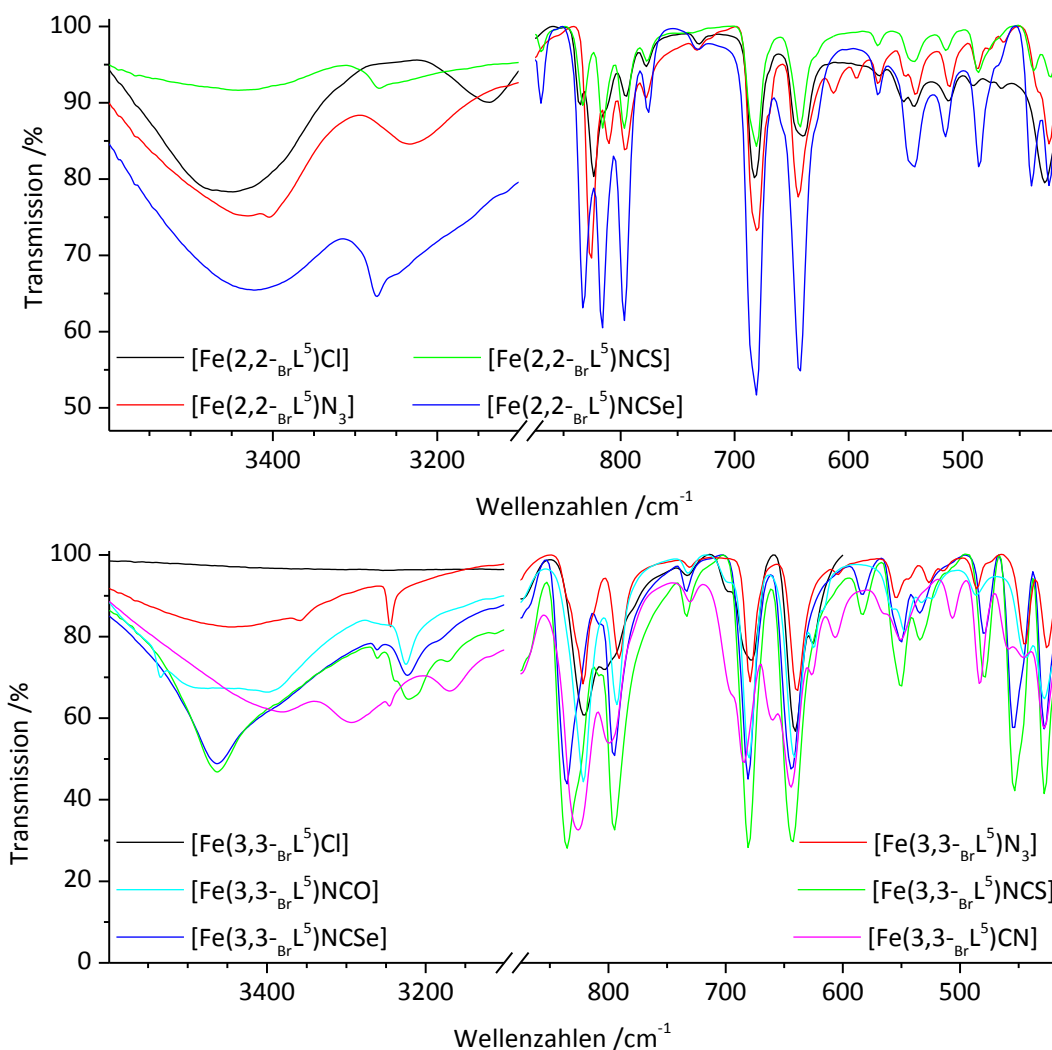


Abbildung 13: Auszug der IR Spektren über den $\nu(\text{N-H})$ -Bereich sowie den aromatischen Fingerprintbereich $\tilde{\nu} = 900 - 400 \text{ cm}^{-1}$ von $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{A}]$, oben, und $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{A}]$, unten.

Beim Vergleich der IR-Spektren der $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{A}]$ -Verbindungen in Abbildung 13, unten, ist auffällig, dass die N-H-Valenzschwingung ($\nu(\text{N-H})$) im IR-Spektrum von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{Cl}]$ (**7**) nicht sichtbar ist. Außerdem bestätigen die IR-Spektren das Ergebnis der Einkristallstrukturanalysen, dass **8** mit $\tilde{\nu} = 3245 \text{ cm}^{-1}$ keine N-H \cdots X-Wasserstoffbrückenbindungen aufweist und **10** mit $\tilde{\nu} = 3225 \text{ cm}^{-1}$ sowie **11** mit $\tilde{\nu} = 3225 \text{ cm}^{-1}$ N-H \cdots Br-Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dies wird durch die leichte Verschiebung der $\nu(\text{N-H})$ -Bande zu kleineren Wellenzahlen sowie eine starke Verbreiterung bei Anwesenheit einer Wasserstoffbrückenbindung im IR-Spektrum sichtbar. Daraus lässt sich schließen, dass die Verbindung $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCO}]$ (**9**) mit $\tilde{\nu} = 3225 \text{ cm}^{-1}$ ebenfalls über N-H \cdots Br-Wasserstoffbrückenbindungen verfügt und Verbindung **12** mit $\tilde{\nu} = 3245 \text{ cm}^{-1}$ nicht.

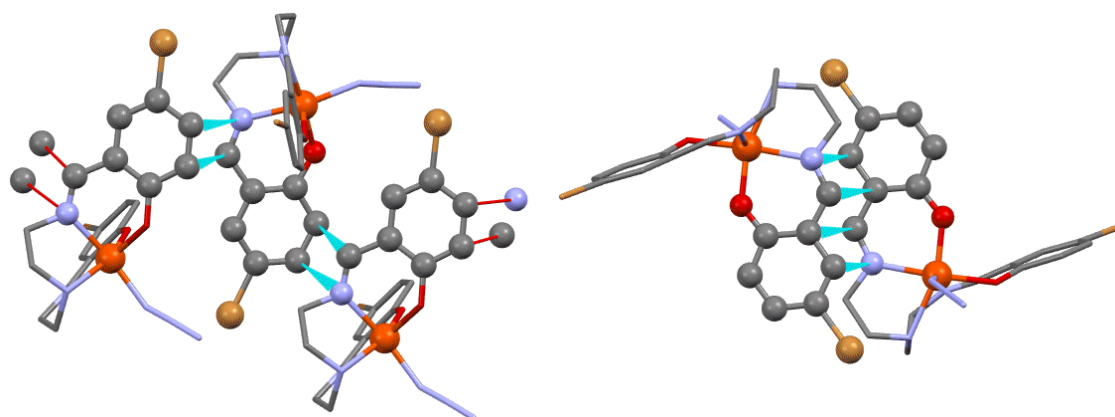


Abbildung 14: Unterschiede in den Iminbindungen in $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$, N = blau, C = grau, O = rot, Fe = orange, Br = braun, Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

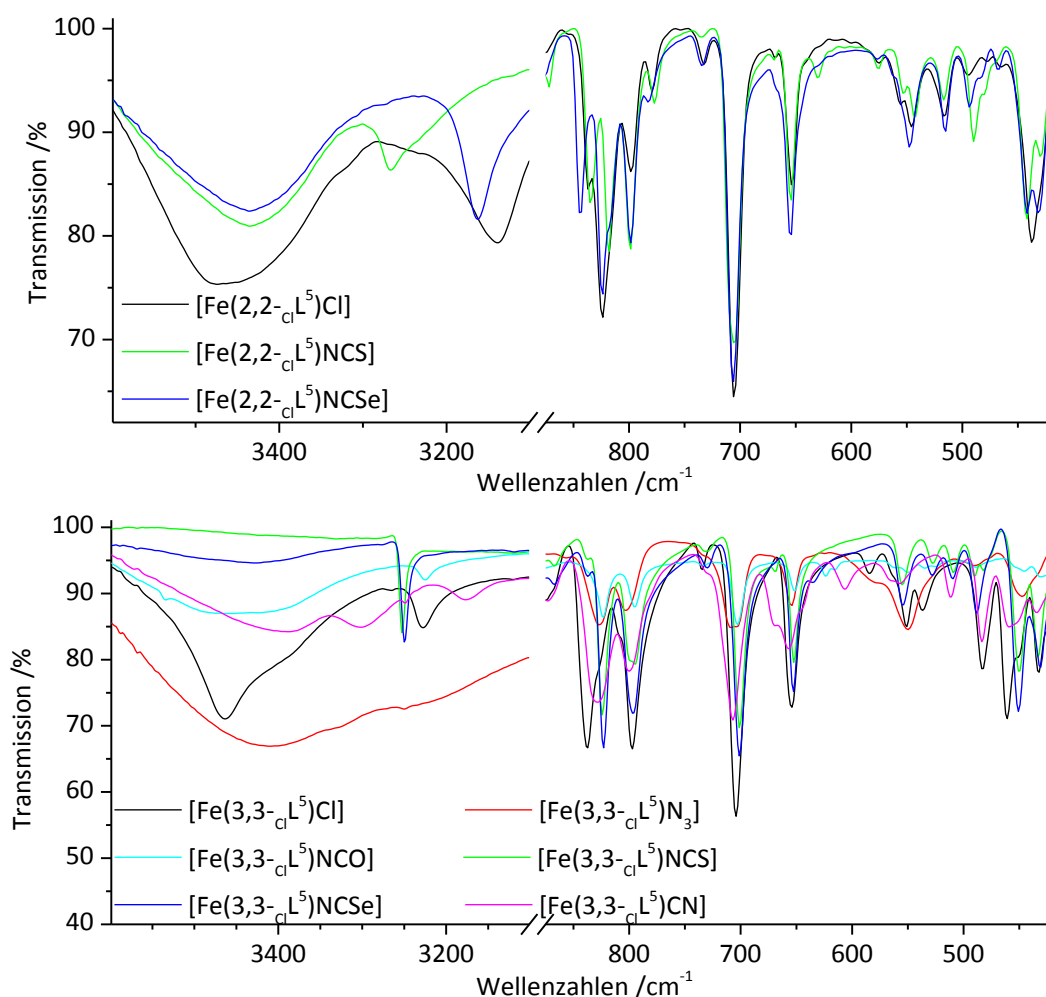


Abbildung 15: Auszug der IR Spektren über den $\nu(\text{N-H})$ -Bereich sowie den aromatischen Fingerprintbereich $\tilde{\nu} = 900 - 400 \text{ cm}^{-1}$ von $[\text{Fe}(2,2\text{-clL}^5)\text{A}]$, oben, und $[\text{Fe}(3,3\text{-clL}^5)\text{A}]$, unten. Ebenso wie bei den $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{A}]$ -Verbindungen zeigt sich bei den $[\text{Fe}(2,2\text{-clL}^5)\text{A}]$ -Verbindungen der Trend des Auftretens von zwei Banden im Bereich $\tilde{\nu} = 2050 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ für $[\text{Fe}(2,2\text{-clL}^5)\text{NCS}]$ (**14**) und im Bereich $\tilde{\nu} = 1630 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ für **13**. Allerdings fällt **15** dabei aus

dem Trend der $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{A}]$ -Reihe und zeigt die zwei $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden anstelle zweier $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden.

Die Spektren der $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{A}]$ -Verbindungen weisen nicht die $\gamma(\text{C-H})$ -Schulter der Imin-Bande bei $\tilde{\nu} = 1590 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ auf, wie in Abbildung 15 zu erkennen ist. Durch das leichtere Halogen Chlor ist die Bande zu leicht höheren Wellenzahlen verschoben und verschmilzt komplett mit der Imin-Bande. Der Bereich der $\nu(\text{N-H})$ -Banden ist in den Spektren dieser Verbindungen nur schlecht aufgelöst.

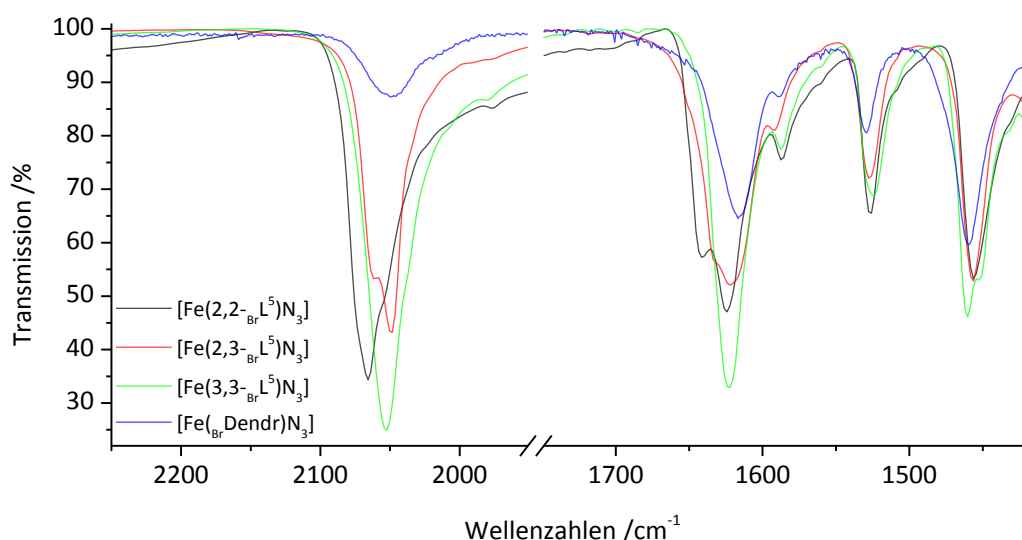


Abbildung 16: Ausschnitt der $\nu(\text{N}_3)$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden in den IR Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5\text{L}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(2,3\text{-Br}^5\text{L}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5\text{L}^5)\text{N}_3]$ sowie $[\text{Fe}(\text{BrDendr})\text{N}_3]$.

Ein Vergleich der Spektren von Verbindung **17** mit **8** in Abbildung 16 zeigt, dass die in der Einkristallstruktur von **8** (siehe Punkt 4.3, Seite 35) gefundene Wasserstoffbrückenbindung $\text{N}_{\text{Amin}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{Sal}}$ eine Verbreiterung der $\nu(\text{N-H})$ -Bande bei $\tilde{\nu} = 3228 \text{ cm}^{-1}$ im IR-Spektrum verursacht, die aufgrund der fehlenden Wasserstoffbrücke in **8** als scharfe Bande bei $\tilde{\nu} = 3245 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten ist. Weiterhin zeigen die Spektren, dass die $\nu(\text{Azid})$ -Bande bei $\tilde{\nu} = 2060 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ Unterschiede aufweisen. So liegt sie bei Verbindung **8** bei $\tilde{\nu} = 2052 \text{ cm}^{-1}$, wohingegen sie in Verbindung **17** bei $\tilde{\nu} = 2067 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Diese Verschiebung wird durch eine stärkere N-N-Bindung im Monodentaten hervorgerufen, was zu einer gewissen Besetzung der rechten mesomeren Grenzformel in Abbildung 12 führt. Der größere Bindungswinkel mit $\angle(\text{FeNN}) > 120^\circ$ in **17** und $\angle(\text{FeNN}) \cong 120^\circ$ in **8** bestätigt dies. Beide Spektren zeigen eine $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande bei $\tilde{\nu} = 1626 \text{ cm}^{-1}$ (**17**) bzw. $\tilde{\nu} = 1622 \text{ cm}^{-1}$ (**8**). Auch zeigen beide Verbindungen eine Schulter dieser Bande bei 1587 cm^{-1} die zusammen mit der Bande bei $\tilde{\nu} = 1527 \text{ cm}^{-1}$ (**17**) bzw. $\tilde{\nu} = 1524 \text{ cm}^{-1}$ (**8**) den aromatischen Ringschwingungen (*breathing*) zugeordnet werden können. Die Bande bei $\tilde{\nu} \cong 1455 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ist wahrscheinlich eine Überlagerung von aromatischer Ringschwingung und einer C-H-Deformationsschwingung (δ). Das Substitutionsmuster der aromatischen Ringe lässt sich im Bereich von 900 cm^{-1} bis 800 cm^{-1} über die C-H-Deformationsschwingungen (*out-of-plane*, $\gamma(\text{CH})$) beobachten. So ist die *out-of-*

plane-Schwingung zweier benachbarter Protonen¹⁸ bei $\tilde{\nu} = 827 \text{ cm}^{-1}$ (**17**) bzw. $\tilde{\nu} = 821 \text{ cm}^{-1}$ (**8**) im Spektrum sichtbar. Die *out-of-plane*-Schwingung eines isolierten Protons¹⁹ ist im Spektrum der Verbindung **17** bei $\tilde{\nu} = 879 \text{ cm}^{-1}$ nur sehr schwach ausgeprägt und im Spektrum der Verbindung **8** mit $\tilde{\nu} = 892 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 881 \text{ cm}^{-1}$ in zwei Banden aufgespalten.

Ein Vergleich der Daten der $[\text{Fe}(n,m\text{-Br}^5)\text{N}_3]$ -Komplexfamilie zeigt, dass unabhängig von der C-Kettenlänge n bzw. m die kürzere Fe-O_{Sal}-Bindung in *trans*-Position zur Fe-N_{Amin}-Bindung ist. Dabei wirkt das H_{Amin} über eine Wasserstoffbrückenbindung zum O_{Sal} der längeren Fe-O_{Sal}-Bindung in $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{A}]$ intermolekular dimerisierend. In Verbindung **III** bildet sich die Wasserstoffbrückenbindung zum terminalen Stickstoff des Azid-Monodentatliganden mit einem Bindungswinkel von $\angle(\text{N-H}\cdots\text{NN}) = 142,43^\circ$ und ist damit nur unmerklich größer als der Fe-N_{Azid}-Bindungswinkel in **17** mit $\angle(\text{FeNN}) = 141,53^\circ$. Dies wird der Grund für die zwei sichtbaren Schwingungsbanden im IR-Spektrum von **III** bei $\tilde{\nu} = 2062 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2049 \text{ cm}^{-1}$ sein (siehe Abbildung 16). Die Imin-Valenzschwingung liegt bei **III** mit $\tilde{\nu} = 1622 \text{ cm}^{-1}$ recht nah bei denen der Verbindungen **17** und **8**. Das Spektrum von **17** zeigt allerdings noch eine zweite Bande bei $\tilde{\nu} = 1642 \text{ cm}^{-1}$ auf. Diese kann gut zu der Imin-Schwingung in **17** gehören, die am Stickstoffatom der Fe-N_{Imin}-Bindung in *trans*-Position zur Fe-O_{Sal}-Bindung ist. Das IR-Spektrum von **15** weist ebenfalls zwei Imin-Banden auf, von denen die energiereichere bei $\tilde{\nu} = 1643 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Auf dieser Achse (N_{Imin}-Fe-O_{Sal}) besitzt lediglich die Imin-Gruppe eine π -Funktion. Auch geht aus den Daten der Einkristallstrukturanalysen (siehe Kapitel 4.3) hervor, dass diese Fe-N_{Imin}-Bindung die jeweils längere und damit schwächere ist. Eine schwächere Fe-N_{Imin}-Bindung sollte eine stärkere C=N_{Imin}-Bindung zur Folge haben, was sich in einer höheren Wellenzahl im IR-Spektrum ausdrückt.

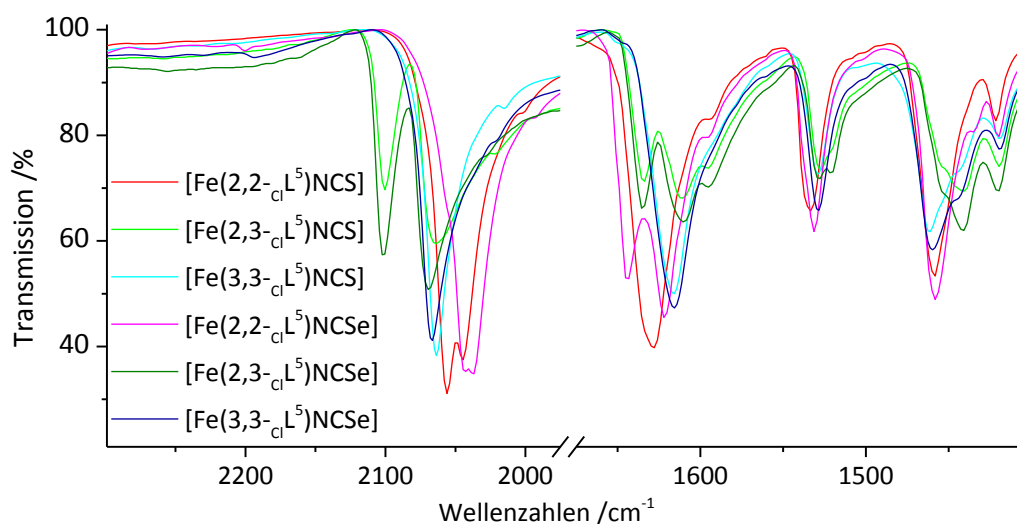


Abbildung 17: Ausschnitt der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden in den IR Spektren der thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen **4**, **5**, **14**, **15**, **I** und **II**.

¹⁸ also an den Positionen 3 und 4 am Salicylaldehyden.

¹⁹ also an der Position 6 am Salicylaldehyden.

In Abbildung 17 ist ein Vergleich der IR-Spektren der $[\text{Fe}(\text{n},\text{m}-\text{c}_i\text{L}^5)\text{NCS}]$ - und $[\text{Fe}(\text{n},\text{m}-\text{c}_i\text{L}^5)\text{NCSe}]$ -Verbindungen bei Raumtemperatur dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Falle der SCO-Verbindungen **I** und **II** die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden des HS-Zustandes bei $\tilde{\nu} = 2064 \text{ cm}^{-1}$ (**I**) bzw. bei $\tilde{\nu} = 2069 \text{ cm}^{-1}$ (**II**) und die des LS-Zustandes bei $\tilde{\nu} \cong 2100 \text{ cm}^{-1}$ (**I**) bzw. bei $\tilde{\nu} \cong 2101 \text{ cm}^{-1}$ (**II**) liegen. Die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3-\text{c}_i\text{L}^5)\text{NCS}]$ (**4**) mit $\tilde{\nu} \cong 2064 \text{ cm}^{-1}$ und **5** mit $\tilde{\nu} \cong 2066 \text{ cm}^{-1}$ liegen recht nahe an denen der SCO-Verbindungen, wohingegen die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Banden der Komplexe **14** mit $\tilde{\nu} \cong 2050 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ und **15** mit $\tilde{\nu} \cong 2040 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind. Damit werden die Ergebnisse der Einkristallstrukturanalysen (siehe Kapitel 4.3) von **5** und **15** bestätigt, die aufzeigten, dass die Fe-Monodentat-Bindungen kürzer und damit stärker sind, wenn sie in *trans*-Position zu einer Fe-N_{min}- anstatt einer Fe-O-Bindung angeordnet sind. Die Elektronendichte wird also von den Monodentaten abgezogen und die Bindungen innerhalb dieser geschwächt, was durch eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen im IR-Spektrum sichtbar wird. Demnach wird der Anteil der mittleren mesomeren Grenzformel (siehe Abbildung 12) höher, wodurch auch der Bindungswinkel geringer wird. Der Monodentatligand bindet bei *facialen* N-Konformation des pentadentatliganden also stärker an das Koordinationszentrum Eisen als bei Komplexen mit der *meridionalen*-Anordnung.

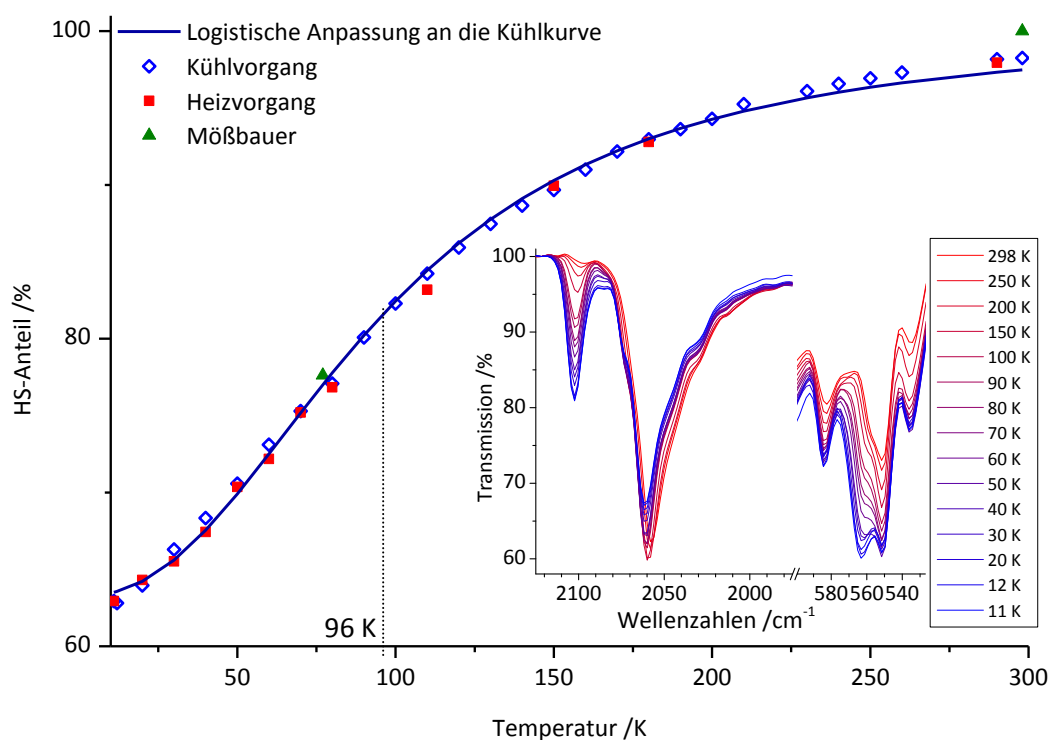


Abbildung 18: Temperaturabhängige Besetzung des HS-Zustandes von $[\text{Fe}(3,3-\text{BrL}^5)\text{NCSe}]$ (**11**) zwischen 10 K und 298 K, beobachtet durch IR-Spektroskopie (Kühlvorgang \diamond ; Heizvorgang \blacksquare), anhand des temperaturabhängigen Verlaufs der $\nu(\text{NCSe})$ -Bande bei $\tilde{\nu} = 2060 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2103 \text{ cm}^{-1}$, sowie denen aus der Mößbauerspektroskopie (\blacktriangle).

Nahezu alle Eisen(III)-Verbindungen, die im Rahmen dieser Arbeit mit der IR-Spektroskopie untersucht wurden, zeigen im Temperaturbereich von 10 K bis 297 K keinen Spinübergang, sondern verbleiben in ihrem Spinzustand. Dies ist vorwiegend der HS-Zustand mit $t_{2g}^3 e_g^2$ -Konfiguration, ausgenommen für die $[\text{Fe}(n, m-\chi \text{L}^5)\text{CN}]$ -Verbindungen mit $t_{2g}^5 e_g^0$ -Konfiguration im LS-Zustand. Nicht so bei der Verbindung **11**. Sie zeigt einen unvollständigen Spinübergang von 100 % HS-Zustand bei Raumtemperatur zu 63 % bei 10 K (siehe Abbildung 18). An die Messwerte kann eine logistische Funktion nach Gleichung (12) angepasst werden.

$$f(T) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{T}{T_{1/2}}\right)^p} \quad (12)$$

Daraus ergibt sich mit der oberen Grenze A_2 , für die der HS-Anteil von 100 % eingesetzt wird, eine Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} = 96$ K.

Ein Vergleich der temperaturabhängigen IR-Spektren von **V** bei $T = 303$ K, 323 K, 373 K und 423 K mit den Raumtemperaturspektren der Verbindungen **II** und **III** in Abbildung 19 zeigt, dass sich die Bande bei $\tilde{\nu} = 648 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 641 \text{ cm}^{-1}$ in ihrer Intensität verändert. Der Bereich zeigt eine Deformationsschwingung der Chelatringe.^[94–96] Im Falle von π - π -Wechselwirkungen wird die Bande um wenige Wellenzahlen erhöht.^[97] Die Verbindungen **III** mit $\tilde{\nu} = 641 \text{ cm}^{-1}$ und **10** mit $\tilde{\nu} = 643 \text{ cm}^{-1}$ zeigen bei Vorliegen des HS-Zustandes diese Bande und weisen keine idealen π - π -Wechselwirkungen auf. Verbindung **V** hingegen zeigt im IR-Spektrum mit überwiegendem LS-Zustand bei $T = 303$ K die Bande bei $\tilde{\nu} = 649 \text{ cm}^{-1}$ und mit überwiegendem HS-Zustand bei $T = 423$ K eine Verschiebung der Bande zu $\tilde{\nu} = 642 \text{ cm}^{-1}$. Es findet also eine strukturelle Veränderung in **V** beim Wechsel vom LS-Zustand in den HS-Zustand statt. Dieser kann neben einer Veränderung in der Abweichungssumme der Oktaederwinkel Σ_o (vergleiche Kapitel 4.3) und der Verschiebung der ν_{NCS} -Bande auch in diesem Bereich des IR-Spektrums beobachtet werden.

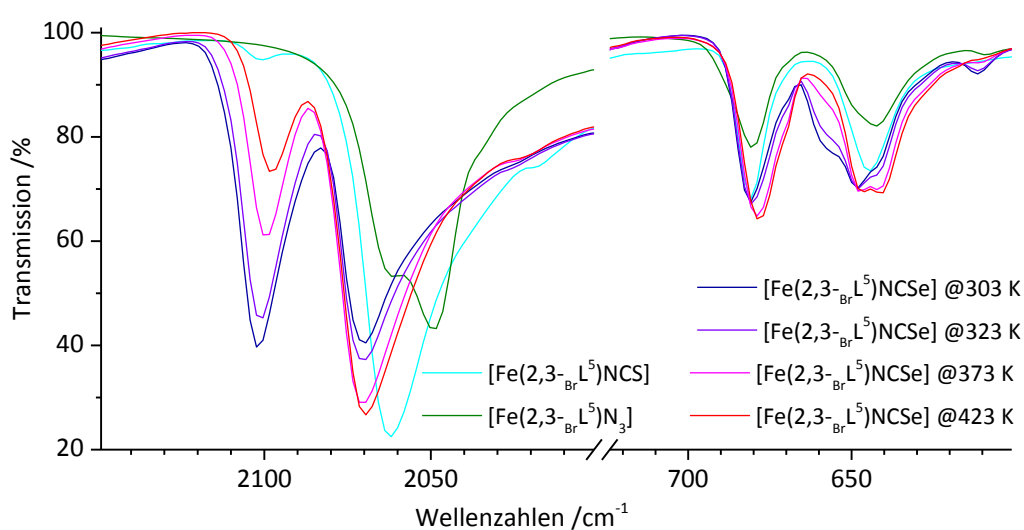


Abbildung 19: Ausschnitt aus den IR-Spektren der $[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{A}]$ -Verbindungen der temperaturinduzierten Spinzustandsänderung.^[51]

Dies wird durch die Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{A}]$ in Abbildung 20 bestätigt. Verbindung **8** weist keine idealen π - π -Wechselwirkungen auf und zeigt die Bande bei $\tilde{\nu} = 639 \text{ cm}^{-1}$. Die entsprechenden thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen zeigen sowohl bei Raumtemperatur als auch bei $T = 10 \text{ K}$ eine Bande bei $\tilde{\nu} = 644 \text{ cm}^{-1}$ und zeigen nach Kapitel 4.3 auch ideale π - π -Wechselwirkungen.

Ein Vergleich der IR-Spektren der Komplexe mit bromsubstituierten Salicylingen zeigt, dass zwar der Trend der Verschiebung der Bande ausgemacht werden kann, aber keine generelle Vorhersage zu treffen ist. Verbindung **V** zeigt im Spektrum des HS-Zustandes die Bande bei $\tilde{\nu} = 642 \text{ cm}^{-1}$, wobei Verbindung **11** an der Position mit $\tilde{\nu} = 642 \text{ cm}^{-1}$ die Bande mit idealen π - π -Wechselwirkungen zugeordnet werden kann. Die Verschiebung dieser Bande hängt neben der Elektronenkonfiguration am Eisen auch von der Größe des Chelatringes, n und m , ab. Mit $n = 2$ und $m = 3$ scheint die Bande mit idealen π - π -Wechselwirkungen im Bereich von $\tilde{\nu} = 649 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ zu liegen und die ohne ideale π - π -Wechselwirkungen im Bereich von $\tilde{\nu} = 642 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Mit $n = m = 3$ scheint die Bande mit idealen π - π -Wechselwirkungen im Bereich von $\tilde{\nu} = 643 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$ zu liegen und die ohne ideale π - π -Wechselwirkungen im Bereich von $\tilde{\nu} = 638 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$. Da Verbindung **17** ideale π - π -Wechselwirkungen aufweist (vergleiche Kapitel 4.3), liegen in den Verbindungen **18** und **19** mit jeweils $\tilde{\nu} = 642 \text{ cm}^{-1}$ vermutlich ebenfalls ideale π - π -Wechselwirkungen vor.

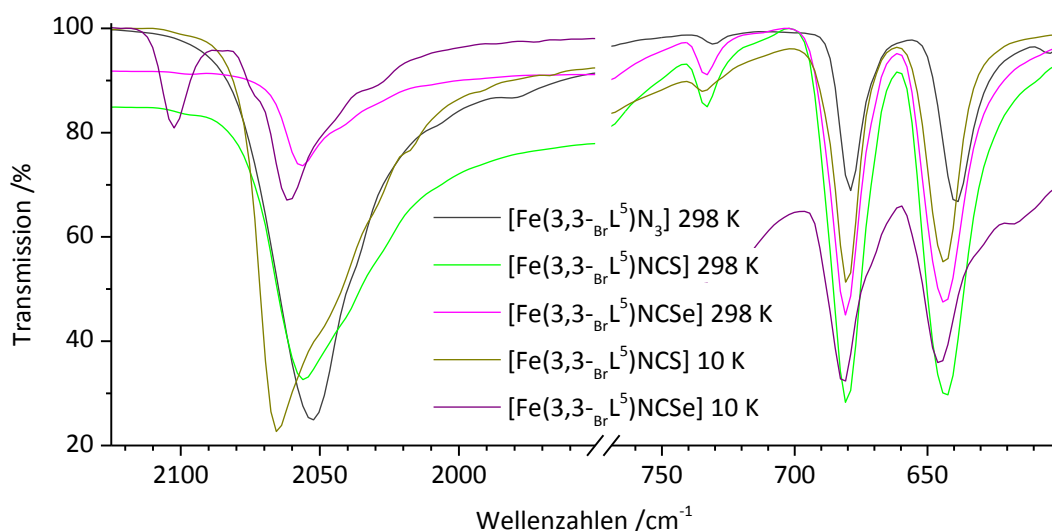


Abbildung 20: Ausschnitt der temperaturabhängigen IR-Spektren von den Verbindungen **8** (schwarz), **10** (298 K in grün, 10 K in dunkel gelb), **11** (298 K in pink, 10 K in lila) zum Vergleich der temperaturinduzierten Spinzustandsänderung.

Ein Vergleich der IR-Spektren der Komplexe mit chlosubstituierten Salicyleinheiten mit denen der bromsubstituierten Salicyleinheiten zeigt, dass die Substitution des schwereren Broms mit dem leichteren Homolog Chlor eine Verschiebung der Bande um ca. 10 Einheiten zu höheren Wellenzahlen mit sich bringt. So liegt die Bande von **5** bei $\tilde{\nu} = 651 \text{ cm}^{-1}$, von **I** bei $\tilde{\nu} = 654 \text{ cm}^{-1}$ und von **II** bei $\tilde{\nu} = 655 \text{ cm}^{-1}$. Diese drei Chalkocyanatkomplexe weisen ideale π - π -Wechselwirkungen auf. Die beiden Komplexe $[\text{Fe}(3,3\text{-ClL}^5)\text{N}_3]$ (**2**) mit $\tilde{\nu} = 654 \text{ cm}^{-1}$ und **4** mit

$\tilde{\nu} = 654 \text{ cm}^{-1}$ zeigen, dass auch hier von idealen π - π -Wechselwirkungen ausgegangen werden kann. Ebenfalls zeigen die Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-cl}^5)\text{A}]$ mit $\tilde{\nu} = 654 \text{ cm}^{-1}$ hier eine Bande, weisen aber zumindest im Falle von **15** keine idealen π - π -Wechselwirkungen auf. Dies lässt sich allerdings für die chlosubstituierten Verbindungen besser an der benachbarten Bande bei $\tilde{\nu} = 704 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ sehen. Die aromatische Gerüstschiwingung von Verbindungen mit idealen π - π -Wechselwirkungen zeigt sich hier mit idealen π - π -Wechselwirkungen bei $\tilde{\nu} = 704 - 699 \text{ cm}^{-1}$ und ohne bei $\tilde{\nu} > 704 \text{ cm}^{-1}$, wie dies bei Verbindung **15** der Fall ist.

Ein Vergleich der IR-Spektren der $[\text{Fe}(2,2,2\text{-}\chi\text{L}^6)]$ - sowie der $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen ist in Abbildung 21 dargestellt. Beide Hexadentatverbindungen zeigen bei $\tilde{\nu} = 1720 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ eine etwas schwächere Bande. Diese könnte im Falle von **20** zur Imin-Gruppe gehören, die über die längere Fe-N-Bindung mit $r_{\text{Fe-N}} = 2,232 \text{ \AA}$ an das Eisen gebunden ist. Dann wiederum würde durch das schwerere Homolog Brom am aromatischen Ring diese Bande zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden, wie es im Spektrum von **20** im Vergleich zu $[\text{Fe}(2,2,2\text{-Br}^6)]$ (**21**) zu sehen ist. Die $\nu(\text{C=N})$ -Bande der Hexadentatverbindungen bei $\tilde{\nu} = 1625 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ist nicht, wie zum Teil die der vergleichbaren Pentadentatverbindungen, aufgespalten. Die jeweiligen Spektren ähneln sich im Schwingungsbereich der $\nu(\text{C=C})$ -Banden zwischen $\tilde{\nu} = 1610 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$ sowie dem Bereich der $\delta(\text{C-H})$ -Banden bei $\tilde{\nu} = 1440 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$.

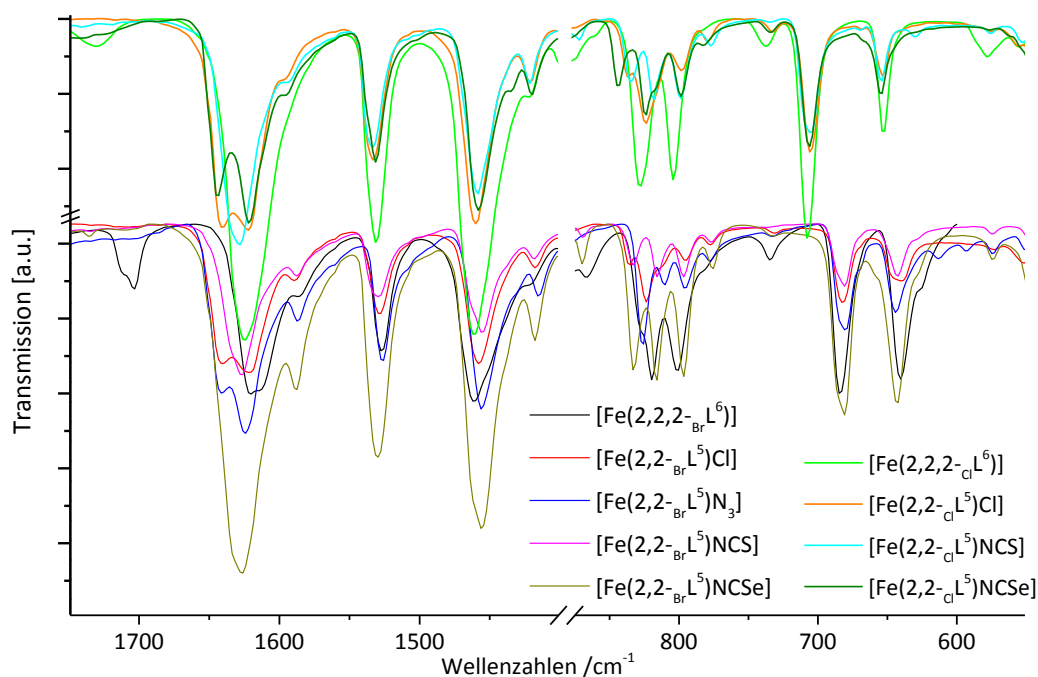


Abbildung 21: Ausschnitt der IR Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ und $[\text{Fe}(2,2,2\text{-}\chi\text{L}^6)]$ im aromatischen Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ sowie im Bereich der Substitutionsmuster bei $\tilde{\nu} = 900 - 550 \text{ cm}^{-1}$.

Ein Vergleich mit den Hexadentatkomplexen in Abbildung 21 im entsprechenden Wellenzahlbereich zeigt, dass die Verbindung **21** eine Bande bei $\tilde{\nu} = 640 \text{ cm}^{-1}$ sowie bei $\tilde{\nu} = 684 \text{ cm}^{-1}$ und **20** eine bei $\tilde{\nu} = 653 \text{ cm}^{-1}$ sowie $\tilde{\nu} = 708 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Aufgrund der bereits

erwähnten Ähnlichkeiten zu den Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$, lässt sich für **20** bestätigen, dass keine idealen $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen vorliegen. Für **21** lässt sich aufgrund der Verschiebung zu geringeren Wellenzahlen als bei **17** vorhersagen, dass bei dieser Verbindung ebenfalls keine idealen $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen vorliegen. In dem IR-Spektrum von **20** sind keine zwei expliziten Banden im Bereich von $\tilde{\nu} = 1650\text{ cm}^{-1}$ bis $\tilde{\nu} = 1610\text{ cm}^{-1}$ erkennbar, sondern lediglich eine stark verbreiterte Bande bei $\tilde{\nu} \cong 1620\text{ cm}^{-1}$. Dieser Vergleich wurde herangezogen, da die Daten aus der Einkristallstrukturanalyse ergeben haben, dass die lange $\text{Fe-N}_{\text{imin}}$ -Bindung im Bereich der $\text{Fe-N}_{\text{amin}}$ -Bindungen liegt.

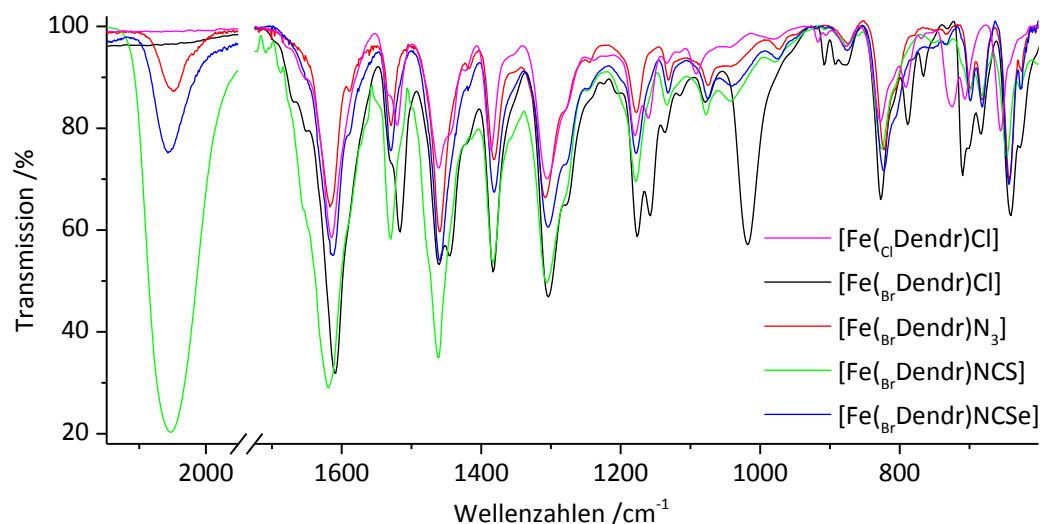


Abbildung 22: Auszug der IR Spektren der dendritischen Komplexverbindungen über den Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 2150 - 1950\text{ cm}^{-1}$ sowie von $\tilde{\nu} = 1700 - 600\text{ cm}^{-1}$.

Die IR-Spektren der dendritischen Verbindungen $[\text{Fe}_x(\text{Dendr})\text{A}]$ sind in Abbildung 22 dargestellt. Ein Vergleich der bromsubstituierten dendritischen Verbindungen mit den entsprechenden Monomeren lässt den Schluss zu, dass alle dendritischen Komplexe ideale $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen aufweisen. Lediglich das IR-Spektrum der Verbindung $[\text{Fe}_{\text{Br}}(\text{Dendr})\text{Cl}]$ (**22**) lässt keinen eindeutigen Schluss zu, da hier die entsprechende Bande mit $\tilde{\nu} = 641\text{ cm}^{-1}$ im Grenzbereich zwischen den beiden Idealen liegt. Im Gegensatz dazu ist die Verbindung $[\text{Fe}_{\text{Br}}(\text{Dendr})\text{Cl}]$ (**23**) mit $\tilde{\nu} = 706\text{ cm}^{-1}$ recht eindeutig in den oben definierten Grenzen ohne ideale $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen. Eine Veränderung der Temperatur induziert bei den dendritischen Verbindungen, insbesondere bei $[\text{Fe}_{\text{Br}}(\text{Dendr})\text{NCSe}]$ (**26**), keinen SCO.

Abbildung 23 zeigt die IR-Spektren der polymeren Komplexverbindungen $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{A}]$, mit $\text{A} = \text{Cl}^-$ (**27**), N_3^- (**28**), NCS^- (**30**), NCSe^- (**31**) und CN^- (**32**). Neben der Valenzschwingung $\nu(\text{NCX})$, $\nu(\text{N}_3)$ und $\nu(\text{CN})$ des jeweiligen Monodentaten bei $\tilde{\nu} = 2055 \pm 5\text{ cm}^{-1}$, sind in dem Bereich $\tilde{\nu} = 2055 - 800\text{ cm}^{-1}$ vornehmlich die Valenz- und Deformationsschwingungen des Liganden zu erkennen. Zunächst folgt die $\nu(\text{C=N})$ -Bande der Iminbindung bei $\tilde{\nu} = 1608 \pm 4\text{ cm}^{-1}$, woran sich der Bereich der aromatischen Streckerschwingungen mit der $\nu(\text{C=C})$ -Bande bei $\tilde{\nu} = 1545 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ und bei $\tilde{\nu} = 1494 \pm 1\text{ cm}^{-1}$ anschließt. Tanak und Toy^[98] sowie Alpaslan^[99] und Macit^[100] zeigten mit ihren Berechnungen, dass die beobachteten Banden bei $\tilde{\nu} = 1446\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu} = 1416\text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 1359\text{ cm}^{-1}$ nicht nur einer Schwingung zugeordnet werden können, sondern Überlagerungen von C-H-in-plane Deformationsschwingungen, $\beta(\text{C-H})$, mit $\nu(\text{C=C})$ -Banden sind.

Bei $\tilde{\nu} = 1273 \text{ cm}^{-1}$ kann die C-O-Streckschwingung $\nu(\text{C-O})$ identifiziert werden. Die Bande bei $\tilde{\nu} = 1171 \text{ cm}^{-1}$ wird demnach eine Kombination aus $\beta(\text{C-H})$ und $\nu(\text{C=N})$ sein. Es schließen sich Kombination aus $\beta(\text{C-H})$ mit sogenannten aromatischen *breathing*-Schwingungen (θ) und C-H-*out-of-plane* Deformationsschwingungen, $\gamma(\text{C-H})$, an. Bei $\tilde{\nu} = 831 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ kann das Substitutionsmuster des Naphthalins mit zwei benachbarten Protonen als eine Kombination aus $\gamma(\text{C-H})$ mit einer H-C-C-H-Torsionsschwingung $\tau(\text{HCCH})$ identifiziert werden. Die Bande bei $\tilde{\nu} = 560 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ kann der Fe-O-Valenzschwingung $\nu(\text{Fe-O})$ und die Bande bei $\tilde{\nu} = 425 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ der Fe-N-Valenzschwingung $\nu(\text{Fe-N})$ zugeordnet werden.^[101–105]

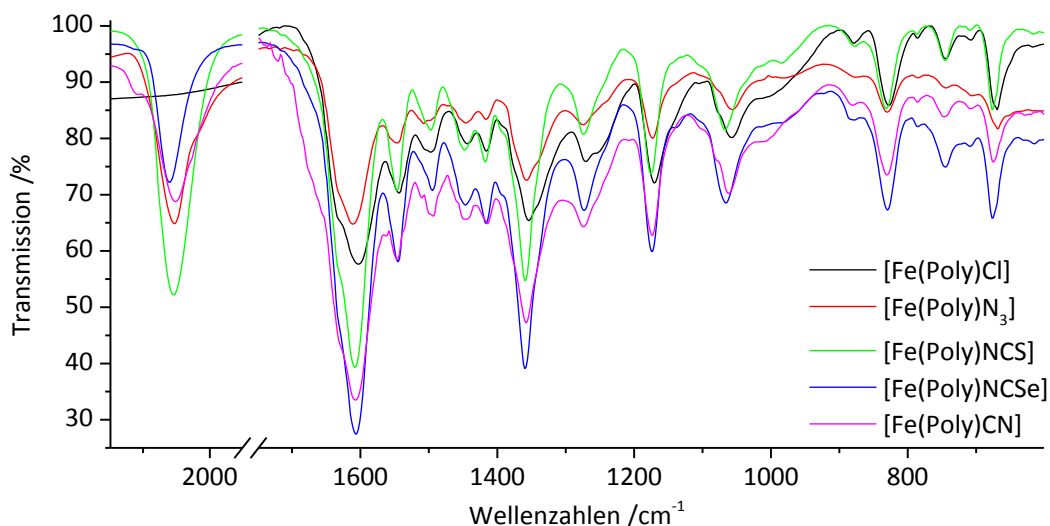


Abbildung 23: Auszug der IR Spektren der polymeren Fe-Komplexverbindungen über den Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 2150 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ sowie von $\tilde{\nu} = 1700 - 600 \text{ cm}^{-1}$.

Bei unterschiedlichen Messungen im Temperaturbereich von $T = 10 \text{ K}$ bis $T = 298 \text{ K}$ konnte keine Veränderung der Besetzung in den Schwingungszuständen festgestellt werden. In Abbildung 24 sind die $\nu(\text{CN})$ -Banden der Monodentatliganden bei 10 K und 298 K für die Verbindungen **31** und **32** dargestellt.

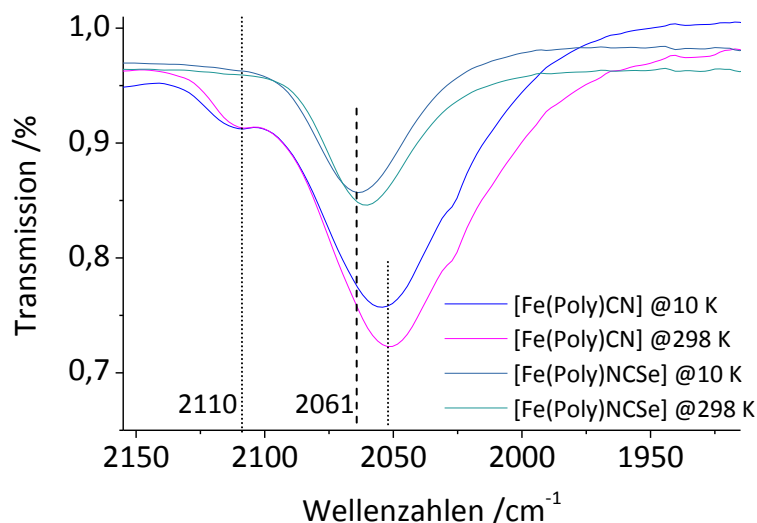


Abbildung 24: Ausschnitt über die $\nu(\text{CN})$ -Banden bzw. $\nu(\text{NCSe})$ -Banden aus den IR-Spektren von **31** und **32** bei 10 K und 298 K im Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 2150 - 1925 \text{ cm}^{-1}$.

Ein Vergleich mit den mononuklearen cyanidhaltigen Komplexen $[\text{Fe}(\text{3,3-Cl}^5)\text{CN}]$ (**6**) mit $\tilde{\nu} = 2127 \text{ cm}^{-1}$ und $[\text{Fe}(\text{3,3-Br}^5)\text{CN}]$ (**12**) mit $\tilde{\nu} = 2127 \text{ cm}^{-1}$ zeigt, dass hier eine deutliche Schwächung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung aufgrund der Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen vorliegt. Die Monodentatliganden in den brom- und chlosubstituierten Verbindungen **1** - **19** sind aufgrund der höheren Elektronendichte am Eisen schwächer am Koordinationszentrum gebunden, wodurch die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung gestärkt wird. Somit lässt sich erklären, dass zum einen die Elektronendichte am Eisen in **32** geringer ist und zum anderen der Cyanid-Ligand deutlich stärker gebunden, was zu einer Schwächung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindung führt. Die Schulter bei $\tilde{\nu} = 2110 \text{ cm}^{-1}$ kann einem verbrückendem Cyanid-Liganden zugeordnet werden.^[14,106,107] Die Verbrückung des Cyanids sorgt mit einer sogenannten Blauverschiebung für eine Verschiebung der Cyanid-Bande zu höheren Wellenzahlen. Ein Veränderung der Intensitätsverhältnisse der beiden Signale ($I(2110):I(2054) = 1:4,6$) bei Raumtemperatur gegenüber niedriger Temperatur ist dabei nicht auszumachen. Das IR-Spektrum im Bereich des Selenocyanatliganden von **31** zeigt indes nur eine Bande, die mit $\tilde{\nu} = 2061 \text{ cm}^{-1}$ im Bereich der Werte der mononuklearen Komplexe **5** mit $\tilde{\nu} = 2065 \text{ cm}^{-1}$, **11** mit $\tilde{\nu} = 2057 \text{ cm}^{-1}$ und **19** mit $\tilde{\nu} = 2055$ sowie 2044 cm^{-1} liegt. Die weitere Charakterisierung erfolgt im folgenden Kapitel 4.6.

4.6. Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie

In Tabelle 15 sind die Parameter δ_{IS} sowie ΔE_{Q} der mononuklearen Eisen(III)-Verbindungen aufgelistet. Die entsprechenden Mößbauerspektren sowie die jeweiligen Parameter der zugehörigen Lorentzfunktionen sind im Anhang aufgelistet. Es wurden alle Spektren mit einem oder mehreren Dubletts einer Lorentzfunktion angepasst. Dabei können neben Textureffekten auch der anisotrope Goldanskii-Karyagin-Effekt sowie elektronische Relaxationseffekte zu Asymmetrien eines Dubletts führen.^[48,108,109] Dabei werden letztere durch unterschiedlicher Halbwertsbreiten bei gleichen Flächenanteilen in der Lorentzfunktion der Anpassungskurve beschrieben. Wohingegen texturbedingte Asymmetrien und der Goldanskii-Karyagin-Effekt bei isometrischen Halbwertsbreiten zu unterschiedlich starken Intensitäten führen. Einige der Proben können aufgrund von labortechnischen Abweichungen von einheitlicher Probenvorbereitung texturbedingte Asymmetrien aufweisen, welche temperaturunabhängig konstant bleiben sollten. Ebenso kann der Goldanskii-Karyagin-Effekt aufgrund der hohen Anzahl ($Z > 1$) an Eisenzentren in der Elementarzelle eintreten. Dies wurde in Form von unterschiedlichen Gewichtungen der Flächenintegrale und gleichen Halbwertsbreiten in der Anpassung der Mößbauerspektren berücksichtigt.

Typische Werte für Komplexe im HS-Zustand liegen im Bereich von $\delta_{\text{IS}} = 0,25 - 0,5 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} < 1,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und für Komplexe im LS-Zustand üblicherweise im Bereich von $\Delta E_{\text{Q}} = 1,9 - 3,0 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\delta_{\text{IS}} = 0,05 - 0,20 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$.^[9,48]

Tabelle 15: Ermittelte Parameter der Mößbauerspektroskopie der monomeren Komplexe.

Verbindung (#)		T = 297 K				T = 77 K			
		δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	Γ /mm·s ⁻¹	A /%	δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	Γ /mm·s ⁻¹	A /%
1	†	0,41	1,18	0,35	100				
2		0,35	0,77	0,34	100	0,47	0,80	0,36	100
3		0,19	0,98	0,52	100				
4	†	0,37	1,02	0,40	100	0,59	1,22	0,55	100
5	†	0,40	0,76	0,24	100				
6		0,12	1,91	0,17	100				
7	†	0,40	0,84	0,49	100				
8	†	0,30	0,84	0,33	100	0,44	0,87	0,32	100
9		0,40	0,90	0,36	100				
10	†	0,45	1,03	0,42	100	0,53	0,92	0,48	100
11	†	0,40	1,19	0,43	100	0,53	3,11	0,55	22
						0,53	1,19	0,43	78
12		0,12	1,85	0,19	100				
13		0,38	0,52	0,27	100				
14		0,43	0,37	0,20	100	0,53	0,37	0,18	100
15		0,38	0,48	0,25	100				
16		0,34	0,53	0,31	100				
17		0,47	0,34	0,30	100	0,62	0,40	0,35	100
18		0,41	0,37	0,19	100	0,51	0,38	0,20	100
19		0,41	0,41	0,22	100	0,52	0,48	0,23	100

Die Mößbauerspektren bei Raumtemperatur der Verbindungen, die mit † markiert sind, wurden bereits in der Literatur ^[50] veröffentlicht.

Ein Vergleich der Mößbauerspektren bzw. der daraus ermittelten Parameter der Komplexe zeigt, dass zunächst die $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{Cl}]$ -Verbindungen **13** und **16** kleinere Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen als die jeweiligen $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{Cl}]$ -Verbindungen, **1** und **7**, aufweisen. Bei den thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen ist in der Isomerieverschiebungsänderung kein Trend auszumachen. Allerdings haben die $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen **13** - **19** ebenfalls deutlich geringere Quadrupolaufspaltungen, was bedeutet, dass diese Verbindungen eine höhere Symmetrie bzw. einen deutlich kleineren elektrischen Feldgradienten am Kernort aufweisen müssen. Es fällt auf, dass Verbindung **17** mit $\delta_{\text{IS}} = 0,47 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ die höchste Isomerieverschiebung und mit $\Delta E_{\text{Q}} = 0,34 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ die kleinste Quadrupolaufspaltung der $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen hat. Im Vergleich dazu haben die $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{N}_3]$ -Verbindungen **2** mit $\delta_{\text{IS}} = 0,35 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und **8** mit $\delta_{\text{IS}} = 0,30 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ die kleinsten Isomerieverschiebungen ihrer jeweiligen Komplexreihe. Sie weisen für die $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen mit $\Delta E_{\text{Q}} = 0,77 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und $\Delta E_{\text{Q}} = 0,84 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ auch verhältnismäßig kleine Quadrupolaufspaltungen auf. Die $[\text{Fe}(3,3\text{-}\chi\text{L}^5)\text{CN}]$ -Verbindungen **6** und **12** haben aufgrund der $t_{2g}^5 e_g^0$ -Konfiguration des LS-Zustandes die geringsten Isomerieverschiebungen und höchsten Quadrupolaufspaltungen.

Die $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{Cl}]$ -Verbindungen **1** und **7** haben eine geringere Isomerieverschiebung und höhere Quadrupolaufspaltung als die in der spektrochemischen Reihe weiter rechts stehenden Verbindungen **2** - **6** bzw. **8** - **12**. Die Pseudohalogenidkomplexe der $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -

Verbindungen, **14** - **15** sowie **17** - **19**, zeigen den Trend, mit dem Azid, die höchste Isomerieverschiebung zu haben. Diese fällt im weiteren Verlauf der spektrochemischen Reihe über die thiocyanathaltigen Verbindungen **14** und **18** zu den selenocyanathaltigen **15** und **19** hin ab. Genau entgegengesetzt verhält es sich mit der Quadrupolaufspaltung, diese ist bei den azidhaltigen Verbindungen am geringsten und steigt zu den selenocyanathaltigen hin an. Ein Vergleich mit den Daten in Tabelle 12 zeigt, dass die Quadrupolaufspaltung hoch ist, wenn die pseudooktaedrische Koordinationssphäre tetragonal verzerrt wird. Grundlage dafür sind die Abstände der Donoratome in *trans*-Position zur Fe-Monodentat-Bindung. Im Falle der thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen **4**, **5**, **10** und **11** liegt eine tetragonale Streckung entlang der $N_{\text{Imin}}\text{-Fe-N}_{\text{Imin}}$ -Achse vor. Diese ist bei der azidhaltigen Verbindung **2** nicht ganz so extrem ausgeprägt, sondern kann eher als Stauchung entlang der $N_{\text{Azid}}\text{-Fe-O}_{\text{Sal}}$ -Achse beschrieben werden. Bei den Verbindungen **15** und **17** sind die Unterschiede in den Abständen der *trans*-positionierten Donoratome geringer und die Koordinationspolyeder dieser Verbindungen sind somit näher an einem idealen Oktaeder. Dies wiederum führt zu geringeren Quadrupolaufspaltungen bei den $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ -Verbindungen. Für Verbindungen im LS-Zustand mit $t_{2g}^5 e_g^0$ -Konfiguration gilt dies aufgrund der Entartung nicht. Somit kann gefolgert werden, dass die ideale Form des Koordinationspolyeders stärkeren Einfluss auf den elektrischen Feldgradienten hat als die Position des Koordinationszentrums im Polyeder. Ein Maß für die ideale Position des Zentrums im Polyeder ist die Abweichungssumme der zwölf *cis*-Winkel Σ_O .

Wie bereits in Kapitel 4.5 erwähnt, zeigte sich bei der Verbindung **11** ein temperaturabhängiger Spinübergang. Dieser konnte auch mit der Mößbauerspektroskopie nachgewiesen werden, wie in Abbildung 25 zu sehen ist.

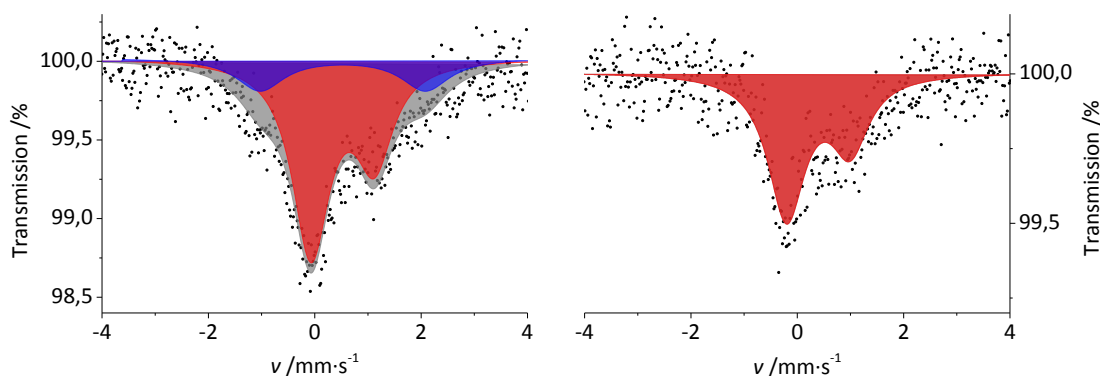


Abbildung 25: Mößbauerspektren von **11** bei $T = 77$ K, links, und $T = 296$ K, rechts. Das Dublett, welches dem HS-Zustand zugeordnet wird, ist rot markiert, dasjenige des LS-Zustandes blau und die Summe beider Funktionen grau.

In Tabelle 16 sind die Parameter der Mößbauerspektren der dendritischen Verbindungen, $[\text{Fe}(\chi\text{Dendr})\text{A}]$, sowie der polymeren Verbindungen, $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{A}]$, gegenübergestellt. Hier wurde auf Asymmetrien innerhalb eines Dubletts verzichtet, weil die Verbindungen amorph sind und deshalb keine statistischen Textureffekte auftreten. Aus demselben Grund zeigen sich auch keine Goldanskii-Karyagin-Effekt bedingten Asymmetrien. Die $[\text{Fe}(2,2,2\text{-}\chi\text{L}^6)]$ -Verbindungen **20** und **21** liegen aufgrund des kurzen Abstandes zum tertiären Amin, welches in Kapitel 4.3 mit

N7 betitelt worden ist, erwartungsgemäß im HS-Zustand mit $t_{2g}^3 e_g^2$ -Konfiguration vor. Die Annäherung des siebten Elektronendonors an die Koordinationssphäre zieht aufgrund einer stärkeren Wechselwirkung mit den t_{2g} -Orbitalen eine Anhebung eben dieser nach sich, was zu einer Verringerung der Ligandenfeldaufspaltung und somit zu einer Stabilisierung des HS-Zustandes führt.

Tabelle 16: Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie der polynuklearen Verbindungen.

Verbindung (#)	δ_{is} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /%	Kommentar *	δ_{is} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /%	Kommentar *
20	0,44	0,78	100	RT	0,53	0,74	100	77 K
21	0,34	0,65	100	RT	0,52	0,65	100	77 K
22 †	0,41	0,94	60,5	Fe in L ⁵	0,38	0,64	39,5	FeCl ₃
23 †	0,36	0,81	75,4	Fe in L ⁵	0,37	0,64	24,6	FeCl ₃
24	0,31	0,72	100					
25	0,36	0,76	100					
26	0,35	0,75	100	RT	0,45	0,82	100	77 K
27 A	0,39	0,97	81,86	** , vor	0,39	0,96	81,93	2ter Ansatz
27 B	0,19	2,49	18,14	mörsern	0,20	2,49	18,07	
27 A	0,39	0,91	82,10	gemörsert	0,38	0,91	81,92	36 Tage
27 B	0,17	2,31	17,90		0,17	2,31	18,08	später
28	0,43	1,11	100	**				
29	0,27	0,85	100	**				
30	0,30	0,80	100	**				
31 A	0,35	0,83	82,3	** , vor				
31 B	0,12	2,33	17,2	mörsern				
31 A	0,38	0,82	82,3	gemörsert	0,38	0,80	84,19	36 Tage
31 B	0,13	2,15	17,2		0,11	2,13	15,81	später
32 A	0,33	0,76	74	**				
32 B	0,09	2,32	26					

Die Mößbauerspektren bei Raumtemperatur der Verbindungen, die mit † markiert sind, wurden bereits in der Literatur^[50] veröffentlicht.

* wenn nicht anders angegeben sind die Spektren bei Raumtemperatur aufgenommen.

** Diese Messungen wurden bereits in der Abschlussarbeit „Polymere Schiff-Basen-Koordinationsverbindungen“ zumindest universitätsintern veröffentlicht.^[53]

Die Mößbauerspektren der dendritischen Verbindungen **22** und **23** zeigen, dass zwei unterschiedliche Eisenspezies vorliegen. Im Zusammenhang mit der C-Elementaranalyse (siehe Abschnitt 3.2.4) kann ausgemacht werden, dass in der bromsubstituierten Verbindung zusätzlich ein Eisen(III)-ion in Form von FeCl₃ · 6 MeOH und in der chlosubstituierten Verbindung zwei dieser Eisen(III)-ionen pro dendritischem Komplex enthalten sein müssen. Diese verbleiben beim Austausch des Monodentaten in Lösung, so dass die dendritischen Komplexe mit monodentaten Pseudohalogeniden, [Fe_x(Dendr)A], erhalten werden. Die dendritischen Chloridverbindungen **22** und **23** weisen ähnliche Isomerieverschiebungen auf wie die entsprechenden mononuklearen Komplexe **1** und **7**. Sie zeigen denselben Trend, dass die Bromsubstituenten am Salicylaldehyden etwas geringere Werte für die Isomerie-

verschiebung und Quadrupolaufspaltung aufweisen als ihre leichteren Homologen. Im Unterschied zu den mononuklearen Verbindungen werden die Mößbauerspektren der dendritischen Komplexe **22** und **23** am besten mit zwei Dubletts beschrieben. Die Flächenintegrale dieser beiden liegen im Verhältnis von 3:2 (**22**) bzw. 3:1 (**23**) vor, so dass gefolgert werden kann, dass neben den drei Metallzentren in den pentadentaten Koordinationsstellen noch zwei bzw. ein weiteres Eisenzentrum vorliegen muss. Die Quadrupolaufspaltung der Eisenzentren in den pentadentaten Koordinationsstellen von **23** ist mit $\Delta E_Q = 0,81 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ nur unwesentlich kleiner als die von **7** mit $\Delta E_Q = 0,84 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Der Unterschied bei den entsprechenden chloresubstituierten Verbindungen **1** mit $\Delta E_Q = 1,18 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ und **23** mit $\Delta E_Q = 0,94 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ ist deutlich größer. Dementsprechend ist die Symmetrie der Koordinationssphären der pentadentaten Untereinheiten der Verbindungen **22** und **23** etwas höher als in **1** bzw. **7**. Ein Grund dafür kann das Fehlen des Wasserstoffbrücken bildenden Protons am sekundären Amin in **1** bzw. **7** im Gegensatz zum tertiären Amin in **22** bzw. **23** sein.

Die Mößbauerspektren der Verbindungen $[\text{Fe}_{(\text{BrDendr})\text{N}_3}]$ (**24**), $[\text{Fe}_{(\text{BrDendr})\text{NCS}}]$ (**25**) und **26** wiederum werden durch ein Dublett optimal beschrieben. Das zusätzliche Eisenzentrum aus **23** ist also bei der Substitution des Chloridliganden ebenfalls entfernt worden. Das belegt den Schluss, dass es sich bei den zusätzlichen Zentren in **22** und **23** um FeCl_3 handelt. Dieses wird wahrscheinlich zum Teil durch die freien Elektronenpaare des Dendrimergerüsts koordiniert sein. Auch ist eine Koordination durch Methanol als Reaktionslösungsmittel nicht auszuschließen.

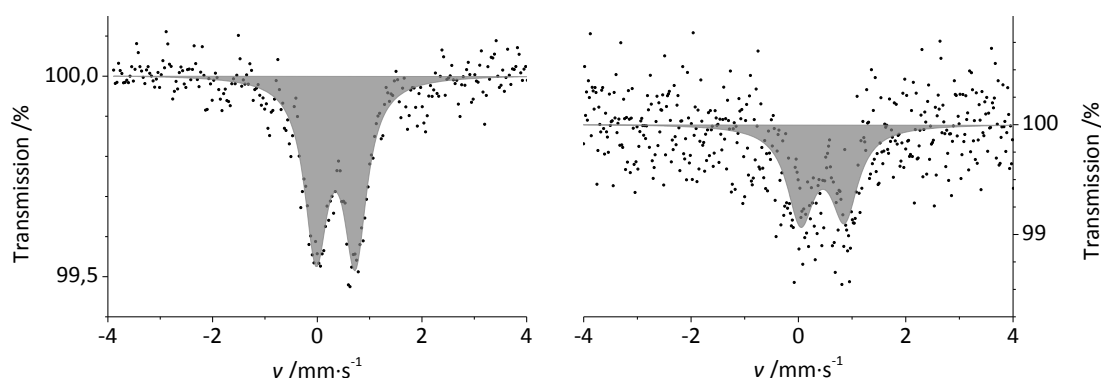


Abbildung 26: Mößbauerspektren der dendritischen Verbindung **26** bei unterschiedlichen Temperaturen, links bei Raumtemperatur, rechts bei $T = 77 \text{ K}$.

Die Verbindungen **24**, **25** und **26** weisen denselben Trend wie ihre mononuklearen Analoga in den Isomerverschiebungen auf: $\delta_{\text{IS}}(\mathbf{24}) < \delta_{\text{IS}}(\mathbf{26}) < \delta_{\text{IS}}(\mathbf{25})$ bzw. $\delta_{\text{IS}}(\mathbf{8}) < \delta_{\text{IS}}(\mathbf{11}) < \delta_{\text{IS}}(\mathbf{10})$. Die Quadrupolaufspaltungen sind mit Werten $\Delta E_Q = 0,71 - 0,76 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ allerdings nicht so stark gestreut wie die der entsprechenden mononuklearen Verbindungen ($\Delta E_Q = 0,84 - 1,19 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$). Auch zeigt **26** kein temperaturinduziertes Spinübergangsverhalten mehr, wie in Abbildung 26 anhand der temperaturabhängigen Messungen zu sehen ist.

Da im IR-Spektrum lediglich eine $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung des Thio- bzw. Selenocyanatliganden zu erkennen ist und das Mößbauerspektrum mit einem Dublett beschrieben werden kann, wird davon ausgegangen, dass lediglich die drei Eisenkerne in der Pentadentatposition der

Dendrimerperipherie koordiniert werden. Eine mögliche Struktur könnte sich demnach wie in Abbildung 27 ergeben.

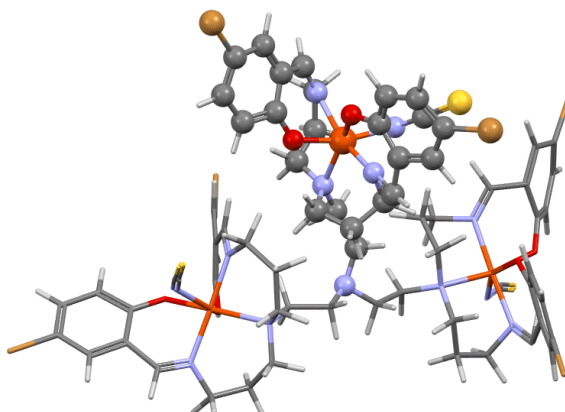


Abbildung 27: Mögliche Struktur von **25**, wobei lediglich ein Dendron zur besseren Übersicht im Kugel-Stab-Design dargestellt ist. Farbcode: H = weiß, C = grau, O = rot, N = blau, S = gelb, Fe = orange, Br = braun.

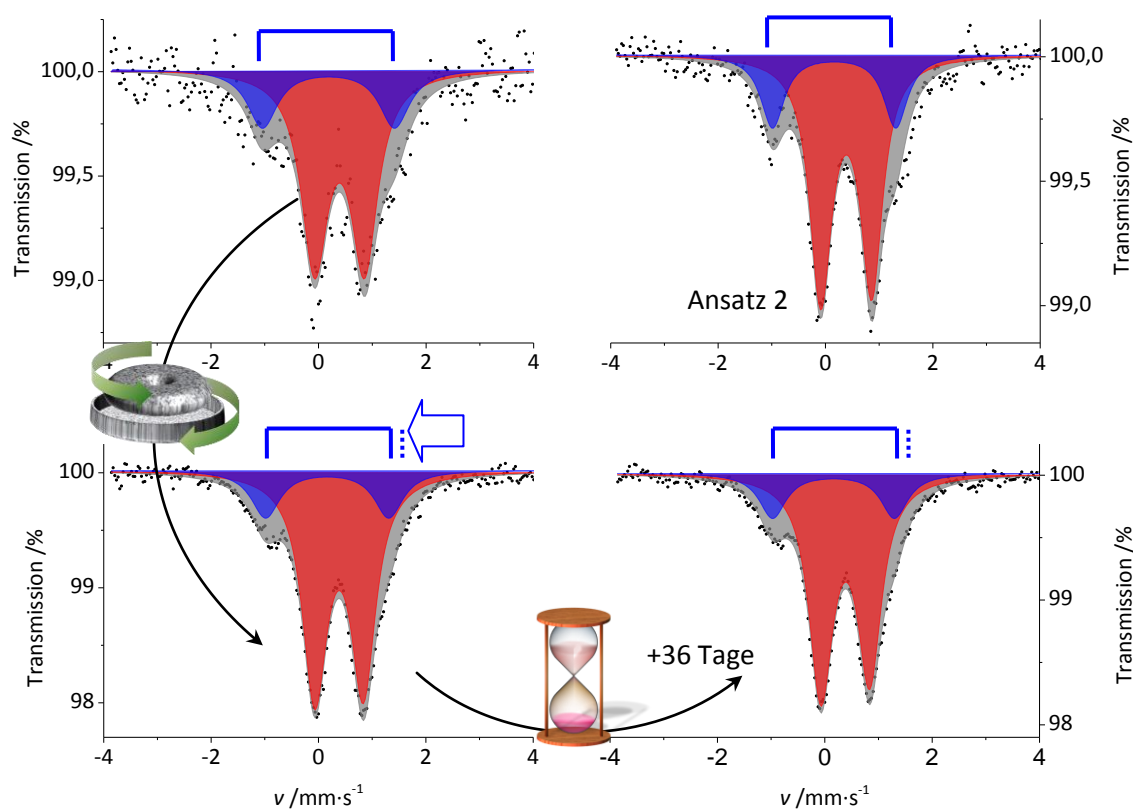


Abbildung 28: Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{Cl}]$ vor dem Zerstoßen (links oben), unmittelbar nach dem Zerstoßen (links unten), 36 Tage nach dem Zerstoßen (rechts unten) und von einem zweiten Ansatz ohne diesen für die Messung zu zerreiben (rechts oben). Dabei sind jeweils das dem LS-Zustand zugeordnete Dublett B in blau und das dem HS-Zustand zugeordnete Dublett A in rot dargestellt.

Das Mößbauerspektrum von **27** wird mit zwei Dubletts optimal beschrieben, wie in Abbildung 28, oben links, zu erkennen ist. Dabei kann das Dublett (A) mit der kleineren

Quadrupolaufspaltung $\Delta E_Q = 0,91 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ einem Fe^{3+} im HS-Zustand und das zweite Dublett (B) mit $\Delta E_Q = 2,27 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ einem Fe^{3+} im LS-Zustand zugeordnet werden. Die Flächenintegrale der beiden Anpassungskurven ergeben ein Besetzungsverhältnis von $4,5:1 = A:B$. Das ist insofern recht bemerkenswert, als dass Eisen-Chlorido-Komplexe aufgrund der Stellung des Cl^- in der spektrochemischen Reihe nicht zu einem LS-Zustand mit $t_{2g}^5 e_g^0$ -Konfiguration neigen. Die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung des Dubletts A ähneln denen des Fe-L^5 -Dubletts in **22**. Eine Koordinationssphäre, die einen LS-Zustand im Koordinationszentrum Eisen bewirkt, kann nach Gütlich und Goodwin^[110] aus drei bidentaten Diimin-Einheiten bestehen. Diese stehen hier zwar nicht zur Verfügung, jedoch konnten Tweedle *et al.* mit $[\text{Fe}(\text{sal}_2\text{trien})]\text{Cl}$ eine $\text{N}_2(\text{Imin})\text{N}_2(\text{Amin})\text{O}_2$ -Koordinationssphäre zeigen, die mit einem Chlorid als Gegenion einen LS-Zustand begünstigt.^[111,112]

Für die Synthese der polymeren Verbindungen mit Pseudohalogeniden (**28**, **29**, **30**, **31**, **32**) wurde anders als bei den bisherigen Verbindungen verfahren. Wegen der schlechten Löslichkeit der polymeren Verbindungen wurde in einer erneuten Synthese das sonst eingesetzte FeCl_3 bereits vor der Zugabe zur Reaktionslösung mit dem entsprechenden Pseudohalogenidsalz umgesetzt (siehe Kapitel 3.3.3). Bei diesen Substitutionsreaktionen verändert sich die Ligandensphäre des Koordinationszentrums im Vergleich zum Chlorid-Komplex **27** wie den Mößbauerspektren in Abbildung 29 (**30** und **32**) und Abbildung 30 (**31**) zu entnehmen ist.

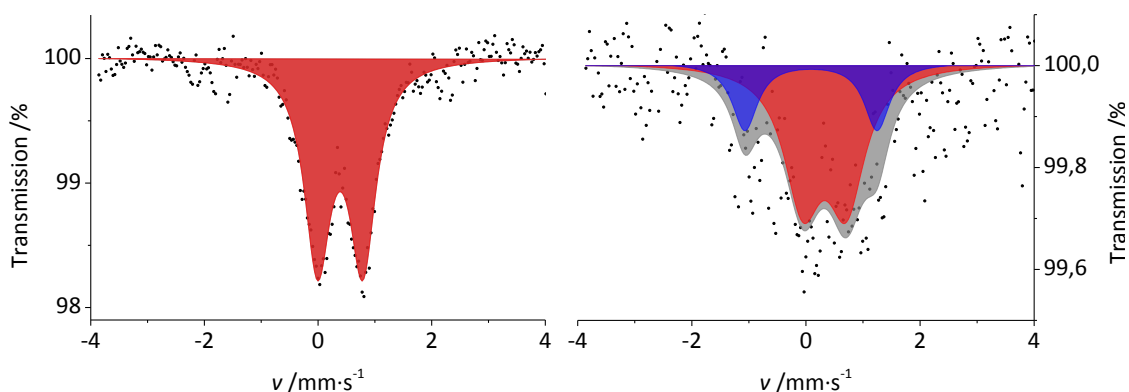


Abbildung 29: Mößbauerspektren der Verbindungen **30**, links, und **32**, rechts; in rot das Dublett, welches dem HS-Zustand zugeordnet wird und in blau das des LS-Zustands.

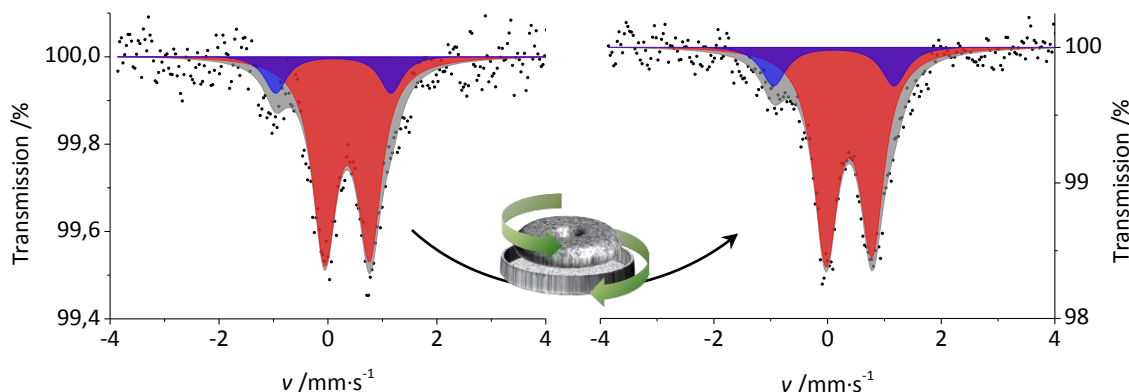


Abbildung 30: Mößbauerspektren der Verbindung **31**, links vor dem Zerstoßen, rechts danach; in rot das Dublett des HS-Zustandes und in blau das des LS-Zustands.

Ausgehend vom Chlorido-Komplex, findet mit der Veränderung des Monodentaten eine Veränderung der Koordinationssymmetrie und der Elektronendichte am Eisen statt.²⁰ Dabei verschwindet Dublett B mit dem Austausch durch einen Azid- bzw. Isothiocyanatliganden. Mit einem Isoselenocyanat- bzw. Cyanidoliganden zeigt das Eisen wieder zwei Dubletts. Dabei wird A wieder dem HS-Zustand zugeordnet und B dem LS-Zustand. In Verbindung mit den Ergebnissen der Schwingungsspektroskopie dürfen dabei die Eisenkerne von **31**, denen das Dublett B zugeordnet werden kann, nicht von dem Selenocyanatliganden koordiniert sein. Im IR-Spektrum war nur die Bande einer Selenocyanatliganden, welcher an ein Eisen im HS-Zustand koordiniert, zu erkennen. Demzufolge wird das Dublett B von einem strukturell ähnlichen Koordinationszentrum verursacht werden, welches in **27** für das entsprechende Dublett B verantwortlich ist. In **32** hingegen wird das Dublett B einem Eisenzentrum zugeordnet, welches von nicht-verbrückendem Cyanid koordiniert ist und somit zu der Bande im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2054 \text{ cm}^{-1}$ führt. Fungiert das Cyanid hingegen als verbrückender Ligand zwischen zwei Eisenspezies mit d^5 -Konfiguration, so kann sowohl ein HS-HS-Zustand als auch ein LS-HS-Zustand bzw. HS-LS-Zustand bei Raumtemperatur vorliegen, wie Šalitraš *et al.*^[58] an den recht ähnlichen [Fe(salpet)]-Verbindungen 2009 herausfanden. Aufgrund der Synthesestrategie von **32** wird davon ausgegangen, dass alle Zentren im LS-Zustand zumindest zum Teil von Cyaniden koordiniert werden.

Da die Verbindungen als amorpher Feststoff ausgefallen sind, wurde auf eine starke mechanische Behandlung bei der Probenvorbereitung für die Mößbauerspektroskopie zunächst verzichtet. Es waren keine Asymmetrie verursachenden Textureffekte zu erwarten. Aufgrund des Auftretens von HS- und LS-Zustand im selben Spektrum wurde anschließend versucht durch ausgiebiges und inniges mechanisches Verreiben einen möglichen Kettenbruch herbeizuführen. Bei bis-tridentaten terpyridinhaltigen Komplexen konnte Homenya^[113] zeigen, dass durch mechanische Einwirkung die Kettenlänge verkürzt werden kann. Um dies zu untersuchen wurden die Verbindungen **27** und **31** 5 Minuten ausgiebig in einer laborüblichen Reibschale mit Pistill zerstoßen. Unmittelbar darauf wurde eine erneute γ -Resonanzabsorptionsmessung gestartet. Um eine Relaxation einer möglichen Veränderung mit genügend Zeitabstand zu erfassen, wurde 36 Tage später ein weiteres Mößbauerspektrum aufgenommen. Die Messungen ergaben, dass durch die mechanische Behandlung keine Veränderung an den Besetzungszahlverhältnissen vorgenommen werden konnte. Somit fand auch kein Bruch in der Kettenlänge, wie bei den Terpyridinkoordinationspolymeren, die Homenya^[113] untersucht hat, statt. Allerdings ist eine Veränderung in der Koordinationssphäre eingetreten, da sich die Quadrupolaufspaltung von vor dem Zerreiben mit $\Delta E_Q = 2,49 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ in **27** bzw. $\Delta E_Q = 2,33 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ in **31** auf $\Delta E_Q = 2,31 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ in **27** bzw. $\Delta E_Q = 2,15 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ in **31** verändert hat. Eine erneute Synthese von **27** ergab ein nahezu identisches Mößbauerspektrum, wie vor dem Zerstoßen. Die Anteile der Eisenspezies im LS- und im HS-Zustand liegen wieder mit einem Besetzungsverhältnis von 4,5:1 = A:B vor. Auch sind die Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung aus den beiden Anpassungskurven für A und B nahezu identisch mit den Werten von vor dem ersten Zerstoßen, wie Abbildung 28 zeigt.

²⁰ siehe Mößbauerparameter in Tabelle 16, Seite 62

4.7. Ergebnisse der Thermogravimetrie und Elementaranalysen

Die mononuklearen Komplexe $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{Cl}]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ und $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$ sowie die multinukleare Verbindung $[\text{Fe}(\text{ClDendr})\text{Cl}]$ wurden bei einer Heizrate von 5 K/Min in einer Thermogravimetrie (TG) mit gekoppelter dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) auf 1000 °C erhitzt.

Unter diesen Versuchsbedingungen (80 % Ar und 20 % O₂) waren die Zersetzungsreaktionen der Komplexe noch nicht abgeschlossen, sodass im Thermogramm kein Plateau und somit keine Gewichtskonstanz erreicht war. Deshalb wurden die Verbindungen **7**, **10** und **11** anschließend einer Thermogravimetrie mit gekoppelter Differenz-Thermoanalyse (DTA) unterzogen. Diese fand an einem anderen Gerät statt, welches Druckluftanschluss anstatt des Gemisches Ar:O₂ = 80:20, was eine Umgebung künstlicher Luft erzeugen sollte, betrieben wird. Bei diesen drei Verbindungen war das Plateau der Gewichtskonstanz bei 600 °C bis 650 °C erreicht. Die Zersetzung erfolgte nach einer Abgabe von Lösungsmittelresten bzw. – einschließen oberhalb einer Temperatur von ca. 250 °C in zwei Stufen. Die zweite Stufe zeigt sich dabei mit einer Schulter im Verlauf der Gewichtsabnahme im Thermogramm bei 400 °C bis 450 °C. Unter der Annahme, dass bei vollständiger Verbrennung lediglich Fe₂O₃ im Tiegel zurück bleibt, kann so auf den Eisengehalt der Ausgangsverbindungen geschlossen werden. Der Gewichtsanteil an Eisen in Fe₂O₃ liegt bei 69,94 %, wodurch sich die Werte der untersten Zeile in Tabelle 17 durch Multiplikation des Eisenanteils in Fe₂O₃ mit der Restmasse ergeben. Diese weichen vor allem im Falle von Verbindung **7** stark von dem Erwartungswert von 9,52 % ab, was auf ungenügende Trocknung zurückgeführt werden kann.

Tabelle 17: Gegenüberstellung der entsprechenden Temperatur-Gewichtsverlust-Stufen im Thermogramm der TG-DTA-Messungen von Verbindung **7**, **10**, **11** und **27**.

Stufe	$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{Cl}]$ 7	$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ 10	$[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$ 11	$[\text{Fe}(\text{Poly})\text{Cl}]$ 27
Verdampfen von LM	135 °C -5,23 %	-	-	150 °C -11,71 %
	225 °C -2,49 %	-	250 °C -7,51 %	
Zersetzung	430 °C -19,63 %	375 °C -13,15 %	425 °C -12,41 %	400 °C -42,81 %
Plateau	665 °C -61,58 %	625 °C -74,67 %	650 °C -67,38 %	525 °C -28,94 %
Restmasse	11,07 %	12,18 %	12,70 %	16,52 %
Eisenanteil	7,74 %	8,52 %	8,88 %	11,55 %

Anhand der gesammelten Daten für Verbindung **27** soll versucht werden, die Zusammensetzung dieses Polymers zu bestimmen. Es wurde von der Probe sowohl vor als auch nach dem Zerstoßen der Kohlenstoffanteil mittels C/S-Elementaranalyse bestimmt.²¹ Dadurch wurde entdeckt, dass der Kohlenstoffanteil vor der mechanischen Behandlung bei 48,76 % und danach bei 45,44 % lag. Aufgrund des Unterschiedes wurde anschließend eine Thermogravimetrie in Auftrag geben. Dabei verblieben von 25 mg Einwaage bei 1000 °C 4,13 mg (16,52 %) Rückstand im Tiegel, wie Tabelle 17 zeigt. Das entspricht einem Eisenanteil von 11,55 %. Aus dem Thermogramm konnte ebenfalls ermittelt werden, dass 2,93 mg (11,71 %) der Probe Lösungsmittelanteile waren. Neben dem Lösungsmittel der Reaktion, Ethanol, kommt dafür Wasser als Produkt der Iminkondensation und aus dem eingesetzten Edukt, $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, in Frage. Da im Infrarotspektrum keine Aldehydbande bei $\tilde{\nu} = 1635 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen ist, kann davon ausgegangen werden, dass alle Aldehydfunktionen komplett zu Schiff'schen Basen umgesetzt wurden. Dabei kann es zu verschiedenen Kombinationen aus 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldhyd (**E1**) und N-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin (**E2**) kommen. Für ein 1:1-Kondensationsprodukt ist die Kettenlänge von **E2** zu gering. Für das kleinste Kondensationsprodukt (**K1.2**) müsste an jedem der Carbonylkohlenstoffe von **E1** eine Iminkondensation mit jeweils einem **A2** stattfinden. Dies und die nächst größere Einheit, **K2.3**, bestehend aus $2 \cdot \text{E1}$ und $3 \cdot \text{E2}$, sind in Abbildung 31 dargestellt. Ab zwei Naphthalineinheiten können neben den $x:(x+1)$ -Kombinationen auch $x:x$ -Kombinationen von **E1** und **E2** zum entsprechenden Kondensationsprodukt **Kx.y** (mit $y = x, x+1$) auftreten. Sollte ausschließlich **K1.2** entstanden sein, so würde ein Produkt mit einer molaren Masse von $M = 503,83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mit Fe^{3+} noch ein weiteres Chlorid benötigen. Nach der Thermogravimetrie enthält das Produkt 11,71 % Lösungsmittel, was $1 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sowie $1 \cdot \text{EtOH}$ entspräche. Dies würde zu einer Zusammensetzung mit einem Kohlenstoffanteil von 50,76 % und einem Eisenanteil von 9,83 % führen.

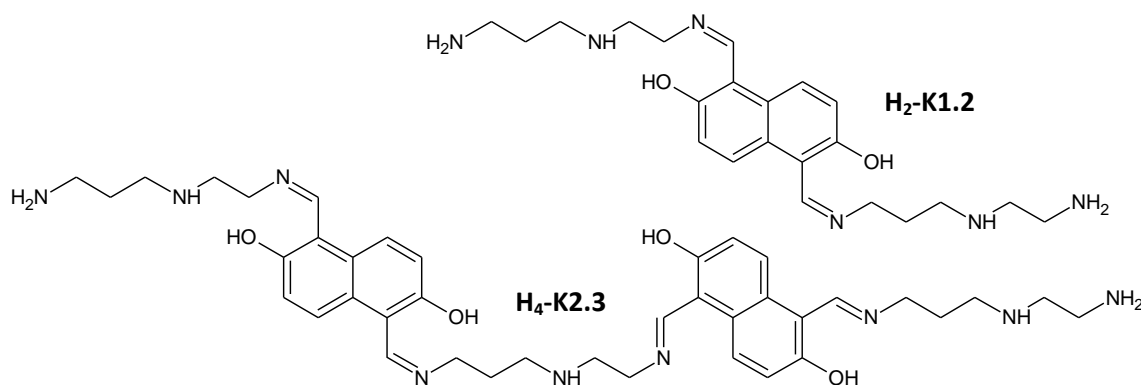


Abbildung 31: Mögliche Iminkondensationsprodukte $\text{H}_4\text{-K1.2}$ (oben rechts) und $\text{H}_2\text{-K2.3}$ (unten).

Eine passende Zusammensetzung würde aus dem sechsfach deprotonierten Liganden $\text{H}_2\text{-K4.5}^{6-}$ bestehen, der vier Fe^{3+} -Ionen koordiniert. Zum Ladungsausgleich müssen sechs Chloridionen in der Struktur vorhanden sein und um dem TG-Ergebnis zu entsprechen zehn Moleküle Wasser

²¹ Siehe Abschnitt über die Analyse der Mößbauerspektren von **27** am Ende von Kapitel 4.6.

sowie einmal Ethanol. Dieses Konstrukt hätte bei einer Zusammensetzung von $C_{75}H_{111}Cl_6Fe_4N_{15}O_{19}$ mit der Molaren Masse von $M = 1962,871 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ einen Kohlenstoffanteil von 45,89 % sowie einen Eisenanteil von 11,38 % mit einem Lösungsmittelanteil von 11,52 %. Dabei wären zwei von neun Eisen-Zentren in einer Koordinationssphäre, die den LS-Zustand stabilisiert, wie zum Beispiel die bereits erwähnte $N_{2(\text{Imin})}N_{2(\text{Amin})}O_2$ -Koordinationssphäre. Mit Bezug auf das Experiment des Zerreibens, kann die Zusammensetzung so gedeutet werden, dass der Lösungsmittelanteil vor dem Zerreiben geringer gewesen ist. Es wäre durchaus denkbar, dass beim Zerstoßen aufgrund der Vergrößerung der Oberfläche relativ zum Volumen Luftfeuchtigkeit in die Probe eingedrungen ist. Unter der Annahme, dass dabei sechs weitere Moleküle Wasser in die Struktur aufgenommen worden sind, ergäbe sich ein Kohlenstoffanteil von 48,57 % vor dem Zerstoßen mit vier Molekülen Wasser bei einer Summenformel von $C_{75}H_{99}Cl_6Fe_4N_{15}O_{13}$. Bei einer Aufnahme von sieben Molekülen Wasser während des Zerreibens, läge der Kohlenstoffanteil vor dem Zerreiben mit nur drei Molekülen Wasser bei 49,04 % (Summenformel $C_{75}H_{97}Cl_6Fe_4N_{15}O_{12}$). Tabelle 18 gibt einen Überblick über die Ergebnisse vor und nach dem Zerreiben.

Tabelle 18: Ergebnisse der Strukturaufklärung für **27** aus den Experimenten mechanischer Behandlung sowie den Analysen vorher und hinterher.

Zeitpunkt	Summenformel	Anzahl LM-Moleküle Anteil /%	Elementanteile	
			C (ber.) Fe (ber.)	C (gef.) Fe (gef.)
Vor dem Zerreiben Möglichkeit 1	$C_{75}H_{97}Cl_6Fe_4N_{15}O_{12}$	3·H ₂ O & 1·EtOH 5,45 %	49,04 % 12,16 %	48,76 % -
Vor dem Zerreiben Möglichkeit 2	$C_{75}H_{99}Cl_6Fe_4N_{15}O_{13}$	4·H ₂ O & 1·EtOH 6,37 %	48,57 % 12,04 %	48,76 % -
Nach dem Zerreiben	$C_{75}H_{111}Cl_6Fe_4N_{15}O_{19}$	10·H ₂ O & 1·EtOH 11,52 % *	45,89 11,38%	45,44 % 11,55 %

* Zum Vergleich: 11,71 % Lösungsmittelanteil konnten durch die TG ausgemacht werden

4.8. Diskussion der Ergebnisse

Es konnten acht neue Strukturen gelöst werden. Dabei setzen die $[Fe(3,3-\chi L^5)A]$ -Verbindungen den Trend der bereits bekannten $[Fe(2,3-\chi L^5)A]$ -Verbindungen^[12,14–17,114] mit monokliner Symmetrie fort. Bei einer Reduzierung der Anzahl n bzw. m aliphatischer (CH_2) -Gruppen im Verbrückenden Teil des Pentadentatliganden zwischen dem Amin- und Iminstickstoffatom von 3 auf 2 erfolgt ein Wechsel in der Koordinationssphäre. Waren die drei Stickstoffatome als Donoren in der Koordinationssphäre des Eisens mit $n = m = 3$ bzw. $n = 2$ und $m = 3$ noch *meridional* angeordnet, findet ein Wechsel zu *facialer* Anordnung bei einer Verkürzung auf $n = m = 2$ statt. Dies konnte ebenfalls mit der IR-Spektroskopie im Fingerprintbereich anhand aromatischer Deformationsschwingungen bei $\tilde{\nu} = 720 - 600 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden. In der

Mößbauerspektroskopie zeigte sich, dass die Symmetrie bei *facialer* Anordnung deutlich größer ist als bei *meridionaler*. Dies konnte durch die Einkristallstrukturen ebenfalls bestätigt werden, da **15** als Vertreter der $[\text{Fe}(2,2\text{-xL}^5)\text{A}]$ -Verbindungen im orthorombischen Kristallsystem vorliegt. Durch die *faciale* Anordnung der Stickstoffatome in der Koordinationssphäre des Eisens findet eine Art Öffnung der oktaedrischen Abschirmung statt. Dadurch erfolgt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem sekundären Amin und einem Sauerstoffatom der Salicylringe. Innerhalb dieser wasserstoffverbrückten dinuklearen Gruppe ist der Abstand der beiden Koordinationszentren mit $r_{\text{FeFe}} = 5,401 \text{ \AA}$ in **17** und $r_{\text{FeFe}} = 4,987 \text{ \AA}$ in **15** sowie $r_{\text{FeFe}} = 5,022 \text{ \AA}$ in **VII**^[17] äußerst gering. Ein Vergleich mit dem trinuklearen System **XI** mit $r_{\text{NiNi}} = 5,623 \text{ \AA}$ bzw. $r_{\text{MnMn}} = 5,892 \text{ \AA}$ ^[82] sowie ähnlichen Verbindungen^[81] zeigt, dass in diesem kurzen Abstand noch viel Potential steckt. Bei den trinuklearen Verbindungen kann neben einer Spinkopplung auch der stabilisierte LS-Zustand den Gesamtspin auf bis zu $S = 1/2$ verringern. Magnetische Messungen an den wasserstoffverbrückten dinuklearen Verbindungen **13** – **19** wären von Interesse, um mögliche Kopplungen bei tieferen Temperaturen auszumachen. Bei einer Substitution des Protons am Aminstickstoff durch eine weitere 2-(Halosalicyliden)ethyl-Gruppe wird ein Hexadentatligand erhalten, der in zweierlei Hinsicht von Interesse ist. Zum einen kann er als Komplex der nullten Generation dendritischer Komplexsysteme aufgefasst werden, zum anderen können diese Verbindungen als Präkursoren für die bereits erwähnten trinuklearen Verbindungen nach **XI** dienen. Dabei besitzen **20** und **21** das Potential höhere Gesamtspins zu erzeugen, da die Anwesenheit und die Nähe des tertiären Stickstoffs im Hexadentatliganden zum Koordinationszentrum den HS-Zustand begünstigen und in einer trinuklearen Verbindung möglicherweise ebenfalls stabilisieren. Bei Verbindung **20** und wahrscheinlich auch bei **21** bewirkt eine Änderung der Synthesestrategie, eine Verringerung der Symmetrie aufgrund von Lösungsmittelmolekülen, die in den Kristall eingebaut werden. So liegt die Verbindung mit Wasser (**X**) in einem kubischen Kristallsystem hoher Symmetrie vor, während **20** mit Methanol im triklinen Kristallsystem vorliegt.

Intermolekular konnten neben den Wasserstoffbrückenbindungen auch zahlreiche π - π -Wechselwirkungen festgestellt werden. Diese können ebenso mit der IR-Spektroskopie als auch durch die Bestimmung der Strukturen mittels Röntgendiffraktometrie beobachtet werden und tragen bedeutend zu einem SCO-Verhalten bei.^[13,56,57] Von den hier vorgestellten Verbindungen zeigt **11** ein solches Verhalten mit einem graduellen unvollständigen Spinübergang bei $T_{1/2} = 96 \text{ K}$. Verbindung **19** hingegen zeigt dieses Verhalten nicht, obwohl die Veränderung des Pentadentatliganden von **V** zu **11** eine Verringerung der Ligandenfeldaufspaltung mit sich bringt. Durch eine Verkleinerung der Chelatringgröße von sechs auf fünf Glieder wird die Ligandenfeldaufspaltung vergrößert. Trotzdem liegt **19** mit zwei Chelatringen, welche fünf Glieder besitzen, im HS-Zustand vor.

Wird bei Verbindung **11** hingegen das Proton substituiert, welches sich an der Aminfunktion befindet, so verliert das Eisenzentrum seine Eigenschaft den Spinzustand mit einem externen Stimulus zu verändern. Die trinukleare dendritische Version **26** von **11** fügt sich in die bisherigen Verbindungen ein und liegt in dem Temperaturbereich von $T = 10 \text{ K}$ bis $T = 296 \text{ K}$ im HS-Zustand vor. Die Koordinationszentren liegen dabei in der Peripherie dendritischer Verbindungen vergleichsweise ungeordnet vor. Für eine eindimensionale Ordnung wurde die Verknüpfung der Koordinationszentren über die aromatischen Systeme vorgenommen und

Koordinationspolymere analog zu den [Fe(napet)A]-Verbindungen, die von der Arbeitsgruppe um Boča^[12,17] entwickelt wurden, hergestellt. Diese [Fe(Poly)A]-Verbindungen zeigen unterschiedliche Koordinationssphären, so dass sowohl der LS- als auch der HS-Zustand in derselben Verbindung vorliegen. Die Besetzung der Zustände kann allerdings nicht durch eine Temperaturänderung variiert werden. Auch wurde bei Verbindung **27** überprüft, ob eine mechanische Belastung eine Veränderung des Besetzungsverhältnisses bewirken kann. Das Besetzungsverhältnis blieb nach dem Zerreiben konstant, allerdings konnte neben einer Veränderung der Koordinationssphäre anhand der Mößbauerspektroskopie auch eine Lösungsmittelzunahme mittels TG beobachtet werden. Dabei muss die neue Koordinationssphäre eine leicht höhere Symmetrie aufweisen, als sie es noch vor der mechanischen Behandlung tat. Möglicherweise hat das Zerreiben zu einem Bruch koordinativer Bindungen geführt, so dass die dadurch entstandenen freien Koordinationsstellen durch Lösungsmittelmoleküle, wie beispielsweise Wasser aus der Luftfeuchtigkeit besetzt wurden.

5. Dreidimensionale Koordinationsverbindungen – Untersuchungen am Chelyabinsk-Meteoriten

In diesem Teil der Dissertationsschrift soll sich den kooperativen Wechselwirkungen in dreidimensionalen eisenhaltigen Koordinationsverbindungen gewidmet werden. Nachdem im vorherigen Kapitel die Wechselwirkungen null- und eindimensionaler Komplexe untersucht wurden, werden im Folgenden eisenhaltige Bodenproben als Vertreter dreidimensionaler spintragender Eisenzentren untersucht. Diese stammen von dem Impakt des Meteoriten, der am 15.02.2013 in der Nähe von Chelyabinsk, Russland, eingeschlagen ist. Dies war einer der stärksten Impakte seit Beginn der Aufzeichnungen.^[115–117] Der Meteorit wurde als LL5 Chondrit^[41,118] eingestuft. Wie Ozawa *et al.*^[119] herausfanden, handelte es sich dabei um ein Fragment einer interstellaren Asteroidenkollision. Diese wurde durch Spuren des Minerals Jadeit, welches nur unter hohem Druck gebildet wird, von Povinec *et al.*^[120] bestätigt.

Das Fragment Nummer 2 der Meteoritenprobe, die Povinec *et al.*^[120] untersuchten, wurde vom Naturhistorischen Museum Wien dem Institut für Strahlenschutz und Radioökologie (IRS) der Leibniz Universität Hannover überlassen. Zusammen mit diesem Fragment wurden ebenfalls ca. 18,068 g Bodenproben von der Stelle, an der das Fragment geborgen werden konnte, dem IRS überlassen.²² Der Fundort des Meteoriten, der Tschebarkulsee, welcher ca. 85 km von Chelyabinsk entfernt liegt, ist ca. 95 km südlich vom Ort der Reaktorkatastrophe von 1957 in Kyschtym gelegen. Die Hauptkontaminationszone, die sogenannte Osturalspur, der Kyschtym-Katastrophe erstreckt sich allerdings vom Unfallort aus in nordöstlicher Richtung.^[121–124]

Die in Abbildung 32 dargestellten Bodenproben zeigen unerwartet starkes ferromagnetisches Verhalten (unten rechts) und wurden für die Untersuchungen anhand ihrer Morphologie unterteilt. Dabei konnten drei etwas größere Fragmente ausgemacht werden, die ebenfalls in Abbildung 32 gezeigt sind. Ein trianguläres Plättchen (**M_A**) mit Abmessungen von ca. $3 \cdot 1,5 \text{ cm}^2$ und ein längliches Stück (**M_B**) mit Ausmaßen von ca. $1,5 \cdot 0,7 \cdot 0,7 \text{ cm}^3$. Außerdem konnte ein orange-rötlich gefärbtes Bruchstück (**M_C**) mit Ausmaßen von ca. $0,5 \cdot 0,5 \cdot 0,5 \text{ cm}^3$ ausgemacht werden. Der Abrieb bzw. die kleinsten Kiesel und Staubpartikel, welche leicht von einem Magneten angezogen werden konnten, wurden als weiteres Fragment (**M_D**) der Bodenproben ebenfalls untersucht.

²² 5,947 g der Bodenproben wurden nach einem bereits in der Literatur beschriebenen Verfahren auf den ⁹⁰Sr-Gehalt untersucht.^[145–148] Durch diese Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die Region rund um den Impakt durch Radionuklide verunreinigt ist, die aus der Reaktorkatastrophe von Kyschtym 1957 stammen könnten. Diese Ergebnisse befinden sich zum Zeitpunkt der Fertigstellung dieser Arbeit kurz vor der Veröffentlichung.

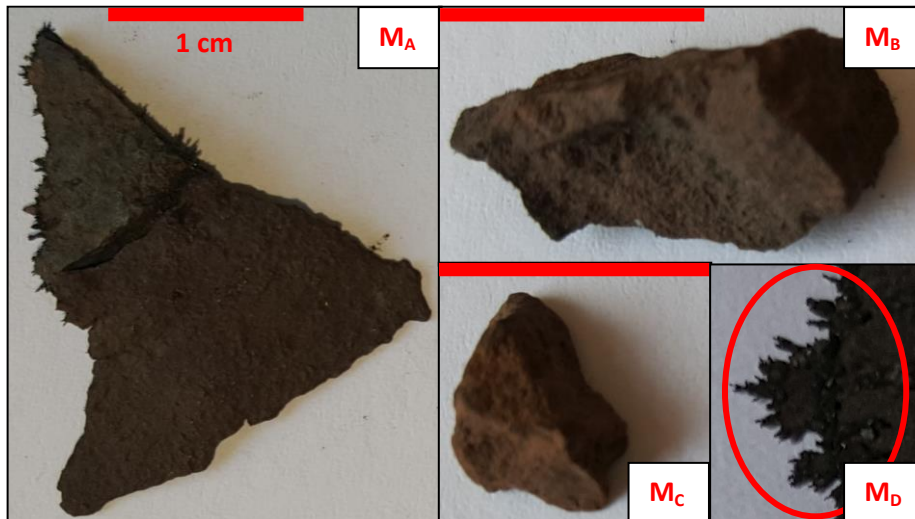


Abbildung 32: Fotografische Dokumentation der Bodenproben, links Bodenprobe M_A , rechts oben Bodenprobe M_B , mitte unten Bodenprobe M_C , jeweils mit eingezeichnetem Maßstab von 1 cm, und unten links exemplarisch das ferromagnetische Verhalten der Probe M_D .

Für die Überprüfung und Bestimmung einzelner Eisenspezies bietet sich als zerstörungsfreie Messmethode die in Kapitel 2.2 beschriebene Mößbauerspektroskopie an. Dazu wurden die Proben bei 296 K in den Strahlengang eines MIMOS II Mößbauerspektrometers der Johannes Gutenberg-Universität Mainz mit angeschlossenen Si-PIN-Detektor in Transmissionsgeometrie gebracht.^[60] Anschließend wurden Lorentzfunktionen an die erhaltenen Daten mithilfe des Programms RECOIL 1.05^[61] angepasst, um die unter 2.2.1 beschriebenen Parameter (δ_{IS} und ΔE_Q) der jeweiligen Proben zu ermitteln. Alle ermittelten Daten sind relativ zu α -Eisen angegeben. Die Spektren der Proben zeigen neben den beiden beschriebenen Parametern auch kooperative Effekte, die sich in Aufspaltungen in Sextettform im Mößbauerspektrum zeigen. Jeder Kern mit einer Kernspinquantenzahl $I > 0$ spaltet aufgrund des Kern-Zeeman-Effekts in $2I + 1$ Niveaus auf. Der Grundzustand mit $I = \pm 1/2$ spaltet demnach in die Niveaus E_1 mit $m_I = + 1/2$ und E_2 mit $m_I = - 1/2$ und der angeregte Zustand mit $I = \pm 3/2$ in die Niveaus E_3 mit $m_I = - 3/2$, E_4 mit $m_I = - 1/2$, E_5 mit $m_I = + 1/2$ sowie E_6 mit $m_I = + 3/2$ auf. Entsprechend der Auswahlregeln magnetischer Dipole sind Übergänge mit $\Delta I = 1$ und $\Delta m_I = 0, \pm 1$ erlaubt. Daraus ergibt sich im Mößbauerspektrum die Ausbildung eines Sextetts, mit relativen Flächenanteilen vom Verhältnis 3:2:1:1:2:3. Die Zuordnung der entsprechenden Übergänge ist in Abbildung 33 verdeutlicht. Der Abstand der beiden äußeren Spitzen entspricht dabei dem effektiven magnetischen Feld H , das auf den Kern einwirkt, bestehend aus der Aufspaltung des Grundzustandes ΔE_g und der des angeregten Zustandes ΔE_a . Für α -Eisen ist $H = 33$ T bzw. $\nu = 10,657$ mm \cdot s $^{-1}$.

Neben der bereits erwähnten Übergangsenergie von ca. 14,4 keV zwischen Grund- und angeregtem Zustand kann auch die durch innere Konversion entstehende Röntgenstrahlung von ca. 6,4 keV verwendet werden, um Resonanzabsorptionsspektren aufzunehmen.^[125–127] So wird beim Elektroneneinfang ein Elektron einer inneren Schale mit einem Proton zu einem Neutron rekombiniert. Die dadurch entstandene Leerstelle kann im Tochternuklid durch ein

Elektron einer äußeren Schale bei gleichzeitiger Emission eines Röntgenquants eingenommen werden.

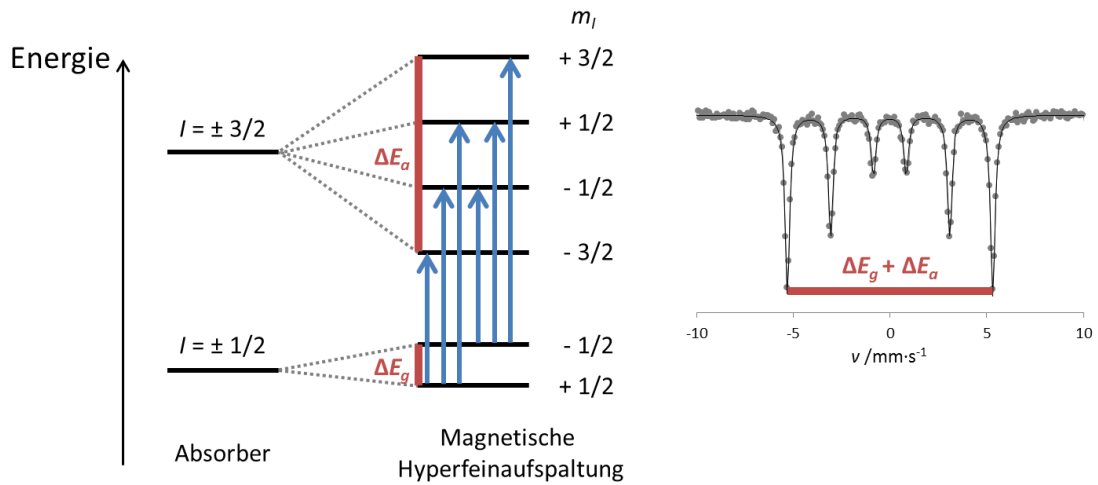


Abbildung 33: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung aufgrund des Kern-Zeeman-Effekts und das daraus resultierende Mößbauerspektrum von α -Eisen angelehnt an Literatur^[48].

Die Mößbauerspektren der Bodenproben wurden mit Sextetts für Eisenkerne mit magnetischer Aufspaltung und Dubletts für Eisenkerne ohne magnetische Aufspaltung mehrerer Lorentzfunktionen mit der Methode der Kovarianzmatrix angepasst. Die Parameter der Anpassungskurven sind Tabelle 19 zu entnehmen. Die Daten von \mathbf{M}_A zeigen neben unterschiedlichen Zusammensetzungen in Abhängigkeit der Eindringtiefe auch einen kompletten Proben Querschnitt in der Transmissionsmessung. Die Probe \mathbf{M}_B weist eine zu hohe Dicke (ca. 0,5 cm) für eine Transmissionsmessung auf. Die Signale des Transmissionskanals sind wahrscheinlich eher als Probenquerschnitt der äußersten Schichten am Rand zur Bleiblende zu verstehen. Deshalb tritt der zu erwartende Fall ein, dass sie eher einem Durchschnittswert aus den beiden Remissionsmessungen mit erhöhtem Grundrauschen entsprechen.

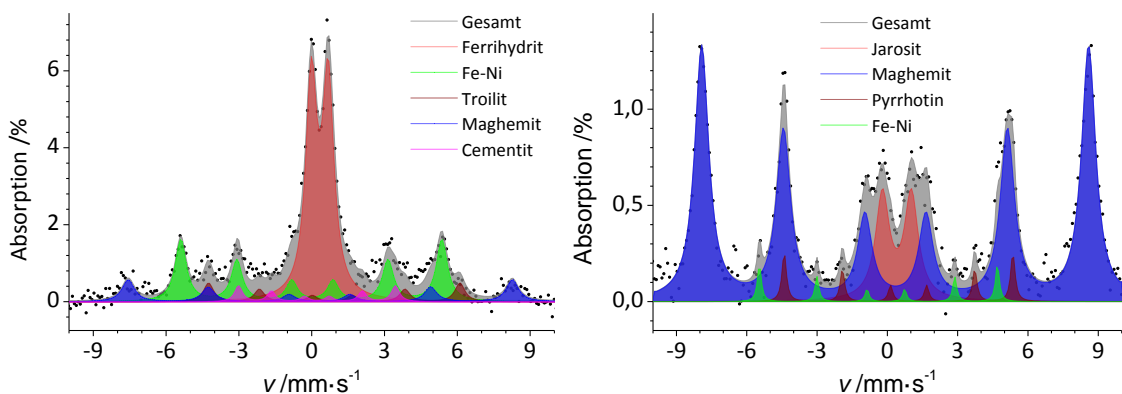


Abbildung 34: Mößbauerspektren der 14,4 keV-Linie der Proben \mathbf{M}_A , links, und \mathbf{M}_B , rechts.

In Abbildung 34 sind die Mößbauerspektren der Proben **M_A** und **M_B** bei einer Anregungsenergie von 14,4 keV dargestellt, in Abbildung 35 die bei einer Anregungsenergie von 6,4 keV.

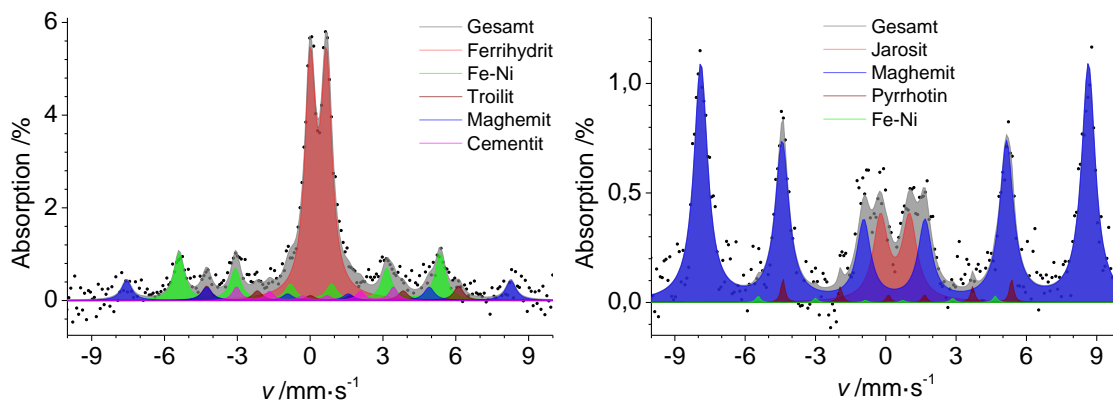


Abbildung 35: Mößbauerspektren der 6,4 keV-Linie der Proben **M_A**, links, und **M_B**, rechts.

In den Spektren beider Proben ist mit einem Sextett, welches blau hinterlegt ist, Maghemit zu erkennen. Daneben weisen die Spektren ebenfalls ein Sextett, welches grün hinterlegt ist, für eine elementare Eisenspezies auf. Außerdem ist in den Spektren beider Verbindungen ein Sextett zu erkennen, welches braun hinterlegt ist und einer Eisensulfid-Spezies wie Troilit oder Pyrrhotin zugeordnet werden kann.

Tabelle 19: Parameter der Mößbauerspektren der einzelnen Bodenproben **M_A**, **M_B**, **M_C**, **M_D** mit einer Zuordnung zum jeweiligen Mineral.

Bodenprobe	Mineral	δ_{1s} / mm·s ⁻¹	ΔE_Q / mm·s ⁻¹	B_{hf} * / T	6,4 keV Anteil / %	14,4 keV Anteil / %	Trans. Anteil / %
M_A	Ferrihydrit	0,34	0,70		60,3	47,8	40,3
	Troilit	0,88	0,05	31,42	4,9	7,7	11
	Fe-Ni	0,01	-0,02	33,37	23,9	27,4	42
	Zementit	0,20	0	20,12	4,5	5,2	-
	Maghemit	0,34	0,02	49,09	6,5	7,5	7
M_B	Jarosit	0,39	1,23		15,2	15,2	16,5
	Pyrrhotin	0,69	-0,20	30,25	2,5	5,7	5,5
	Fe-Ni	-0,14	0,03	33,30	0,9	1,4	-
	Maghemit	0,34	0	51,13	81	74,9	78
M_C	-	-	-	-	-	-	-
M_D	Lep.**/Pyrit	0,35	0,66	-			7,6
	Pyrrhotin	0,72	0,37	28,9			3,2
	Magnetit A	0,64	0,02	46			35,7
	Magnetit B	0,28	-0,03	49,05			28,9
	Hämatit	0,35	-0,13	51,7			24,5

* B_{hf} : Magnetische Aufspaltung der Hyperfeinwechselwirkung.

**Lep. = Lepidokrokit

Die Probe **M_C** hat kein Resonanzverhalten gegenüber der für Eisen charakteristischen γ -Strahlung von 14,4 keV gezeigt. Für die übrigen Proben ist zu erkennen, dass die Bodenproben eine deutlich unterschiedliche Eisenumgebung aufweisen. Eine Gemeinsamkeit der Bodenproben **M_A** und **M_B** ist das Signal einer Stahllegierung, bestehend aus Eisen und Zementit in **M_A** und einer Eisen-Nickel-Legierung in **M_B**. Bei beiden nimmt der Anteil der Legierung bei größerer Schichtdicke bzw. Eindringtiefe zu. Daraus kann hergeleitet werden, dass die Partikel ursprünglich Eisenlegierungen waren, die mit der Zeit oxidiert sind. Da Eisen in der Natur und vor allem nicht in dem Gebiet des Urals gediegen vorkommt,^[128] kann daraus geschlossen werden, dass die Bodenproben aus einem Gebiet anthropogenen Einflusses stammen. Die Verwitterung tritt dabei in Form von Eisenoxiden und -hydroxiden sowie auch in Eisensulfaten auf. Auch ist der Anteil an wasserhaltigen bzw. aus wässriger Umgebung gebildeten Spezies in den äußeren Schichten der Proben höher als in den inneren. Zudem weisen beide Proben Maghemit auf. Diese Eisenoxidspezies kann durch den Impact aus den Eisenlegierungen oder Eisenhydroxidoxiden entstanden sein, was den abnehmenden Anteil an Maghemit mit größerer Eindringtiefe bei Probe **M_B** erklären könnte.

Das Mößbauerspektrum der Probe **M_D** zeigt vor allem zwei Sextetts die sehr gut Magnetit zugeordnet werden können. Daneben kann ein weiteres Sextett mit nicht unerheblichem Anteil (ca. 25 %) ausgemacht werden, welches dem Eisen(III)-oxid, Hämatit, zugeordnet werden kann. Erdgeschichtlich können Hämatit und Magnetit vulkanischen Ursprungs und Maghemit als Verwitterung dieser beiden im gesamten Gebiet des Urals natürlich vorkommen.^[42-44,129,130] Die Eisenspezies, welche mit einem Dublett einer Lorentzfunktion angepasst werden konnte, wird wahrscheinlich eine Kombination aus Pyrit und Lepidokrokit sein, wobei der Anteil an Lepidokrokit deutlich größer ist. Beide Mineralien zeigen einen ähnlichen Verlauf im Mößbauerspektrum und werden häufig mit Pyrrhotin bzw. anderen Eisenoxiden vergesellschaftet vorgefunden.^[131-136]

Der Anteil an Troilit in **M_A** zeigt den extraterrestrischen Ursprung. Möglicherweise handelt es sich bei dem Signal in **M_B**, welchem das Mineral Pyrrhotin zugeordnet worden ist, aufgrund der Bildungsbedingungen von Pyrrhotin, auch um Troilit.^[136] Der extraterrestrische Ursprung wird auch dadurch erhärtet, dass der Anteil an Troilit mit größerer Eindringtiefe zunimmt. Dagegen spricht wiederum, dass weder Olivin noch Pyroxen, welche die hauptsächlichen Eisenbestandteile in einem LL Chondriten sein sollten, identifiziert werden konnten.^[118,137]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 19 neue Koordinationsverbindungen mit pentadentaten Schiff'schen Basen als Liganden synthetisiert und charakterisiert. Die Liganden wurden dazu aus dem Kondensationsprodukt von 5-Halosalicylaldehyden mit a) 1,5-Diamino-3-azapentan bzw. b) 1,7-Diamino-4-azaheptan gebildet. Zur Komplettierung der oktaedrischen Ligandensphäre um das Eisen(III)-Metallzentrum wurden neben dem Chlorid die Pseudohalogenide Azid, Thiocyanat, Selenocyanat und Cyanid verwendet.

Daneben wurden Polyamindendrimere in Iminkondensationen mit den 5-Halosalicylaldehyden in der Peripherie zu Schiff'schen Basen umgesetzt, um als Liganden für polynukleare Komplexverbindungen zu dienen. Als Kerneinheit wurde Tris(2-Aminoethyl)amin verwendet und in einer Kaskadenreaktion^[52,93] nach Vögtle und Moors um eine Generation zu einem Polyamindendrimer erweitert, welches sechs primäre Amingruppen in der Peripherie besitzt. Durch den Einsatz von chlor- und bromsubstituierten Salicylaldehyden konnten zunächst vier Verbindungen synthetisiert werden. Die beiden Verbindungen mit Hexadentatliganden sind als Monohydrat bereits in der Literatur^[84] bekannt, sie konnten aber als Monomethanolate synthetisiert und vom chloresubstituierten Komplex mittels Einkristallröntgendiffraktometrie die Struktur bestimmt werden. Das bromsubstituierte trinukleare Dendrimer wurde analog zu den mononuklearen Pentadentatkomplexen mit den Pseudohalogeniden Azid, Thiocyanat und Selenocyanat umgesetzt, um die entsprechenden drei neuartigen Komplexverbindungen zu erhalten.

In einem dritten Vorgehen wurden polynukleare Komplexe mit Liganden aus dem Iminkondensationsprodukt von 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyd mit *N*-(2-Aminoethyl)-1,3-propandiamin gewonnen. Auch bei diesen Verbindungen wurden die Pseudohalogenide Azid, Thiocyanat, Selenocyanat und Cyanid eingesetzt um mit dem chloridhaltigen Produkt fünf neuartige polynukleare und polymere Verbindungen zu erhalten. Ein Teil der Arbeiten an diesen Verbindungen ist bereits im Zuge der Abschlussarbeit „Polymere Schiff-Basen-Koordinationsverbindungen“^[53] zur Erlangung des Grades Bachelor of Science (B.Sc.) von B. Schremmer zumindest universitätsintern veröffentlicht worden.

In Zusammenarbeit mit C. Krüger^[51] konnten Einkristalle der doppelt substituierten Verbindung $[\text{Fe}(2,3\text{-ClL}^5)\text{N}_3]^{23}$ gewonnen werden. Zusammen mit den Einkristallen der chloresubstituierten Verbindung mit Hexadentatliganden $[\text{Fe}(2,2,2\text{-ClL}^6)]\cdot\text{MeOH}$ (**20**) und den sechs monomeren Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$ (**5**), $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$ (**8**), $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ (**10**), $[\text{Fe}(3,3\text{-$

²³ Der Ligand $(2,3\text{-ClL}^5) = N,N'$ -bis-(3',5'-Chlorosalicyliden)-1,6-diamino-4-azahexan sowie höher oder weniger substituierte Derivate werden in der Literatur^[12,15-17,57] mit *salpet* abgekürzt und ihre Naphtalen-Derivate mit *napet*.

$_{\text{Br}}\text{L}^5\text{NCSe}]$ (**11**), $[\text{Fe}(2,2\text{-}_{\text{Cl}}\text{L}^5)\text{NCSe}]$ (**15**) und $[\text{Fe}(2,2\text{-}_{\text{Br}}\text{L}^5)\text{N}_3]$ (**17**) konnten acht Einkristallstrukturen neuer Verbindungen bestimmt werden. Zusammen mit den Ergebnissen der Infrarot- (IR-) und Mößbauerspektroskopie konnten so Rückschlüsse auf die Strukturen der übrigen monomeren Verbindungen gezogen werden. Außerdem konnten damit Rückschlüsse auf die Koordinationssphären der polynuklearen Verbindungen gezogen werden.

Mit Ausnahme der chloridkoordinierten Metallzentren wurden die Verbindungen auf ein temperaturabhängiges Schaltverhalten zwischen dem $t_{2g}^5 e_g^0$ -Zustand mit minimalem Spin (LS-Zustand) und $t_{2g}^3 e_g^2$ -Zustand mit maximalem Spin (HS-Zustand) hin untersucht. Dabei konnte in Verbindung **11** sowohl mit temperaturabhängigen Messungen der IR- als auch der Mößbauerspektroskopie ein Spinübergang nachgewiesen werden. Dieser neue molekulare Schalter stammt dabei nicht aus der Gruppe der asymmetrischen *salpet*-Komplexe, sondern besitzt mit *N,N'*-bis-(5'-Bromosalicylyden)-1,7-diamino-4-azaheptan einen symmetrischen Liganden mit kleinerer Ligandenfeldaufspaltung.^[138,139] Dadurch sinkt auch die Spinübergangstemperatur von $T_{1/2} \cong 320$ K in $[\text{Fe}(2,3\text{-}_{\text{Br}}\text{L}^5)\text{NCSe}]$ ^[16] auf $T_{1/2} = 96$ K in **11**. Für die chlosubstituierte Verbindung **5** hingegen trifft dies nicht zu. Es wurde außerdem bei einer Verkleinerung der Chelatinggröße von zwei Chelatrings mit sechs Gliedern in **5** über je einen mit fünf und einen mit sechs in $[\text{Fe}(2,3\text{-}_{\text{Cl}}\text{L}^5)\text{NCSe}]$ (**II**) zu zwei Chelatrings mit fünf Gliedern in $[\text{Fe}(2,2\text{-}_{\text{Cl}}\text{L}^5)\text{NCSe}]$ (**15**) erwartet, dass die Ligandenfeldaufspaltung weiter steigt. Dies trifft zwar auf den Wechsel von **5**, reiner HS-Zustand, zu **II**, SCO bei $T_{1/2} = 293$ K^[15], zu. Es zeigt sich jedoch mit dem Wechsel zu **15**, dass eine Änderung in der Konformation, von *trans*-positionierten N_{min} in **5** und **II** zu *cis*-positionierten in **15**, wieder den HS-Zustand stabilisiert. Dieser weist in **15** sogar eine deutlich höhere Symmetrie und Elektronendichte als die beiden vergleichbaren Komplexe **5** und **II** auf, wie die Untersuchungen mittels Mößbauerspektroskopie zeigen. Möglicherweise könnte ein Wechsel des Halosubstituenten von Chlor und Brom zu Fluor durch die elektronenziehende Wirkung bei *facialer* N-Positionierung auch eine SCO-Verbindung hervorbringen. Die restlichen Voraussetzungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen, die begünstigend auf einen abrupten SCO wirken,^[13,57,139] sind bereits vorhanden. Möglicherweise könnte auch eine Substitution des Protons am N_{Amin} durch eine Methyl- bzw. Phenyl-Funktion die Wasserstoffbrücken verbrückte Dimerisierung aufheben und eine dadurch verursachte Veränderung der Konformation eine Änderung der Ligandenfeldaufspaltung hervorrufen. Dies konnten Renz *et al.* bereits bei den größeren homologen $[\text{Fe}(3,3\text{-L}^5)]^+$ -Komplexen ohne weitere Substitutionsmuster am Salicylring beobachten.^[106,107]

Interessant wäre auch die mononuklearen dendritischen Verbindungen **20** und $[\text{Fe}(2,2,2\text{-}_{\text{Br}}\text{L}^6)]$ (**21**) mit weiteren Metallkationen umzusetzen um trinukleare Verbindungen analog zu denen von Kobayashi *et al.*^[82] und Mustapha *et al.*^[81] zu erzeugen, die über Spinkopplung einen möglichst hohen Gesamtspin aufweisen. Würde **20** beispielsweise mit Eisen(II)-ionen umgesetzt könnte durch HS-Konfiguration ein Gesamtspin mit $S = 14/2$ entstehen. Ähnliche Eigenschaften könnten die Verbindungen **15** und **17** aufweisen. Bei diesen über Wasserstoffbrückenbindungen dimerisierten Verbindungen ist der Metall-Metall-Abstand genau so groß, wie er zwischen den terminalen Metallzentren der gerade erwähnten trinuklearen Verbindungen ist.

Wird der neu gefundene mononukleare molekulare Schalter **11** über ein dendritisches Gerüst zu einem trinuklearen Koordinationsdendrimer verknüpft, findet eine Veränderung der Ligandenfeldaufspaltung statt, so dass die SCO-Eigenschaft verloren geht, wie mit temperaturabhängigen spektroskopischen Methoden beobachtet wurde. Die Verknüpfung der Monomere fand dabei über eine Substitution des Protons am sekundären Amin im Pentadentatliganden statt, so dass geschlussfolgert werden kann, dass sich eine Wasserstoffbrückenbindung von einem der Donoratome der Koordinationssphäre begünstigend auf ein SCO-Verhalten auswirkt. Die Verknüpfung der mononuklearen Einheiten fand über das dendritische Gerüst statt, um möglichst viele spintragende Zentren in einem Molekül zu vereinen. Interessant wäre dabei zu versuchen, höhere Generationen an Dendrimeren in der Peripherie mit schaltbaren Molekülen zu funktionalisieren. So könnte die Zahl an spintragenden Zentren in einem Molekül erhöht werden, um so beispielsweise die adressierbarkeit zu erleichtern oder die Intensität eines Antwortsignals zu erhöhen. Eine Variation in dem Grundgerüst des Dendrimers von Polypropylenimin zu Polybenzoethern des Fréchet-Typs^[140] könnte durch die vielen aromatischen Ringe eine selbstorganisierte Struktur, die möglicherweise zu Stapeln bzw. Säulen solcher Komplexe führt, herbeiführen. Dies wiederum könnte ausgenutzt werden um auf einfache Weise schaltbare Moleküle auf Oberflächen anzubringen, beispielsweise für Datenspeicher.

Im Gegensatz zu den räumlich diffusen Dendrimeren fand eine gerichtete eindimensionale Verknüpfung über die aromatischen Ringe der Pentadentatliganden analog zu den [Fe(napet)A]-Verbindungen, die von der Arbeitsgruppe um Boča^[12,17] entwickelt wurden, statt und brachte eindimensionale Koordinationspolyeder hervor. Dazu wurde das Ligandensystem aus 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyd und dem asymmetrischen *N*-Aminoethyl-1,3-propandiamin entwickelt. Die Besonderheit dieser Verbindungsgruppe ist, dass bei Raumtemperatur beide Spinzustände stabil sind. Allerdings konnte gezeigt werden, dass mechanische Einwirkung zwar eine Veränderung der Koordinationssphäre nicht aber eine Veränderung des Spinzustandes bzw. des Spinzustandsverhältnisses mit sich bringt. Hier besteht ein Anknüpfungspunkt zur genaueren Untersuchung weiterer Koordinationspolyeder und ihrem Verhalten gegenüber externen Stimuli. So kann beispielsweise der Ligand ebenfalls mit a) 1,5-Diamino-3-azapentan oder b) 1,7-Diamino-4-azaheptan synthetisiert werden. Interessant wäre dabei, schaltbare Moleküle zu einem schaltbaren Polymer zu verknüpfen. Anwendung könnte dieses beispielsweise in der Medizin finden, um ein Nervenende mit einer Prothese zu verknüpfen, so dass die Impulse vom Nerven an eine Prothese bzw. entgegengesetzt von der Prothese an die Nerven auf zellulärer Ebene übertragen würden. Auch könnten so irreparabel verletzte Verbindungen zwischen zwei Nervenzellen hergestellt werden und dadurch einen Informationsaustausch wieder ermöglichen.

Da der Spinübergang mit einer Größenänderung des Moleküls einhergeht, könnte dies beispielsweise Ionenkanäle öffnen oder schließen. Auch wäre eine Kapillare auf Basis von schaltbaren Verbindungen möglich. Diese könnte durch einen externen Stimulus geöffnet oder geschlossen werden und so beispielsweise selber als Ionenkanal dienen.

Auch der bereits in Kapitel 1 erwähnte Bereich der Computertechnologie wie Datenspeicherung mit Molekülen bietet einen breiten Anwendungsbereich. Bousseksou et

al.^[141,142] haben 2004 eine erste Version eines Datenspeichers veröffentlicht, in dem mittels externen Stimulus das bistabile Dielektrikum geschaltet werden kann.

Die Verknüpfung molekularer Schalter zu eindimensionalen multinuklearen Einheiten wäre auch im Bereich der Flüssigkristalle für Displays von Interesse. So könnten die eindimensionalen Ketten in ihrer HS-Form durch ein magnetisches Feld ausgerichtet werden und durch eine Schaltung in den LS-Zustand wieder ungerichtet vorliegen. Durch die Ausrichtung erhalte das Material anisotrope Eigenschaften, die beispielsweise eine Lichtbrechung bewirken.

Eine weitere Anwendung der SCO-Materialien könnte aufgrund der Thermochromie im Bereich thermosensitiver Farben und Lacke bestehen. Solche Materialien wurden im Winter 2013 auf einem Autobahnteilstück der A2, in Österreich, getestet.^[143,144]

Im letzten Teil dieser Dissertationsschrift wurden dreidimensionale spintragende Eisenverbindungen untersucht und charakterisiert. Dazu dienten Bodenproben von der Impaktstelle des Chelyabinsker Meteoriten vom 15.02.2013 als Vertreter der Gruppe polynuklearer Koordinationsverbindungen. Mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie konnten neben oxidischen und sulfidischen Mineralien auch Eisenlegierungen nachgewiesen werden, die in diesem Umfeld so nicht natürlich vorkommen. Der Anteil der Eisenlegierung nimmt im Inneren der untersuchten Bodenproben zu und die oxidierten Anteile sind in den äußeren Schichten größer, was den Schluss nahe legt, dass die untersuchten Proben entweder von dem Meteoriten selbst stammen oder aber anthropogenen Ursprungs sind.

7. Anhang

7.1.1. Inhaltsübersicht

7. Anhang.....	82
7.1. Inhaltsübersicht.....	82
7.2. Verzeichnisse.....	86
7.2.1. Literaturverzeichnis.....	86
7.2.2. Abbildungsverzeichnis.....	93
7.2.3. Tabellenverzeichnis.....	95
7.2.4. Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis.....	96
7.3. Zusätzliche Spektren und Analysenergebnisse.....	99
7.3.1. [Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)Cl] (1).....	100
7.3.2. [Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)N ₃] (2).....	101
7.3.3. [Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCO] (3).....	102
7.3.4. [Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCS] (4).....	102
7.3.5. [Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCSe] (5).....	103
7.3.6. [Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)CN] (6).....	104
7.3.7. [Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl] (7).....	104
7.3.8. [Fe(3,3- _{Br} L ⁵)N ₃] (8).....	105
7.3.9. [Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCS] (10).....	107
7.3.10. [Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCSe] (11).....	108
7.3.11. [Fe(3,3- _{Br} L ⁵)CN] (12).....	109
7.3.12. [Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)Cl] (13).....	110
7.3.13. [Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)NCS] (14).....	111
7.3.14. [Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)NCSe] (15).....	112
7.3.15. [Fe(2,2- _{Br} L ⁵)Cl] (16).....	112
7.3.16. [Fe(2,2- _{Br} L ⁵)N ₃] (17).....	113
7.3.17. [Fe(2,2- _{Br} L ⁵)NCS] (18).....	114
7.3.18. [Fe(2,2- _{Br} L ⁵)NCSe] (19).....	115
7.3.19. [Fe(2,2,2- _{Cl} L ⁶)] (20).....	116
7.3.20. [Fe(2,2,2- _{Br} L ⁶)] (21).....	116
7.3.21. Dendrimersynthesen.....	118
7.3.22. Polymer-Synthesen.....	120
7.3.23. Mößbauerspektren der Bodenproben in Transmissionsgeometrie.....	121
7.3.24. Ermittelte Daten für Θ_D , f und δ_{SOD}	122

7.4.	Daten zur Röntgendiffraktometrie.....	122
7.4.1.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{NCSe}]$	122
7.4.2.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{N}_3]$	123
7.4.3.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{NCS}]$	123
7.4.4.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{NCSe}]$	124
7.4.5.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{NCSe}]$	124
7.4.6.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{N}_3]$	125
7.4.7.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(2,2,2\text{-Cl}^6)]$	125
7.4.8.	ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(2,3\text{-Cl}^5)\text{N}_3]$	126
7.4.9.	Zuordnung der Reflexlagen zu entsprechenden $\{hkl\}$ -Werten von $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	127
7.4.10.	Zuordnung der Reflexlagen zu entsprechenden $\{hkl\}$ -Werten von $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	128
7.4.11.	Zuordnung der Reflexlagen zu entsprechenden $\{hkl\}$ -Werten von $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{NCS}]$	129
8.	Lebenslauf	8-i
8.1.	Persönliche Daten	8-i
8.2.	Wissenschaftliche Beiträge	8-i
8.2.1.	Oral Presentations.....	8-i
8.2.2.	Poster Presentations	8-i
8.2.3.	Begutachtete Publikationen in Fachzeitschriften	8-ii
8.2.4.	Betreute Abschlussarbeiten	8-iii

7.1.2. Verbindungsübersicht

Tabelle 20: Übersicht über die Abkürzungen in dieser Dissertationsschrift, LH-Abkürzungen (*working files*) sowie die Kurzschreibweise und eine Allgemeine Formel

Kürzel in dieser Arbeit	Working Files (LH ...)	Summenformel in Kurzschreibweise	Strukturformel
1	LHA30Cl	[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)Cl]	
2	LH087	[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)N ₃]	
3	LHA33	[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCO]	
4	LHA35	[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCS]	
5	LHA36	[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)NCSe]	
6	LHP67, -A34	[Fe(3,3- _{Cl} L ⁵)CN]	
7	LHP35, -P50, -A30Br	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)Cl]	
8	LHP42	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)N ₃]	
9	LHA31	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCO]	
10	LHP40	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCS]	
11	LHP41	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)NCSe]	
12	LHA32	[Fe(3,3- _{Br} L ⁵)CN]	
13	LH089	[Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)Cl]	
14	LH091	[Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)NCS]	
15	LH090	[Fe(2,2- _{Cl} L ⁵)NCSe]	
16	LH084	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)Cl]	
17	LH088	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)N ₃]	
18	LH085	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)NCS]	
19	LH086	[Fe(2,2- _{Br} L ⁵)NCSe]	

Kürzel in dieser Arbeit	Working Files (LH ...)	Summenformel in Kurzschreibweise	Strukturformel
20	LHP55	$[\text{Fe}(2,2,2\text{-ClL}^6)] \cdot \text{MeOH}$	
21	LHP51	$[\text{Fe}(2,2,2\text{-BrL}^6)]$	
22	LHP31	$[\text{Fe}(\text{ClDendr})\text{Cl}]$	
23	LH072	$[\text{Fe}(\text{BrDendr})\text{Cl}]$	
24	LHP34	$[\text{Fe}(\text{BrDendr})\text{N}_3]$	
25	LHP32	$[\text{Fe}(\text{BrDendr})\text{NCS}]$	
26	LHV51, -P33	$[\text{Fe}(\text{BrDendr})\text{NCSe}]$	
27	LH094, -V15	$[\text{Fe}(\text{Poly})\text{Cl}]$	
28	LHV20	$[\text{Fe}(\text{Poly})\text{N}_3]$	
29	LHV23	$[\text{Fe}(\text{Poly})\text{NCO}]$	
30	LHV21	$[\text{Fe}(\text{Poly})\text{NCS}]$	
31	LHV29	$[\text{Fe}(\text{Poly})\text{NCSe}]$	
32	LHV25	$[\text{Fe}(\text{Poly})\text{CN}]$	

7.2. Verzeichnisse

7.2.1. Literaturverzeichnis

- [1] Cambi, L.; Szegő, L. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1931**, *64* (10), 2591–2598 DOI: 10.1002/cber.19310641002.
- [2] Cambi, L.; Szegő, L. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1933**, *66* (5), 656–661 DOI: 10.1002/cber.19330660508.
- [3] Cambi, L.; Malatesta, L. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft (A B Ser.)* **1937**, *70* (10), 2067–2078 DOI: 10.1002/cber.19370701006.
- [4] Ewald, A. H.; Martin, R. L.; Ross, I. G.; White, A. H. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1964**, *280* (1381), 235–257 DOI: 10.1098/rspa.1964.0143.
- [5] Albertsson, J.; Oskarsson, Å.; Nygren, M. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1979**, *35* (6), 1473–1476 DOI: 10.1107/S0567740879006786.
- [6] Coleman, W. M.; Boggess, R. K.; Hughes, J. W.; Taylor, L. T. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (3), 700–706 DOI: 10.1021/ic50217a012.
- [7] Maeda, Y.; Oshio, H.; Takashima, Y.; Mikuriya, M.; Hidaka, M. *Inorg. Chem.* **1986**, *25* (17), 2958–2962 DOI: 10.1021/ic00237a008.
- [8] Haddad, M. S.; Lynch, M. W.; Federer, W. D.; Hendrickson, D. N. *Inorg. Chem.* **1981**, *20* (1), 123–131 DOI: 10.1021/ic50215a028.
- [9] van Koningsbruggen, P. J.; Maeda, Y.; Oshio, H. Iron(III) Spin Crossover Compounds. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; 2004; Bd. 1, S 259–324.
- [10] Bannwarth, A.; Schmidt, S. O.; Peters, G.; Sönnichsen, F. D.; Thimm, W.; Herges, R.; Tuczek, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012* (16), 2776–2783 DOI: 10.1002/ejic.201101227.
- [11] Imatomi, S.; Sato, T.; Hamamatsu, T.; Kitashima, R.; Matsumoto, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80* (12), 2375–2377 DOI: 10.1246/bcsj.80.2375.
- [12] Nemeč, I.; Herchel, R.; Boča, R.; Trávníček, Z.; Svoboda, I.; Fuess, H.; Linert, W. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (39), 10090 DOI: 10.1039/c1dt10696a.
- [13] Nemeč, I.; Herchel, R.; Trávníček, Z. *Dalt. Trans.* **2015**, *44* (10), 4474–4484 DOI: 10.1039/C4DT03400G.
- [14] Nemeč, I.; Zoufalý, P.; Herchel, R.; Trávníček, Z. *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *35*, 50–53 DOI: 10.1016/j.inoche.2013.05.026.
- [15] Krüger, C.; Augustín, P.; Nemeč, I.; Trávníček, Z.; Oshio, H.; Boča, R.; Renz, F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013* (5–6), 902–915 DOI: 10.1002/ejic.201201038.
- [16] Krüger, C.; Augustín, P.; Dlháň, L.; Pavlík, J.; Moncol', J.; Nemeč, I.; Boča, R.; Renz, F. *Polyhedron* **2015**, *87*, 194–201 DOI: 10.1016/j.poly.2014.11.014.
- [17] Masárová, P.; Zoufalý, P.; Moncol', J.; Nemeč, I.; Pavlík, J.; Gembický, M.; Trávníček, Z.; Boča, R.; Šalitraš, I. *New J. Chem.* **2015**, *39* (1), 508–519 DOI: 10.1039/C4NJ01363H.
- [18] Griffin, M.; Shakespeare, S.; Shepherd, H. J.; Harding, C. J.; Létard, J.-F.; Desplanches, C.; Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Powell, A. K.; Mereacre, V.; u. a. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50* (4), 896–900 DOI: 10.1002/anie.201005545.
- [19] Griffin, M.; Shakespeare, S.; Shepherd, H. J.; Harding, C. J.; Létard, J.-F.; Desplanches, C.;

- Goeta, A. E.; Howard, J. A. K.; Powell, A. K.; Mereacre, V.; u. a. *Angew. Chemie* **2011**, *123* (4), 926–930 DOI: 10.1002/ange.201005545.
- [20] Pritchard, R.; Barrett, S. A.; Kilner, C. A.; Halcrow, M. A. *Dalt. Trans.* **2008**, Nr. 24, 3159 DOI: 10.1039/b801892h.
- [21] Mößbauer, R. L. Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in Ir191. *Zeitschrift für Phys.* **1958**, *151* (2), 124–143 DOI: 10.1007/BF01344210.
- [22] Mößbauer, R. L. Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung in Ir191. *Naturwissenschaften* **1958**, *45* (22), 538–539 DOI: 10.1007/BF00632050.
- [23] Mößbauer, R. L. Kernresonanzabsorption von γ -Strahlung in Ir191. *Zeitschrift für Naturforsch. A* **1959**, *14* (3), 211–216 DOI: 10.1515/zna-1959-0303.
- [24] Mößbauer, R. L. Recoilless nuclear resonance absorption of gamma radiation. In *Nobel Lectures: Physics 1942 - 1962*; Elsevier Publishing Company: Amsterdam, 1964.
- [25] Bhat, M. R. *Nucl. Data Sheets* **1998**, *85* (3), 415–536 DOI: 10.1006/ndsh.1998.0021.
- [26] Muir, A. H.; Kankeleit, E.; Boehm, F. *Phys. Lett.* **1963**, *5* (2), 161–165 DOI: 10.1016/S0375-9601(63)92510-6.
- [27] Hayami, S.; Hiki, K.; Kawahara, T.; Maeda, Y.; Urakami, D.; Inoue, K.; Ohama, M.; Kawata, S.; Sato, O. *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15* (14), 3497–3508 DOI: 10.1002/chem.200802395.
- [28] Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chemie* **1994**, *106* (20), 2109–2141 DOI: 10.1002/ange.19941062006.
- [29] Gütlich, P.; Hauser, A.; Spiering, H. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1994**, *33* (20), 2024–2054 DOI: 10.1002/anie.199420241.
- [30] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7th Editio.; Georg Thieme Verlag KG: Stuttgart, 2005.
- [31] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2008.
- [32] Yano, J.; Yachandra, V. K. *Photosynth. Res.* **2009**, *102* (2–3), 241–254 DOI: 10.1007/s11120-009-9473-8.
- [33] Bergmann, U.; Glatzel, P. *Photosynth. Res.* **2009**, *102* (2–3), 255–266 DOI: 10.1007/s11120-009-9483-6.
- [34] Brooker, S. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (10), 2880–2892 DOI: 10.1039/C4CS00376D.
- [35] Létard, J.-F.; Guionneau, P.; Goux-Capes, L. Towards Spin Crossover Applications. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds III*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2004; S 221–249.
- [36] Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; u. a. *Angew. Chemie* **2009**, *121* (26), 4861–4865 DOI: 10.1002/ange.200806039.
- [37] Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; u. a. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (26), 4767–4771 DOI: 10.1002/anie.200806039.
- [38] Agustí, G.; Ohtani, R.; Yoneda, K.; Gaspar, A. B.; Ohba, M.; Sánchez-Royo, J. F.; Muñoz, M. C.; Kitagawa, S.; Real, J. A. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (47), 8944–8947 DOI: 10.1002/anie.200904379.
- [39] Agustí, G.; Ohtani, R.; Yoneda, K.; Gaspar, A. B.; Ohba, M.; Sánchez-Royo, J. F.; Muñoz, M. C.; Kitagawa, S.; Real, J. A. *Angew. Chemie* **2009**, *121* (47), 9106–9109 DOI: 10.1002/ange.200904379.
- [40] Southon, P. D.; Liu, L.; Fellows, E. A.; Price, D. J.; Halder, G. J.; Chapman, K. W.;

- Moubaraki, B.; Murray, K. S.; Létard, J.-F.; Kepert, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 10998–11009 DOI: 10.1021/ja902187d.
- [41] Galimov, E. M.; Kolotov, V. P.; Nazarov, M. A.; Kostitsyn, Y. A.; Kubrakova, I. V.; Kononkova, N. N.; Roshchina, I. A.; Alexeev, V. A.; Kashkarov, L. L.; Badyukov, D. D.; u. a. *Geochemistry Int.* **2013**, *51* (7), 522–539 DOI: 10.1134/S0016702913070100.
- [42] Fershtater, G. B.; Krasnobaev, A. A.; Bea, F.; Montero, P.; Borodina, N. S. *Geochemistry Int.* **2009**, *47* (2), 143–162 DOI: 10.1134/S0016702909020037.
- [43] Magnetite. In *Handbook of Mineralogy*; Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C., Hrsg.; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA 20151-1110, USA, 2005.
- [44] Vodyanitskii, Y. N.; Morgun, E. G.; Obydenova, L. A.; Rummyantseva, K. A.; Chapygina, N. V. *Geochemistry Int.* **2009**, *47* (3), 297–310 DOI: 10.1134/S0016702909030070.
- [45] Jorgensen, C. K. 5. Internal Transitions in Partly Filled Shells. In *Oxidation Numbers and Oxidation States*; Springer: Berlin Heidelberg New York, 1969; S 72–119.
- [46] Jahn, H. A.; Teller, E. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1937**, *161* (905), 220–235 DOI: 10.1098/rspa.1937.0142.
- [47] Jahn, H. A. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1938**, *164* (916), 117–131 DOI: 10.1098/rspa.1938.0008.
- [48] *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*; Gütlich, P., Bill, E., Trautwein, A. X., Hrsg.; Springer: Berlin, Heidelberg, 2011; Bd. 53.
- [49] *Mössbauer Mineral Handbook*; Stevens, J. G., Khasanov, A. M., Miller, J. W., Pollak, H., Li, Z., Hrsg.; Mössbauer Effect Data Center: Asheville, North Carolina, 2005.
- [50] Heyer, L.; Dreyer, B.; Preiss, A.; Menze, M.; Klimke, S.; Jahns, M.; Sindelar, R.; Klingelhöfer, G.; O. Costa, B. F.; Renz, F. *Hyperfine Interact.* **2016**, *237* (1), 88 DOI: 10.1007/s10751-016-1259-8.
- [51] Krüger, C. Molecular Magnetic Switches – Synthesis and Characterisation of Novel Iron Spin Crossover Compounds, Dissertation; Leibniz Universität Hannover, 2016.
- [52] Moors, R.; Vögtle, F. *Chem. Ber.* **1993**, *126* (9), 2133–2135 DOI: 10.1002/cber.19931260925.
- [53] Schremmer, B. Polymere Schiff-Basen-Koordinationsverbindungen, Leibniz Universität Hannover; Bachelor Thesis, 2015.
- [54] Kuriakose, A. P.; Sethna, S. *J. Indian Chem. Soc.* **1966**, *43* (6), 437–439.
- [55] Houjou, H.; Motoyama, T.; Banno, S.; Yoshikawa, I.; Araki, K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (2), 520–529 DOI: 10.1021/jo802345f.
- [56] Boča, R.; Nemeč, I.; Šalitraš, I.; Pavlik, J.; Herchel, R.; Renz, F. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81* (8), 1357–1383 DOI: 10.1351/PAC-CON-08-07-20.
- [57] Augustín, P.; Boča, R. *Nov. Biotechnol. Chim.* **2015**, *14* (1), 96–103 DOI: 10.1515/nbec-2015-0019.
- [58] Šalitraš, I.; Boča, R.; Dlháň, L.; Gembický, M.; Kožíšek, J.; Linares, J.; Moncol', J.; Nemeč, I.; Perašínová, L.; Renz, F.; u. a. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009* (21), 3141–3154 DOI: 10.1002/ejic.200900169.
- [59] Nemeč, I.; Boča, R.; Herchel, R.; Trávníček, Z.; Gembický, M.; Linert, W. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2009**, *140* (7), 815–828 DOI: 10.1007/s00706-008-0096-0.
- [60] Klingelhöfer, G.; Bernhardt, B.; Foh, J.; Bonnes, U.; Rodionov, D. S.; De Souza, P. A.; Schröder, C.; Gellert, R.; Kane, S.; Gütlich, P.; u. a. *Hyperfine Interact.* **2002**, *144–145* (1–4), 371–379 DOI: 10.1023/A:1025444209059.
- [61] Lagarec, K.; Rancourt, D. G. Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows.

- Department of Physics: University of Ottawa 1998.
- [62] WinXPow. STOE & Cie GmbH: Darmstadt 2000.
- [63] Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2015**, *71* (1), 3–8 DOI: 10.1107/S2053229614024218.
- [64] Farrugia, L. J. WinGX and ORTEP for Windows : an update. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45* (4), 849–854 DOI: 10.1107/S0021889812029111.
- [65] Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. Mercury : visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39* (3), 453–457 DOI: 10.1107/S002188980600731X.
- [66] Weber, B. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (19–20), 2432–2449 DOI: 10.1016/j.ccr.2008.10.002.
- [67] Kannappan, R.; Tanase, S.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Polyhedron* **2006**, *25* (7), 1646–1654 DOI: 10.1016/j.poly.2005.11.005.
- [68] Hunter, C. A. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1993**, *32* (11), 1584–1586 DOI: 10.1002/anie.199315841.
- [69] Hunter, C. A. *Angew. Chemie* **1993**, *105* (11), 1653–1655 DOI: 10.1002/ange.19931051106.
- [70] Sinnokrot, M. O.; Valeev, E. F.; Sherrill, C. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (36), 10887–10893 DOI: 10.1021/ja025896h.
- [71] Lipson, H.; Stokes, A. R. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **1942**, *181* (984), 101–105 DOI: 10.1098/rspa.1942.0063.
- [72] Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, 2nd Editio.; Interscience Publishers: New York, 1963; Bd. 1.
- [73] Trucano, P.; Chen, R. *Nature* **1975**, *258* (5531), 136–137 DOI: 10.1038/258136a0.
- [74] Hassel, O.; Mark, H. *Zeitschrift für Phys.* **1924**, *25* (1), 317–337 DOI: 10.1007/BF01327534.
- [75] Zhang, D.-W.; Li, Z.-T. Intramolecular N-H...X (X = F, Cl, Br, I, and S) Hydrogen Bonding in Aromatic Amide Derivatives - The X-Ray Crystallographic Investigation. In *Current Trends in X-Ray Crystallography*; InTech, 2011; Bd. 55, S 2018–2026.
- [76] Batsanov, S. S. *Inorg. Mater.* **2001**, *37* (9), 871–885 DOI: 10.1023/A:1011625728803.
- [77] Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, *68* (3), 441–451 DOI: 10.1021/j100785a001.
- [78] de Hoog, P.; Gamez, P.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2004**, *43* (43), 5815–5817 DOI: 10.1002/anie.200460486.
- [79] de Hoog, P.; Gamez, P.; Mutikainen, I.; Turpeinen, U.; Reedijk, J. *Angew. Chemie* **2004**, *116* (43), 5939–5941 DOI: 10.1002/ange.200460486.
- [80] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Internet V.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2005.
- [81] Mustapha, A.; Busch, K.; Patykiewicz, M.; Apedaile, A.; Reglinski, J.; Kennedy, A. R.; Prior, T. J. *Polyhedron* **2008**, *27* (2), 868–878 DOI: 10.1016/j.poly.2007.11.016.
- [82] Kobayashi, T.; Yamaguchi, T.; Ohta, H.; Sunatsuki, Y.; Kojima, M.; Re, N.; Nonoyama, M.; Matsumoto, N. *Chem. Commun.* **2006**, Nr. 18, 1950–1952 DOI: 10.1039/B517503H.
- [83] Bailey, N. A.; Cook, D. F.; Cummins, D.; McKenzie, E. D. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1975**, *11* (1), 51–53 DOI: 10.1016/0020-1650(75)80146-2.
- [84] Cook, D. F.; Cummins, D.; McKenzie, E. D. *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1976**, Nr. 14, 1369–1375 DOI: 10.1039/DT9760001369.
- [85] Alcock, N. W.; Cook, D. F.; McKenzie, E. D.; Worthington, J. M. *Inorganica Chim. Acta*

- 1980**, 38, 107–112 DOI: 10.1016/S0020-1693(00)91943-1.
- [86] Desiraju, G. R. *Angew. Chemie* **2011**, 123 (1), 52–60 DOI: 10.1002/ange.201002960.
- [87] Desiraju, G. R. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, 50 (1), 52–59 DOI: 10.1002/anie.201002960.
- [88] Huggins, M. L. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1971**, 10 (3), 147–152 DOI: 10.1002/anie.197101471.
- [89] Huggins, M. L. *Angew. Chemie* **1971**, 83 (5), 163–168 DOI: 10.1002/ange.19710830503.
- [90] Reglinski, J.; Patykiewicz, M. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2002**, 58 (10), m543–m544 DOI: 10.1107/S1600536802015921.
- [91] Toftlund, H.; McGarvey, J. J. Iron(II) Spin Crossover Systems with Multidentate Ligands. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; 2004; Bd. 233, S 151–166.
- [92] Nairn, A. K.; Bhalla, R.; Foxon, S. P.; Liu, X.; Yellowlees, L. J.; Gilbert, B. C.; Walton, P. H. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, Nr. 7, 1253–1255 DOI: 10.1039/b200571a.
- [93] Buhleier, E.; Wehner, W.; Vögtle, F. *Synthesis* **1978**, 1978 (2), 155–158 DOI: 10.1055/s-1978-24702.
- [94] Campos-Vallette, M. M.; Figueroa, K. A.; Latorre, R. O.; Manriquez, V.; Diaz, G.; Costamagna, J. A.; Otero, M. *Vib. Spectrosc.* **1992**, 4 (1), 77–90 DOI: 10.1016/0924-2031(92)87015-8.
- [95] Campos-Vallette, M. M.; Figueroa, K. A.; Latorre, R. O.; Diaz Fleming, G.; Costamagna, J. A.; Canales, J. C.; Rey-Lafon, M.; Derouault, J. *Vib. Spectrosc.* **1993**, 6 (1), 25–35 DOI: 10.1016/0924-2031(93)87019-P.
- [96] Campos-Vallette, M. M.; Diaz F., G.; Costamagna, J. A.; Vargas, J. A.; Poblete, V. H. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **1996**, 52 (1), 13–21 DOI: 10.1016/0584-8539(95)01529-9.
- [97] Nagels, N.; Hauchecorne, D.; Herrebout, W. A. *Molecules* **2013**, 18 (6), 6829–6851 DOI: 10.3390/molecules18066829.
- [98] Tanak, H.; Toy, M. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, 115, 145–153 DOI: 10.1016/j.saa.2013.06.010.
- [99] Alpaslan, G.; Macit, M. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, 121, 372–380 DOI: 10.1016/j.saa.2013.10.111.
- [100] Macit, M.; Alpaslan, G. *J. Mol. Struct.* **2014**, 1072 (1), 277–283 DOI: 10.1016/j.molstruc.2014.05.025.
- [101] Houjou, H.; Kamura, M.; Nagano, Y.; Ito, M.; Aomori, S.; Oh-e, M. *Org. Electron.* **2013**, 14 (12), 3472–3476 DOI: 10.1016/j.orgel.2013.09.022.
- [102] Houjou, H.; Motoyama, T.; Araki, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2009 (4), 533–538 DOI: 10.1002/ejic.200801030.
- [103] Houjou, H.; Ito, M.; Araki, K. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (22), 10703–10707 DOI: 10.1021/ic901937p.
- [104] Houjou, H.; Ito, M.; Araki, K. *Inorg. Chem.* **2011**, 50 (11), 5298–5306 DOI: 10.1021/ic200798d.
- [105] Yagi, K.; Ito, M.; Houjou, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33 (6–7), 540–544 DOI: 10.1002/marc.201100766.
- [106] Renz, F.; Hill, D.; Kerep, P.; Klein, M.; Müller-Seipel, R.; Werner, F. *Hyperfine Interact.* **2007**, 168 (1–3), 1051–1056 DOI: 10.1007/s10751-006-9394-2.
- [107] Renz, F.; Kerep, P.; Hill, D.; Klein, M. *Hyperfine Interact.* **2007**, 168 (1–3), 981–987 DOI: 10.1007/s10751-006-9460-9.

- [108] Goldanskii, V. I.; Herber, R. H. *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*; Academic Press: New York, London, 1966.
- [109] Goldanskii, V. I.; Makarov, E. F.; Khrapov, V. V. *Phys. Lett.* **1963**, 3 (7), 344–346 DOI: 10.1016/0031-9163(63)90184-7.
- [110] Gütlich, P.; Goodwin, H. A. Spin Crossover—An Overall Perspective. In *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütlich, P., Goodwin, H. A., Hrsg.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Bd. 233, S 1–47.
- [111] Tweedle, M. F.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98 (16), 4824–4834 DOI: 10.1021/ja00432a023.
- [112] Sinn, E.; Sim, G.; Dose, E. V.; Tweedle, M. F.; Wilson, L. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100 (11), 3375–3390 DOI: 10.1021/ja00479a021.
- [113] Homenya, P. Röntgenspektroskopische Untersuchung stimuli-responsiver Koordinationsverbindungen, Leibniz University Hannover; Dissertation, 2014.
- [114] Nemeč, I.; Boča, R.; Gembický, M.; Dlháň, L.; Herchel, R.; Renz, F. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, 362 (13), 4754–4759 DOI: 10.1016/j.ica.2009.06.057.
- [115] Artemieva, N. *Nature* **2013**, 503 (7475), 202–203 DOI: 10.1038/503202a.
- [116] Popova, O. P.; Jenniskens, P.; Emel'yanenko, V.; Kartashova, A.; Biryukov, E.; Khaibrakhmanov, S.; Shuvalov, V.; Rybnov, Y.; Dudorov, A.; Grokhovsky, V. I.; u. a. *Science* **2013**, 342 (6162), 1069–1073 DOI: 10.1126/science.1242642.
- [117] Borovička, J.; Spurný, P.; Brown, P.; Wiegert, P.; Kalenda, P.; Clark, D.; Shrbený, L. *Nature* **2013**, 503, 235–237 DOI: 10.1038/nature12671.
- [118] Galimov, E. M. *Sol. Syst. Res.* **2013**, 47 (4), 255–259 DOI: 10.1134/S0038094613040126.
- [119] Ozawa, S.; Miyahara, M.; Ohtani, E.; Koroleva, O. N.; Ito, Y.; Litasov, K. D.; Pokhilenko, N. P. *Sci. Rep.* **2014**, 4, 1–5 DOI: 10.1038/srep05033.
- [120] Povinec, P. P.; Laubenstein, M.; Jull, A. J. T.; Ferrière, L.; Brandstätter, F.; Sýkora, I.; Masarik, J.; Beňo, J.; Kováčik, A.; Topa, D.; u. a. *Meteorit. Planet. Sci.* **2015**, 50 (2), 273–286 DOI: 10.1111/maps.12419.
- [121] Jones, S. J. *Environ. Radioact.* **2008**, 99 (1), 1–6 DOI: 10.1016/j.jenvrad.2007.10.002.
- [122] Kabakchi, S. A.; Putilov, A. V.; Nazin, E. R. *At. Energy* **1995**, 78 (1), 44–47 DOI: 10.1007/BF02408278.
- [123] Stone, R. *Science* **1999**, 283 (5399), 164–164 DOI: 10.1126/science.283.5399.164.
- [124] Nikipelov, B. V.; Romanov, G. N.; Buldakov, L. A.; M.S. Babaev, Y.; Kholina, U. B.; Mikerin, E. I. *Information circular*; 1989.
- [125] Fleischer, I.; Klingelhöfer, G.; Schröder, C.; Morris, R. V.; Hahn, M.; Rodionov, D. S.; Gellert, R.; de Souza, P. A. *J. Geophys. Res.* **2008**, 113 (E6), E06S21 DOI: 10.1029/2007JE003022.
- [126] Fleischer, I.; Klingelhöfer, G.; Schröder, C.; Rodionov, D. S. *Hyperfine Interact.* **2008**, 186 (1–3), 193–198 DOI: 10.1007/s10751-008-9853-z.
- [127] Klingelhöfer, G.; Morris, R. V.; Bernhardt, B.; Rodionov, D.; de Souza, P. A.; Squyres, S. W.; Foh, J.; Kankeleit, E.; Bonnes, U.; Gellert, R.; u. a. *J. Geophys. Res. Planets* **2003**, 108 (E12), 8067 DOI: 10.1029/2003JE002138.
- [128] Iron. In *Handbook of Mineralogy*; Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C., Hrsg.; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA 20151-1110, USA, 2005.
- [129] Maghemite. In *Handbook of Mineralogy*; Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C., Hrsg.; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA 20151-1110, USA, 2005.

- [130] Hematite. In *Handbook of Mineralogy*; Anthony, J. W., Bideaux, R. A., Bladh, K. W., Nichols, M. C., Hrsg.; Mineralogical Society of America: Chantilly, VA 20151-1110, USA, 2005.
- [131] Wojnarowska, A.; Dziel, T.; Gałazka-Friedman, J.; Karwowski, Ł. *Hyperfine Interact.* **2008**, *186* (1–3), 167–171 DOI: 10.1007/s10751-008-9849-8.
- [132] Bonazzi, A.; Ortalli, Ł.; Pedrazzi, G.; Jiang, K.; Zhang, X. *Hyperfine Interact.* **1992**, *70* (1–4), 953–956 DOI: 10.1007/BF02397485.
- [133] Murad, E.; Schwertmann, U. *Am. Mineral.* **1980**, *65* (9–10), 1044–1049.
- [134] Murad, E.; Schwertmann, U. *Mineral. Mag.* **1984**, *48* (December), 507–511.
- [135] Shinonaga, T.; Endo, K.; Ebihara, M.; Heumann, K. G.; Nakahara, H. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, *58* (17), 3735–3740 DOI: 10.1016/0016-7037(94)90162-7.
- [136] Evans, H. T. Lunar Troilite: Crystallography. *Science* **1970**, *167* (3918), 621–623 DOI: 10.1126/science.167.3918.621.
- [137] Reddy, V.; Sanchez, J. A.; Bottke, W. F.; Cloutis, E. A.; Izawa, M. R. M.; O'Brien, D. P.; Mann, P.; Cuddy, M.; Le Corre, L.; Gaffey, M. J.; u. a. *Icarus* **2014**, *237*, 116–130 DOI: 10.1016/j.icarus.2014.04.027.
- [138] *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*; Gütllich, P., Goodwin, H. A., Hrsg.; Topics in Current Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; Bd. 233.
- [139] Leibold, M.; Kisslinger, S.; Heinemann, F. W.; Hampel, F.; Ichiyangi, Y.; Klein, M.; Homenya, P.; Renz, F.; Toftlund, H.; Brehm, G.; u. a. *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2016**, *642* (1), 85–94 DOI: 10.1002/zaac.201500684.
- [140] Wooley, K. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (11), 4252–4261 DOI: 10.1021/ja00011a031.
- [141] Bousseksou, A.; Vieu, C.; Létard, J.-F.; Demont, P.; Tuchagues, J.-P.; Malaquin, L.; Menegotto, J.; Salmon, L. EU Patent 1430552. 1430552, 2004.
- [142] Bousseksou, A.; Molnár, G.; Salmon, L.; Nicolazzi, W. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (6), 3313 DOI: 10.1039/c1cs15042a.
- [143] ASFINAG. Bodenmarkierung von Rembrandtin mit Thermochromie <http://www.asfinag.at/> (accessed Okt 18, 2016).
- [144] Bruschi, M. *Berliner Morgenpost*. Berlin Juli 20, 2016, <http://www.morgenpost.de/vermischtes/article207916213/Cola-Etiketten-melden-richtige-Temperatur-mit-Farbwechsel.html#> (accessed Okt 18, 2016).
- [145] Steinhäuser, G.; Schauer, V.; Shozugawa, K. *PLoS One* **2013**, *8* (3), e57760 DOI: 10.1371/journal.pone.0057760.
- [146] Steinhäuser, G.; Niisoe, T.; Harada, K. H.; Shozugawa, K.; Schneider, S.; Synal, H.-A.; Walther, C.; Christl, M.; Nanba, K.; Ishikawa, H.; u. a. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49* (24), 14028–14035 DOI: 10.1021/acs.est.5b03155.
- [147] Steinhäuser, G. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (9), 4649–4663 DOI: 10.1021/es405654c.
- [148] Zheng, J.; Tagami, K.; Homma-Takeda, S.; Bu, W. *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, *28* (11), 1676 DOI: 10.1039/c3ja50217a.

7.2.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiele für Spinübergangskurven entnommen aus Literatur ^[16] . Aufgetragen ist das effektive magnetische Moment gegen die Temperatur der $[\text{Fe}(\text{L}^{\text{X}})\text{A}]$ -Verbindungen.....	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Potentialtöpfe des LS- und HS-Zustandes einer Eisen(III)-Verbindung (d^5 -Konfiguration), angelehnt an die Literatur ^[27-29]	3
Abbildung 3: Schematische Ligandenfeldaufspaltung eines oktaedrischen σ -Komplexes in Abhängigkeit der Orbitalwechselwirkungen zwischen Metall und Liganden mit den zwei Fällen <i>high-spin</i> -Zustand, links, und <i>low-spin</i> -Zustand, rechts.	8
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Rückstoßprinzips. Veranschaulicht anhand der Emission eines γ -Quants mit der um die Rückstoßenergie E_{R} verringerten Energie E_{V} aus einem Atomkern, der den Rückstoß E_{R} erfährt.	9
Abbildung 5: Schematische Darstellung der Isomerieverschiebung, links, und der Quadrupolaufspaltung, rechts, eines Mößbauerabsorbers im Vergleich zur Mößbauerquelle.	12
Abbildung 6: π - π -Wechselwirkungen, veranschaulicht an jeweils zwei verschobenen Benzol-Molekülen, rechts parallel und links orthogonal (<i>T-shaped</i>), in Anlehnung an Literatur ^[70]	39
Abbildung 7: Das Komplexsystem von Hoog <i>et al.</i> abrufbar unter der CCDC-Nr.: 237225. ^[78,79] Wasserstoffe wurden zur besseren Übersicht entfernt. Farbcode: C: grau, N: blau, Cl: grün, Cu: orange. Dabei ist der Teil des Liganden, welcher vor der Cu-Cl-Ebene liegt mit Kugeln dargestellt und derjenige hinter der Ebene ohne.	40
Abbildung 8: Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen in 17 . Wasserstoffe mit Ausnahme der an den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten wurden zur besseren Übersicht entfernt. Farbcode: C: grau, N: blau, O: rot, H: weiß, Cl: grün, Se: gelb, Fe: orange.	42
Abbildung 9: Vergleichende Ansicht von links nach rechts: 20 , 15 , 17 , VII ^[17] . Jeweils oben entlang der N-H-Bindung und unten Lotrecht zur $\text{N}_{\text{Imin}}\text{-N}_{\text{Amin}}$ -Ebene mit dem Amin-Stickstoff jeweils unten rechts, * markiert die lange Fe- N_{Imin} -Bindung. Wasserstoffe mit Ausnahme der N_{Amin} -Wasserstoffe wurden zur besseren Übersicht entfernt. Farbcode: C: grau, N: blau, O: rot, H: weiß, Cl: grün, Se bzw. S: gelb, Fe: orange, Br: braun.	43
Abbildung 10: Ausschnitt ($7^\circ < 2\theta < 32^\circ$) des Pulverdiffraktogramms der Verbindung $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$ mit dem Pulverdiffraktogramm von $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{NCSe}]$, welches mittels MERCURY ^[65] aus den Daten der Einkristallstrukturanalyse gewonnen wurde.	46
Abbildung 11: Ausschnitte ($7^\circ < 2\theta < 31^\circ$) der Pulverdiffraktogramme der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{NCS}]$ und $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{NCSe}]$	47
Abbildung 12: Mesomere Grenzformeln der Systeme Fe- N_3 bzw. Fe-NCX, mit X = O, S, Se; hier stellvertretend mit X = S.	49
Abbildung 13: Unterschiede in den Iminbindungen in $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{N}_3]$, N = blau, C = grau, O = rot, Fe = orange, Br = braun, Wasserstoffe sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.	51
Abbildung 14: Auszug der IR Spektren über den $\nu(\text{N-H})$ -Bereich sowie den aromatischen Fingerprintbereich $\tilde{\nu} = 900 - 400 \text{ cm}^{-1}$ von $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{A}]$, links, und $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{A}]$, rechts.	50
Abbildung 15: Auszug der IR Spektren über den $\nu(\text{N-H})$ -Bereich sowie den aromatischen Fingerprintbereich $\tilde{\nu} = 900 - 400 \text{ cm}^{-1}$ von $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{A}]$, links, und $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{A}]$, rechts.	51

Abbildung 16: Ausschnitt der $\nu(\text{N}_3)$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden in den IR Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$, $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$ sowie $[\text{Fe}(\text{BrDendr})\text{N}_3]$	52
Abbildung 17: Ausschnitt der $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ - und $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Banden in den IR Spektren der thio- und selenocyanathaltigen Verbindungen 4 , 5 , 14 , 15 , I und II	53
Abbildung 18: Temperaturabhängige Besetzung des HS-Zustandes von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$ (11) zwischen 10 K und 298 K, beobachtet durch IR-Spektroskopie (Kühlvorgang \diamond ; Heizvorgang \blacktriangle), anhand des temperaturabhängigen Verlaufs der $\nu(\text{NCSe})$ -Bande bei $\tilde{\nu} = 2060 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu} = 2103 \text{ cm}^{-1}$, sowie denen aus der Mößbauerspektroskopie (\blacktriangle).	54
Abbildung 19: Ausschnitt aus den IR-Spektren der $[\text{Fe}(2,3\text{-BrL}^5)\text{A}]$ -Verbindungen der temperaturinduzierten Spinzustandsänderung. ^[51]	55
Abbildung 20: Ausschnitt der temperaturabhängigen IR-Spektren von den Verbindungen 8 (schwarz), 10 (298 K in grün, 10 K in dunkel gelb), 11 (298 K in pink, 10 K in lila) zum Vergleich der temperaturinduzierten Spinzustandsänderung.	56
Abbildung 21: Ausschnitt der IR Spektren der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-}\chi\text{L}^5)\text{A}]$ und $[\text{Fe}(2,2,2\text{-}\chi\text{L}^6)]$ im aromatischen Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 1700 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ sowie im Bereich der Substitutionsmuster bei von $\tilde{\nu} = 900 - 550 \text{ cm}^{-1}$	57
Abbildung 22: Auszug der IR Spektren der dendritischen Komplexverbindungen über den Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 2150 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ sowie von $\tilde{\nu} = 1700 - 600 \text{ cm}^{-1}$	58
Abbildung 23: Auszug der IR Spektren der polymeren Fe-Komplexverbindungen über den Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 2150 - 1950 \text{ cm}^{-1}$ sowie von $\tilde{\nu} = 1700 - 600 \text{ cm}^{-1}$	59
Abbildung 24: Ausschnitt über die $\nu(\text{CN})$ -Banden bzw. $\nu(\text{NCSe})$ -Banden aus den IR-Spektren von 31 und 32 bei 10 K und 298 K im Wellenzahlbereich von $\tilde{\nu} = 2150 - 1925 \text{ cm}^{-1}$	59
Abbildung 25: Mößbauerspektren von 11 bei $T = 77 \text{ K}$, links, und $T = 296 \text{ K}$, rechts. Das Dublett, welches dem HS-Zustand zugeordnet wird, ist rot markiert, dasjenige des LS-Zustandes blau und die Summe beider Funktionen grau.	62
Abbildung 26: Mößbauerspektren der dendritischen Verbindung 26 bei unterschiedlichen Temperaturen, links bei Raumtemperatur, rechts bei $T = 77 \text{ K}$	64
Abbildung 27: Mögliche Struktur von 25 , wobei lediglich ein Dendron zur besseren Übersicht im Kugel-Stab-Design dargestellt ist. Farbcode: H = weiß, C = grau, O = rot, N = blau, S = gelb, Fe = orange, Br = braun.	65
Abbildung 28: Mößbauerspektren von $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{Cl}]$ vor dem Zerstoßen (links oben), unmittelbar nach dem Zerstoßen (links unten), 36 Tage nach dem Zerstoßen (rechts unten) und von einem zweiten Ansatz ohne diesen für die Messung zu zerreiben (rechts oben). Dabei sind jeweils das dem LS-Zustand zugeordnete Dublett B in blau und das dem HS-Zustand zugeordnete Dublett A in rot dargestellt.	65
Abbildung 29: Mößbauerspektren der Verbindungen 30 , links, und 32 , rechts; in rot das Dublett, welches dem HS-Zustand zugeordnet wird und in blau das des LS-Zustands.	66
Abbildung 30: Mößbauerspektren der Verbindung 31 , links vor dem Zerstoßen, rechts danach; in rot das Dublett des HS-Zustandes und in blau das des LS-Zustands.	66
Abbildung 31: Mögliche Iminkondensationsprodukte $\text{H}_4\text{-K1.2}$ (oben rechts) und $\text{H}_2\text{-K2.3}$ (unten).	69

- Abbildung 32: Photographische Dokumentation der Bodenproben, links Bodenprobe **M_A**, rechts oben Bodenprobe **M_B**, mitte unten Bodenprobe **M_C**, jeweils mit eingezeichnetem Maßstab von 1 cm, und unten links exemplarisch das ferromagnetische Verhalten der Probe **M_D**.74
- Abbildung 33: Magnetische Hyperfeinwechselwirkung aufgrund des Kern-Zeeman-Effekts und das daraus resultierende Mößbauerspektrum von α -Eisen angelehnt an Literatur^[48]75
- Abbildung 34: Mößbauerspektren der 14,4 keV-Linie der Proben **M_A**, links, und **M_B**, rechts.....75
- Abbildung 35: Mößbauerspektren der 6,4 keV-Linie der Proben **M_A**, links, und **M_B**, rechts.....76

7.2.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung $[\text{Fe}(2,2\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	14
Tabelle 2: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung $[\text{Fe}(2,2\text{-Br}^5)\text{Cl}]$	15
Tabelle 3: Ansatzberechnungen für die Substitutionsreaktionen des Monodentaten Chlorid der Verbindungen $[\text{Fe}(2,2\text{-L}^5)\text{A}]$ durch Pseudohalogenide.....	16
Tabelle 4: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$	18
Tabelle 5: Ansatzberechnung für die Synthese der Verbindung $[\text{Fe}(3,3\text{-Br}^5)\text{Cl}]$	19
Tabelle 6: Ansatzberechnungen für die Substitutionsreaktionen des Monodentaten Chlorid der Verbindungen $[\text{Fe}(3,3\text{-L}^5)\text{A}]$ durch Pseudohalogenide.....	20
Tabelle 7: Ansatzberechnungen für die Substitutionsreaktionen des Monodentaten Chlorid der Verbindungen $[\text{Fe}(\text{BrDendr})\text{A}]$ durch Pseudohalogenide.....	27
Tabelle 8: Ansatzberechnung der Pseudohalogenide zum Umsatz zu den polymeren Koordinationsverbindungen $[\text{Fe}(\text{Poly})\text{A}]$	30
Tabelle 9: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen (1 – 32) neben weiteren ähnlichen zur Diskussion verwendeten Verbindungen (I - XI) und ihre Abkürzungen.....	33
Tabelle 10: Zellparameter der Verbindungen 20, 17, 8, VI , die aus den Daten der Röntgendiffraktometrie an Einkristallen bestimmt wurden.....	35
Tabelle 11: Zellparameter der Verbindungen 10, 11, 5, 15 , die aus den Daten der Röntgendiffraktometrie an Einkristallen bestimmt wurden.....	36
Tabelle 12: Übersicht ausgewählter Bindungslängen der Donoratome in der Ligandensphäre zum Koordinationszentrum von sowohl im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen als auch im Vergleich dazu die diskutierten Verbindungen von Krüger und Masárová.....	37
Tabelle 13: π - π -Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen der Verbindungen 17, 8, 10, 11, 5, 15 sowie ein Auszug ähnlicher bereits bekannter Verbindungen. ^[15-17]	38
Tabelle 14: Zellparameter der Verbindungen 1, 13, 18 , die anhand der Pulverdiffraktogramme bestimmt werden konnten.....	47
Tabelle 15: Ermittelte Parameter der Mößbauerspektroskopie der monomeren Komplexe.	61
Tabelle 16: Ergebnisse der Mößbauerspektroskopie der polynuklearen Verbindungen.	63

Tabelle 17: Gegenüberstellung der entsprechenden Temperatur-Gewichtsverlust-Stufen im Thermogramm der TG-DTA-Messungen von Verbindung **7**, **10**, **11** und **27**..... 68

Tabelle 18: Ergebnisse der Strukturaufklärung für **27** aus den Experimenten mechanischer Behandlung sowie den Analysen vorher und hinterher..... 70

Tabelle 19: Parameter der Mößbauerspektren der einzelnen Bodenproben **M_A**, **M_B**, **M_C**, **M_D** mit einer Zuordnung zum jeweiligen Mineral..... 76

Tabelle 20: Übersicht über die Abkürzungen in dieser Dissertationsschrift, LH-Abkürzungen (*working files*) sowie die Kurzschreibweise und eine Allgemeine Formel..... 84

Tabelle 21: Aus den temperaturabhängigen Messungen der Mößbauerspektroskopie mit dem Programm RECOIL 1.05^[61] gewonnene Daten für Θ_D , f und δ_{SOD} 122

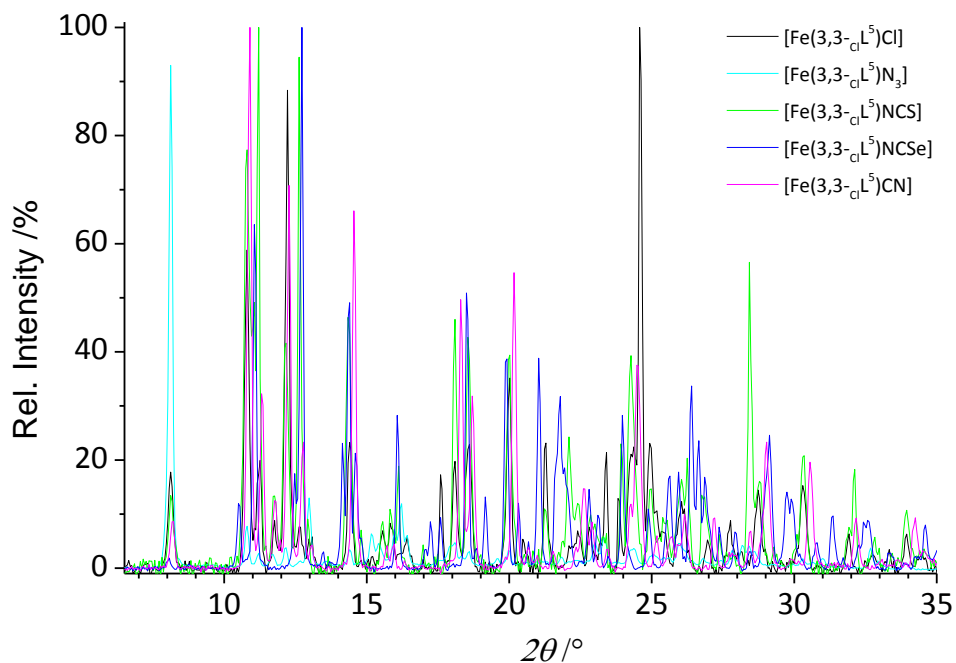
7.2.4. Formelzeichen- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
$\sphericalangle(ABC)$	Winkel der von den Punkten (Elementen) A über B nach C aufgespannt wird
A	Flächenanteil eines Multipletts im Mößbauerspektrum
a	Kristallographische Breite der Elementarzelle
A_1	Untere Grenze der Logistik-Funktion (12)
A_2	Obere Grenze der Logistik-Funktion (12)
A^-	(Pseudo-)halogenide
$\ddot{A}q$	Äquivalente
b	Kristallographische Tiefe der Elementarzelle
B	Magnetische Flussdichte
c	Kristallographische Höhe der Elementarzelle
c	Lichtgeschwindigkeit
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
E	Energie
EFG	Elektrischer Feldgradient
f	Mößbauer-Lamb-Faktor
F	Strukturfaktor, Index o für beobachtet, Index c für berechnet
G^n	n te-Generation der Dendrimere, mit $n = 0, 1, 2, \dots$
H	Magnetische Feldstärke
h	Planck'sches Wirkungsquantum
\hbar	Reduziertes Planck'sches Wirkungsquantum = $h \cdot (2 \cdot \pi)^{-1}$
HS	<i>high-spin</i>
I	Intensität
I	Kernspin
IR	Infrarot
IRS	Institut für Strahlenschutz und Radioökologie der Leibniz Universität Hannover
k_B	Boltzmann Konstante

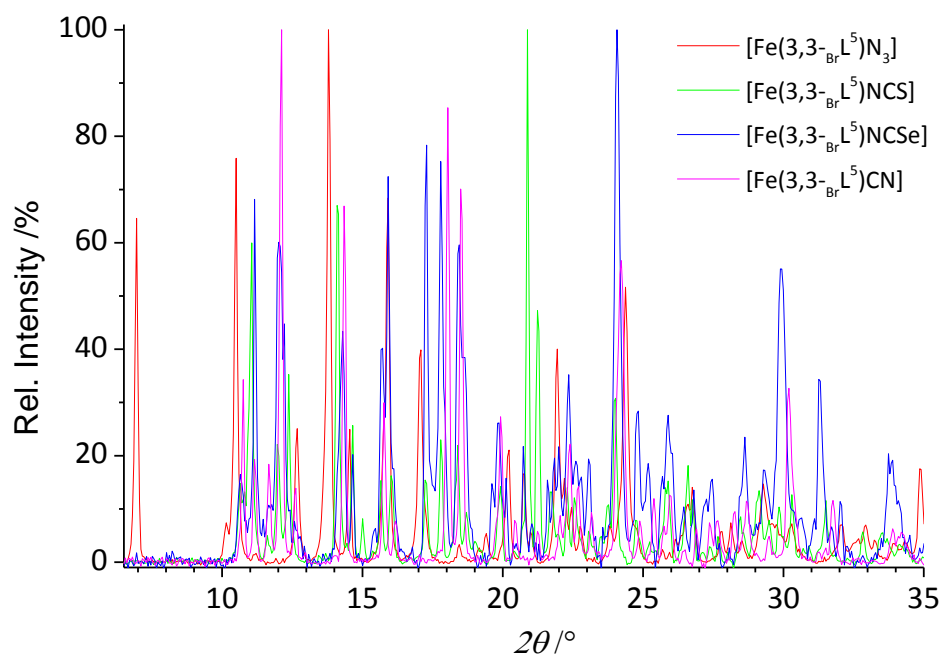
l	Nebenquantenzahl
L^5	Pentadentatligand
L^6	Hexadentatligand
LM	Lösungsmittel
LS	<i>low-spin</i>
m	Ggf. größere Anzahl CH_2 -Gruppen im Pentadentatliganden (in den Valenzstrichformeln auf der rechten Seite des Amins)
m	Masse
M	Molare Masse
m_l	magnetische Kernspinqantenzahl
n	Ggf. kleinere Anzahl CH_2 -Gruppen im Pentadentatliganden (in den Valenzstrichformeln auf der linken Seite des Amins)
N	Anzahl der Neutronen im Atomkern
p	Impuls
P	Spinpaarungsenergie
r	Atomradius (ein Element im Index) bzw. Abstand der indexierten Atomkerne (zwei Elemente im Index)
R	R-Wert
$R1$	Abstand zweier Ebenen kleinster Fehlerquadrate der Aromatischen Ringe
$R2$	Verschiebung der Ringmittelpunkte innerhalb der Ebenen zueinander
r_{vdw}	van-der-Waals-Abstand
Sal	Salicyl
SCO	<i>Spin-Crossover</i>
t	Zeit
T	Temperatur
$T_{1/2}$	Temperatur bei der die Hälfte der Moleküle den Spinzustand gewechselt hat
T_{RT}	Raumtemperatur, $T_{\text{RT}} = 293 \text{ K}$
UV	Ultraviolett
U_{EQ}	äquivalent-isotroper Temperaturfaktor
U_{ISO}	isotroper Temperaturfaktor
v	Geschwindigkeit
V	Volumen (der Elementarzelle)
v	(Doppler-)Geschwindigkeit
X	Halogene; Ausnahme: in NCX ein Chalkogen
x^2	mittlere Auslenkungsquadrat
Z	Anzahl der Protonen im Atomkern
Z	Anzahl Formeleinheiten in der Elementarzelle
α	Kristallographischer Winkel der von den Achsen der Elementarzelle b und c aufgespannt wird
$\beta()$	<i>in-plane</i> Deformationsschwingung
β	Kristallographischer Winkel der von den Achsen der Elementarzelle a und c aufgespannt wird
Γ	Halbe Halbwertsbreite
γ	Kristallographischer Winkel der von den Achsen der Elementarzelle a und b

	aufgespannt wird
$\nu()$	<i>out-of-plane</i> Schwingung
$\delta()$	Deformationsschwingung
ΔE_Q	Quadrupolaufspaltung
δ_{IS}	Isomerieverschiebung
Δ_o	Ligandenfeldaufspaltung im oktaedrischen Ligandenfeld
θ	aromatische Ringschwingung, sogenannte <i>breathing</i> Schwingung
Θ	Einfallswinkel in der Röntgendiffraktometrie
Θ_D	Debye-Temperatur
λ	Wellenlängen
μ	Magnetische Permeabilität
μ_B	Bohr'sches Magneton
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\nu()$	Valenzschwingung
Σ_O	Summe der Abweichungen der zwölf <i>cis</i> -Bindungswinkel in der Koordinationssphäre von 90 °
Σ_{sp^2}	Summe der Abweichungen der drei <i>cis</i> -Bindungswinkel am Amin-Stickstoff von 120 °
τ	mittlere Lebensdauer eines angeregten Zustandes
$\tau()$	Torsionsschwingung
φ	intramolekularer Winkel zwischen den Ebenen kleinster Fehlerquadrate der Aromatischen Ringe
ϕ	Winkel innerhalb des Monodentaten (ein Pseudohalogenid)
χ_m	Magnetische Suszeptibilität
ω_D	Debye-Grenzfrequenz

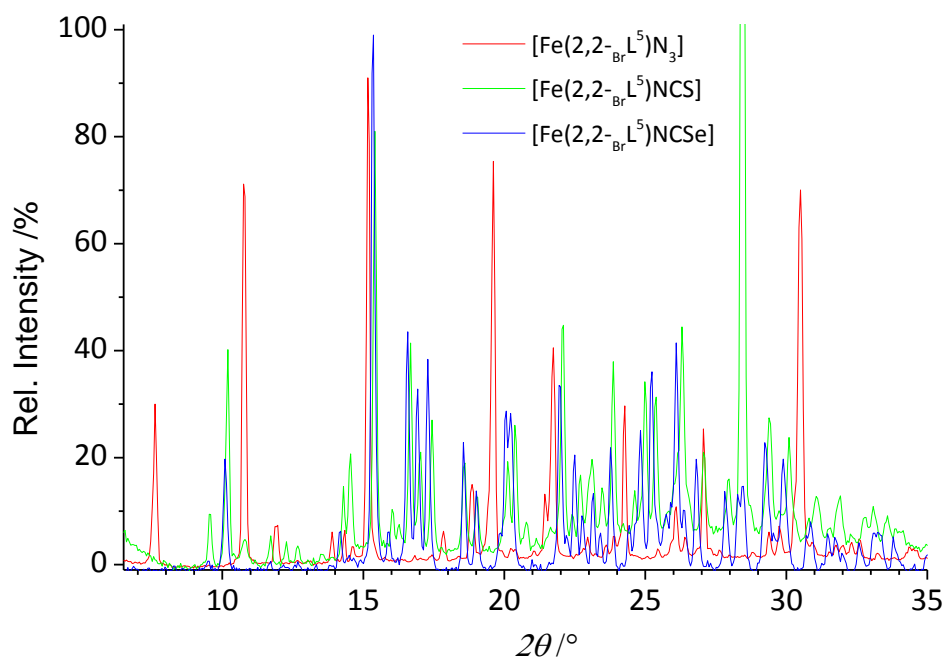
7.3. Zusätzliche Spektren und Analysenergebnisse



Pulverdiffraktogramme von 6,5 ° 2θ bis 35 ° 2θ der Verbindungen **1** (schwarz), **2** (türkis), **4** (grün), **5** (blau) und **6** (pink) mit normierten Intensitäten.



Pulverdiffraktogramme von 6,5 ° 2θ bis 35 ° 2θ der Verbindungen von **8** (rot), **10** (grün), **11** (blau) und **12** (pink) mit normierten Intensitäten.



Pulverdiffraktogramme von $6,5^\circ 2\theta$ bis $35^\circ 2\theta$ der Verbindungen **17** (rot), **18** (grün) und **19** (blau) mit normierten Intensitäten.

7.3.1. [Fe(3,3-clL⁵)Cl] (1)

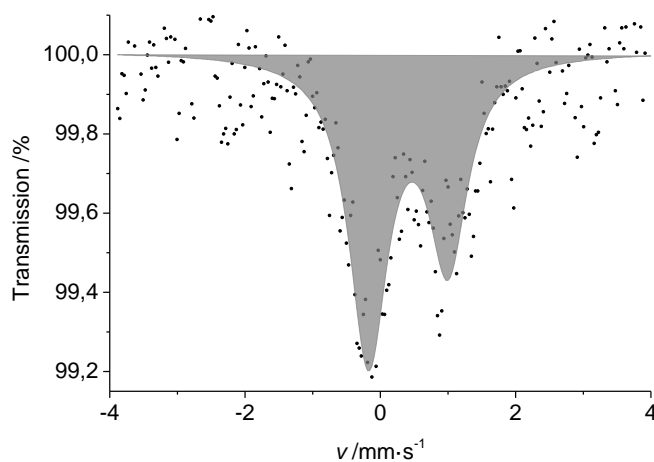
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **1** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 5
 reduced $\chi^2 = 0.462745$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 325453(90) counts



Site Parameters

δ_{IS}	ΔE_Q	A	Flächenanteil	Γ_+	A-/A+	Γ_-/Γ_+
/mm·s ⁻¹	/mm·s ⁻¹	/counts·mm·s ⁻¹	/%	/mm·s ⁻¹		
0,413(52)	1,176(91)	4590(480)	100	0,35*	1,48(34)	1*

7.3.2. [Fe(3,3-cl⁵)N₃] (2)

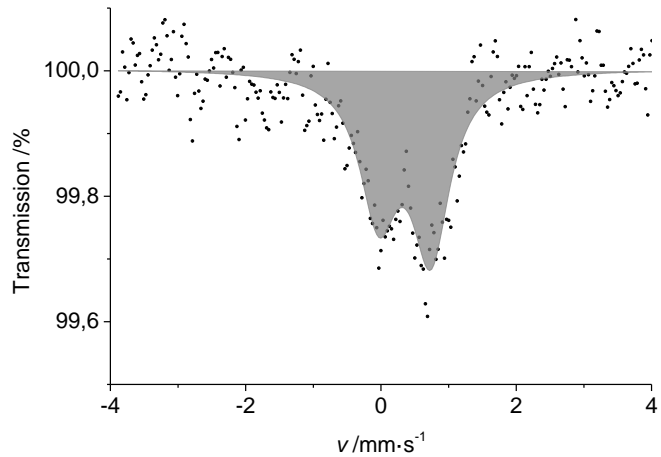
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **2** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.442165$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 2727210(290) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A-/A+	Γ_-/Γ_+
0.351(51)	0.771(75)	14800(1800)	100	0.342(66)	0.78(19)	1*

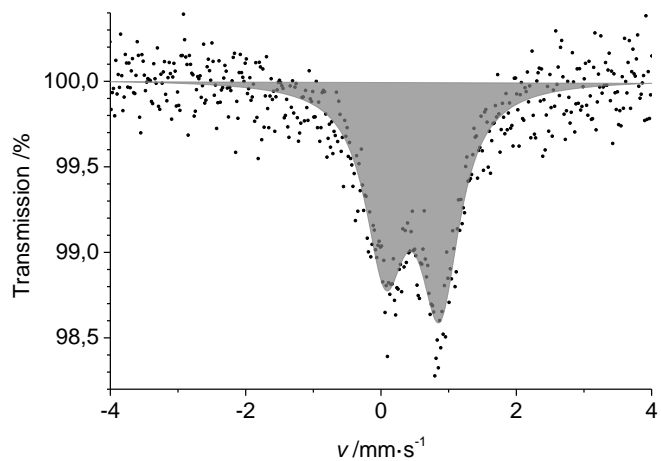
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **2** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 1.05129$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 491079(84) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A-/A+	Γ_-/Γ_+
0.466(21)	0.804(30)	12620(590)	100	0.360(26)	0.818(78)	1*

7.3.3. [Fe(3,3-cl⁵)NCO] (3)

Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **3** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

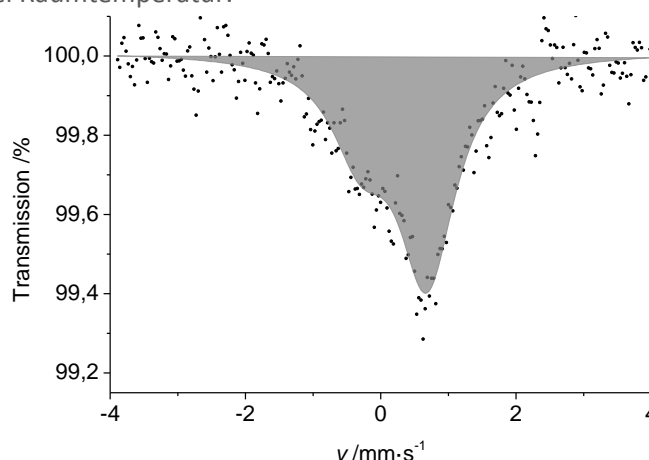
no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.430793$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1399510(250) counts

Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.191(85)	0.98(13)	17800(2000)	100	0.517(83)	0.39(12)	1*



7.3.4. [Fe(3,3-cl⁵)NCS] (4)

Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **4** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

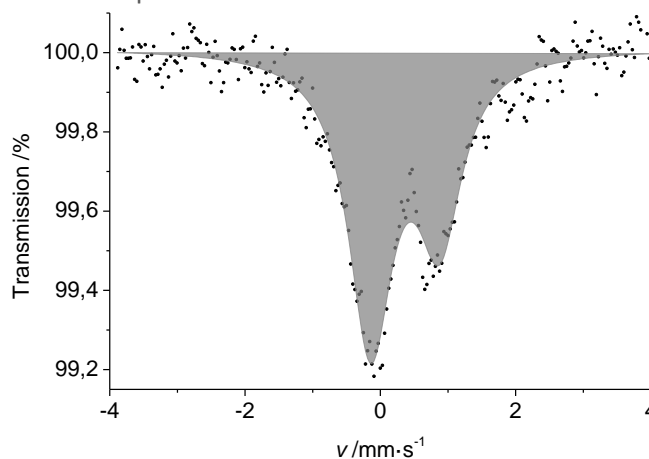
no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.443626$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 2031970(270) counts

Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.366(27)	1.021(44)	30300(1800)	100	0.399(34)	1.64(18)	1*



Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **4** bei $T = 77$ K.

Site Parameters

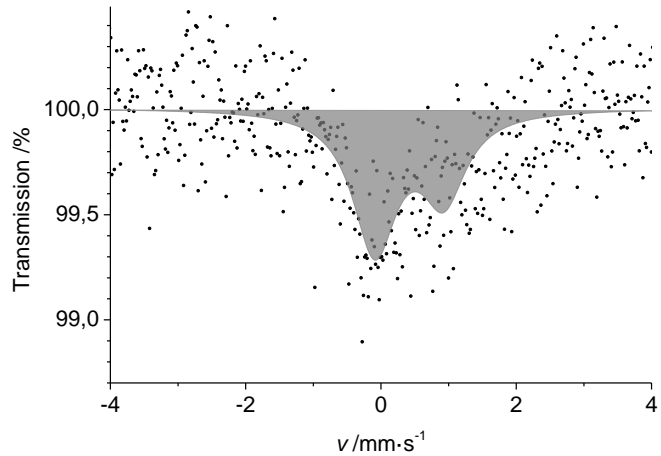
δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.512(55)	1.222(97)	3630(330)	100	0.399417*	1.6371*	1*

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 4
 reduced $\chi^2 = 1.09263$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 255372(55) counts



7.3.5. [Fe(3,3-cl⁵)NCSe] (5)

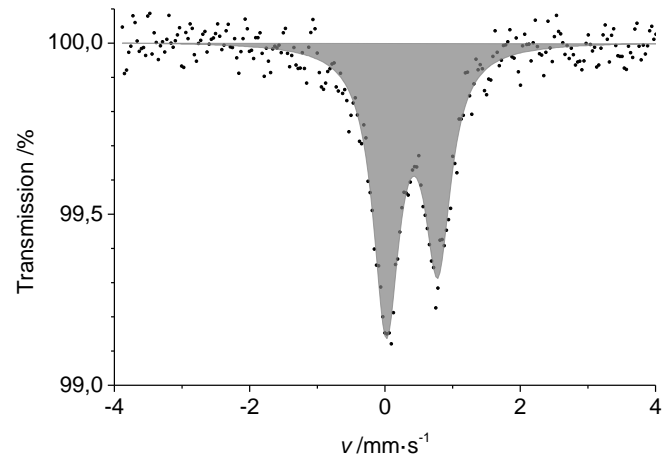
Mössbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von 5 bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.348033$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

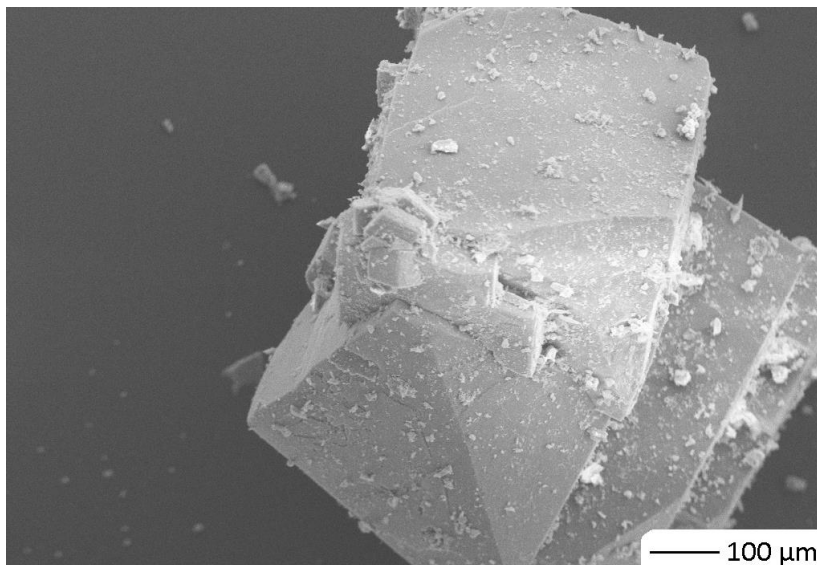
Global Parameters

Background = 1790280(210) counts



Site Parameters

δ_{is} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.401(16)	0.763(28)	19000(1100)	100	0.236(20)	1.31(14)	1*



SEM-Aufnahme von [Fe(3,3-cl⁵)NCSe] (5) mit angegebenem Maßstab

7.3.6. [Fe(3,3- Cl^5)CN] (6)

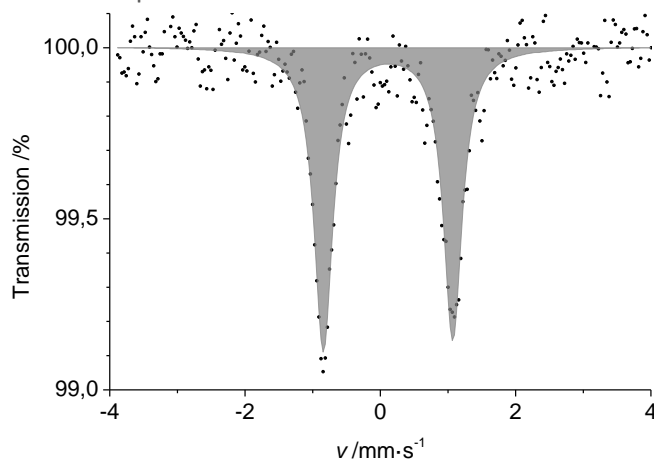
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **6** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.433264$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1034920(160) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.115(13)	1.913(26)	9500(900)	100	0.168(20)	1.04(11)	1*

7.3.7. [Fe(3,3- Br^5)Cl] (7)

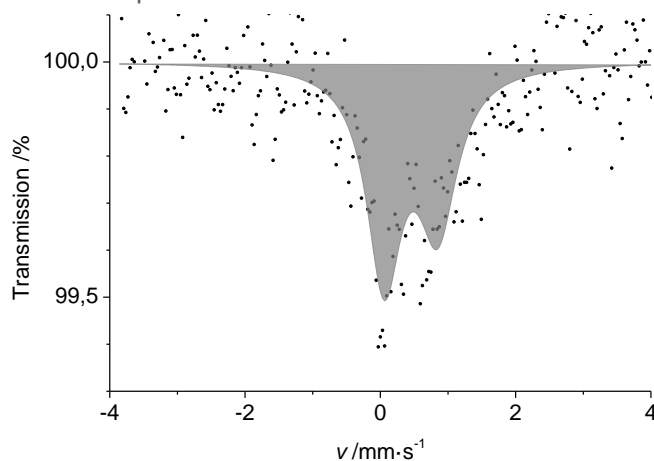
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **7** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.506201$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1053480(190) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.448(70)	0.85(10)	8600(1300)		0.390(89)	1.40(42)	1*

7.3.8. [Fe(3,3-BrL⁵)N₃] (8)

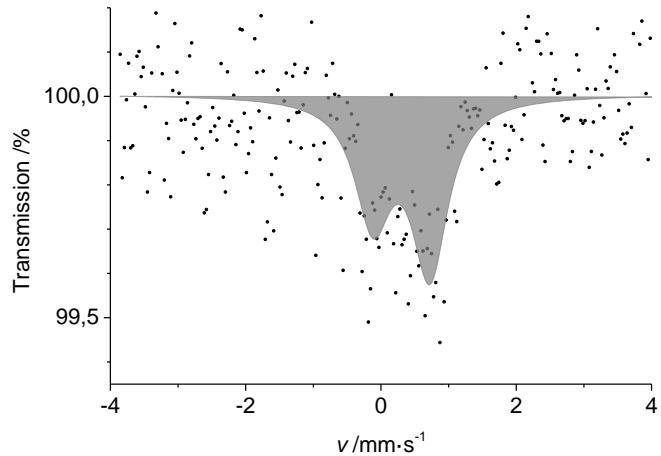
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **8** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.440178$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 285993(92) counts


Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.30(11)	0.84(18)	1970(580)	100	0.33(14)	0.70(38)	1*

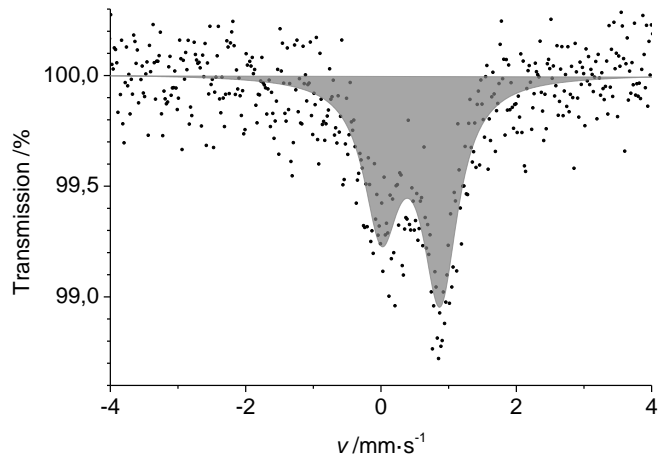
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **8** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

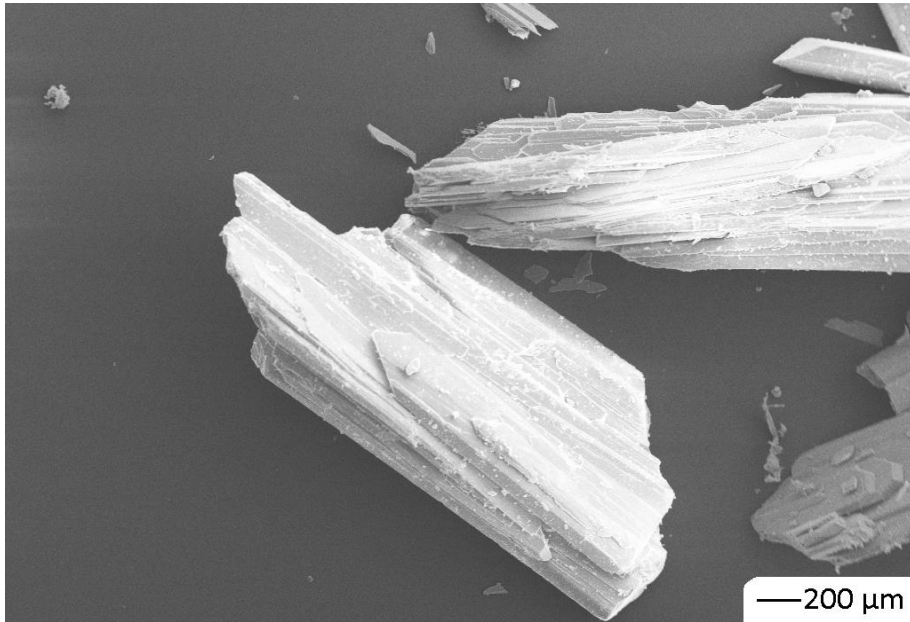
no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 1.09732$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

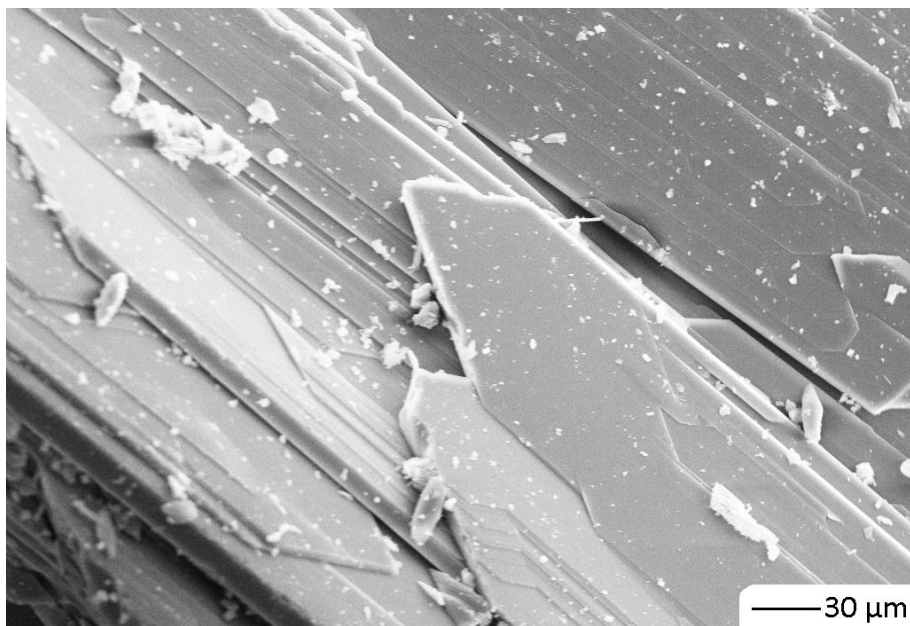
Background = 469982(79) counts


Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.440(26)	0.867(42)	7670(520)	100	0.316(32)	0.681(88)	1*



SEM-Aufnahme von [Fe(3,3-BrL⁵)N₃] (8) mit angegebenem Maßstab.



SEM-Aufnahme von [Fe(3,3-BrL⁵)N₃] (8) mit angegebenem Maßstab.

7.3.9. [Fe(3,3-Br₂L⁵)NCS] (10)

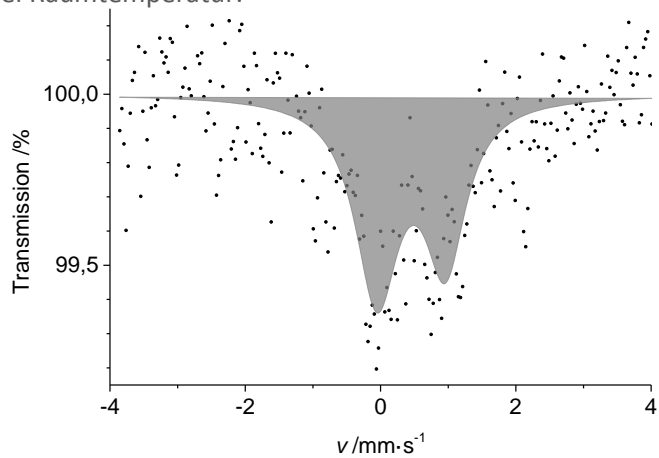
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **10** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.528499$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 268886(100) counts

Site Parameters

δ_{is} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.454(87)	1.03(13)	3630(710)	100	0.42(12)	1.24(41)	1*

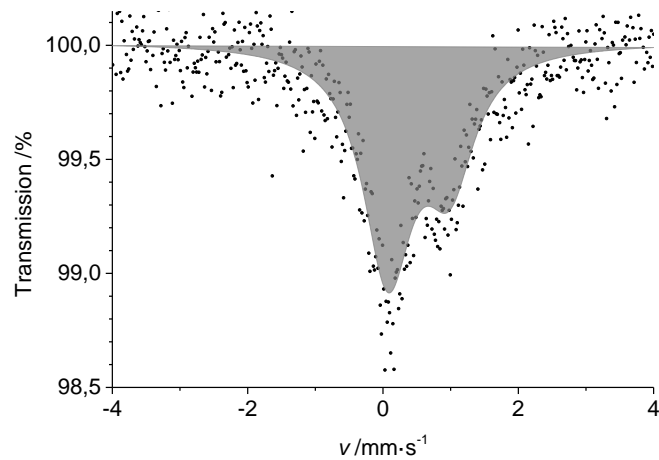
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **10** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

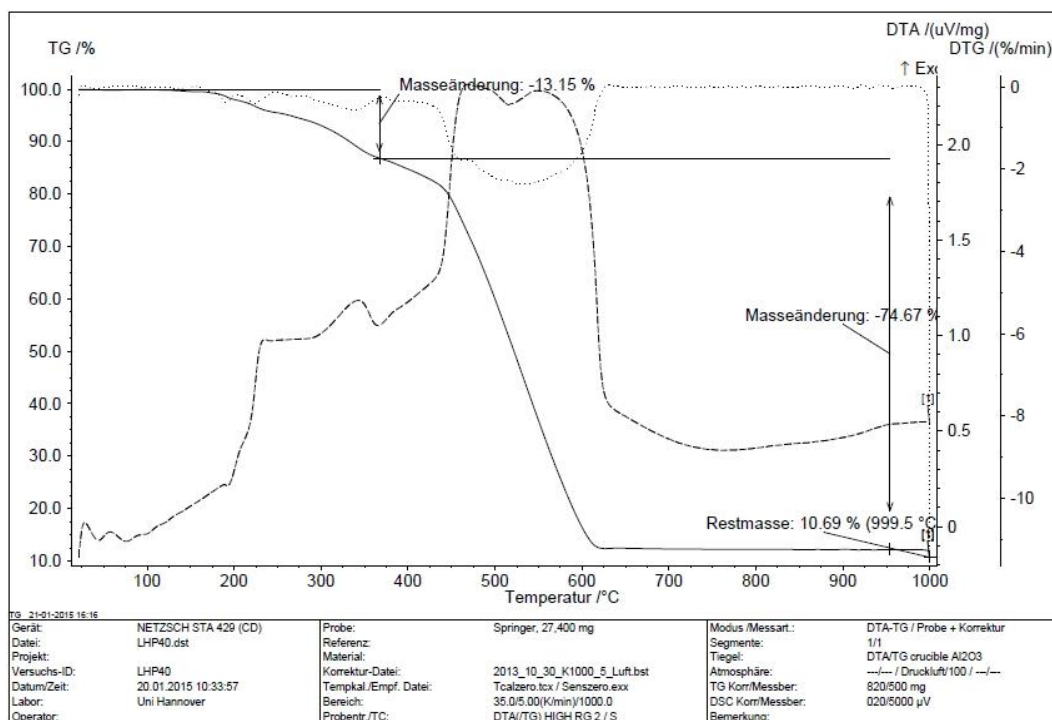
no. of data points: 509
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 1.21645$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 617990(100) counts

Site Parameters

δ_{is} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.530(35)	0.915(50)	13380(800)	100	0.447(40)	1.81(25)	1*

Thermogramm mit Differenz-Thermoanalyse von **10** im Bereich von $T = 23$ °C bis $T = 1000$ °C.

7.3.10. [Fe(3,3- Br^{L^5})NCSe] (**11**)

Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion
des Mößbauerspektrums (Abbildung 25)
von **11** bei Raumtemperatur:

Fit Summary

no. of data points: 256
no. of doublets in model: 1
no. of parameters in model: 7
no. of refined parameters: 5
reduced $\chi^2 = 0.632701$
uncertainties calculated using the
covariance matrix

Global Parameters

Background = 287396(99) counts

Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion
des Mößbauerspektrums (Abbildung 25)
von **11** bei $T = 77$ K:

Fit Summary

no. of data points: 512
no. of doublets in model: 2
no. of parameters in model: 13
no. of refined parameters: 9
reduced $\chi^2 = 0.907501$
uncertainties calculated using the
covariance matrix

Global Parameters

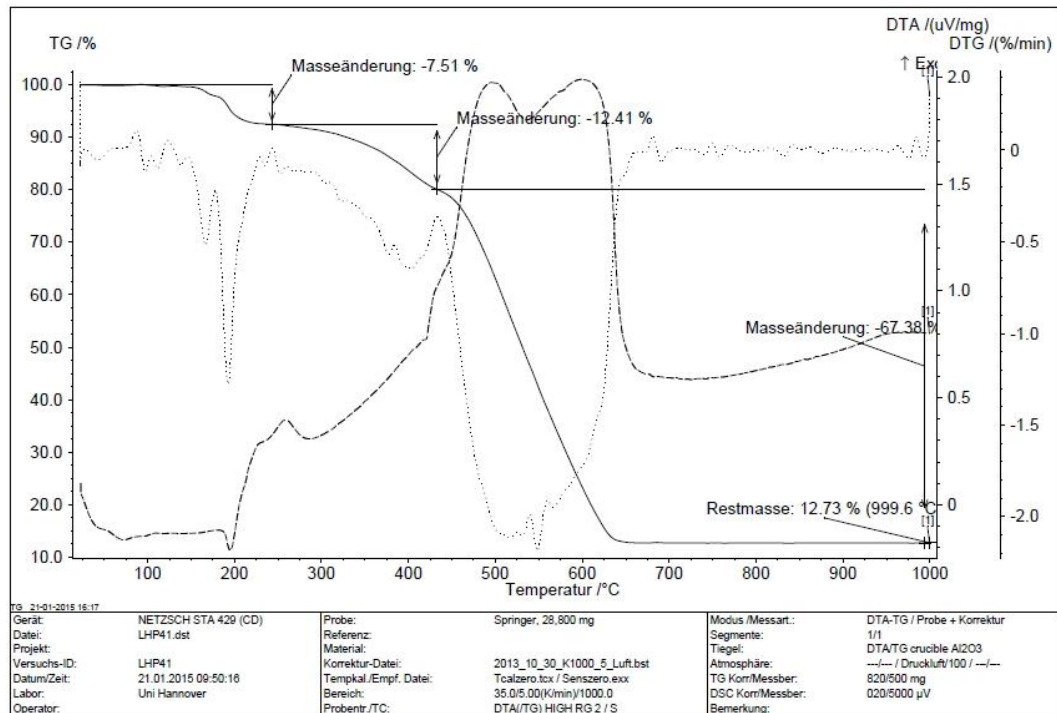
Background = 601340(120) counts

Site Parameters @ RT

δ_{IS}	ΔE_{Q}	A	Flächenanteil	Γ_+	A/A_+	$\Gamma./\Gamma_+$
/mm·s ⁻¹	/mm·s ⁻¹	/counts·mm·s ⁻¹	/%	/mm·s ⁻¹		
0.362(87)	1.1924*	2770(660)	100	0.38(12)	1.35(50)	1*

Site Parameters @ 77 K

δ_{IS}	ΔE_{Q}	A	Flächenanteil	Γ_+	A/A_+	$\Gamma./\Gamma_+$
/mm·s ⁻¹	/mm·s ⁻¹	/counts·mm·s ⁻¹	/%	/mm·s ⁻¹		
0.45(11)	3.22(23)	2120(730)	11,1(38)	0.35*	1*	1*
0.566(40)	1.276(75)	17100(1200)	88,9(63)	0.516(46)	2.45(29)	1*



Thermogramm mit Differenz-Thermoanalyse von **11** im Bereich von $T = 23\text{ °C}$ bis $T = 1000\text{ °C}$.

7.3.11. $[\text{Fe}(\mathbf{3},\mathbf{3}\text{-Br}^{\mathbf{L}^{\mathbf{5}}}\text{CN})]$ (**12**)

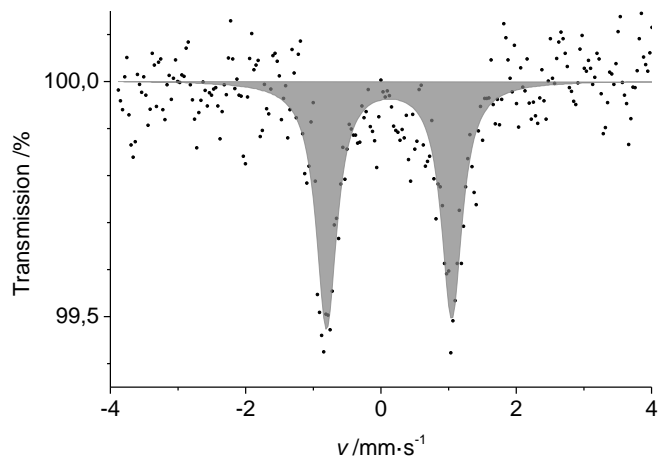
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **12** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.592605$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1226300(180) counts



Site Parameters

δ_{is} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.122(21)	1.852(42)	7400(1000)	100	0.186(33)	1.04(17)	1*

7.3.12. [Fe(2,2-clL⁵)Cl] (**13**)

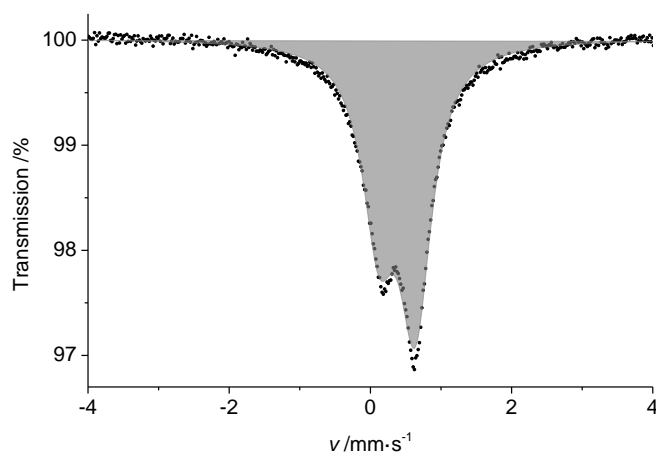
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **13** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 2.86557$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

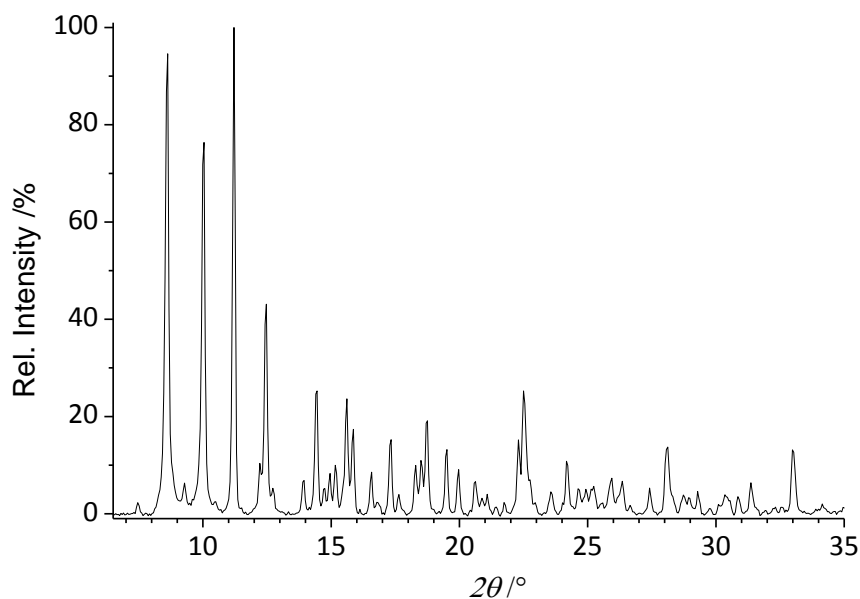
Global Parameters

Background = 11091910(370) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A_+/A_+	Γ_-/Γ_+
0.3771(25)	0.5165(32)	415800(2300)	100	0.2820(28)	0.657(11)	1*



Pulverdiffraktogramm von 6,5 ° 2θ bis 51 ° 2θ von **13**, mit normierten Intensitäten.

7.3.13. [Fe(2,2-cl⁵)NCS] (14)

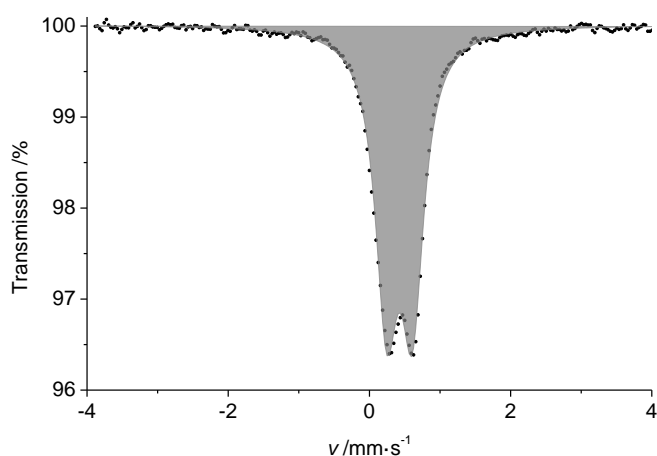
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **14** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 5
 reduced $\chi^2 = 1.73939$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 7014650(390) counts

Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.4267(18)	0.3662(29)	255600(1900)	100	0.1959(27)	1*	1*

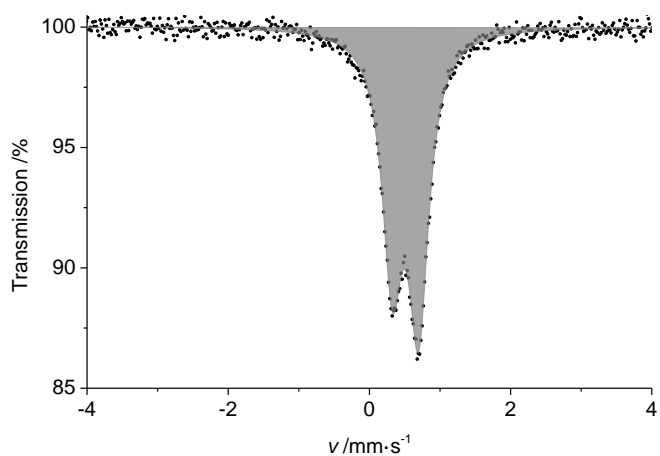
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **14** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.997055$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 368055(61) counts

Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.5329(18)	0.3698(25)	43380(290)	100	0.1770(21)	0.824(14)	1*

7.3.1. [Fe(2,2-clL⁵)NCSe] (15)

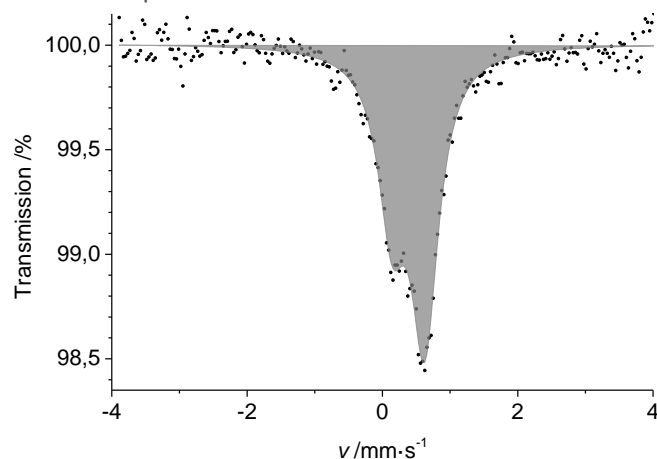
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von 15 bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.450246$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1500310(190) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.384(17)	0.482(23)	25200(1100)	100	0.250(18)	0.570(71)	1*

7.3.2. [Fe(2,2-BrL⁵)Cl] (16)

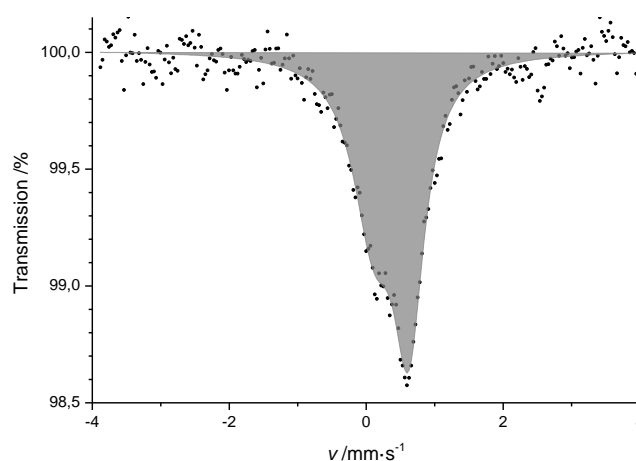
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von 16 bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.523182$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1362870(200) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.336(26)	0.534(34)	24100(1200)	100	0.306(26)	0.528(87)	1*

7.3.3. [Fe(2,2-BrL⁵)N3] (17)

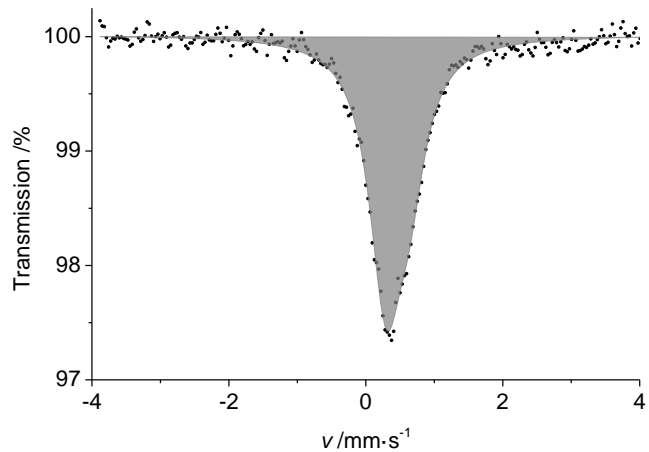
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **17** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.464923$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1154490(180) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.465(28)	0.342(32)	33600(1100)	100	0.297(20)	2.25(64)	1*

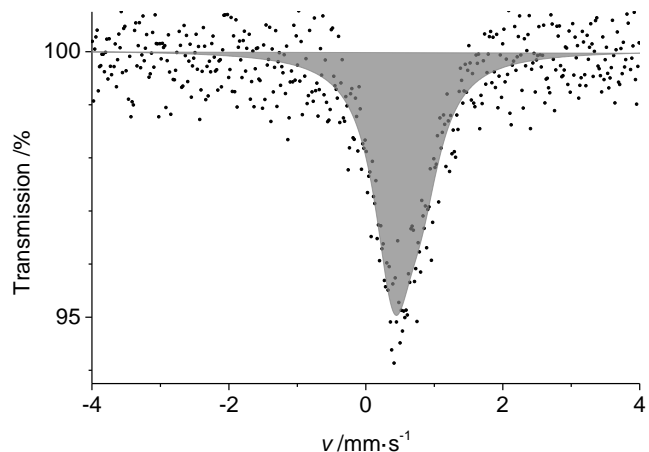
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **17** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 1.08572$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

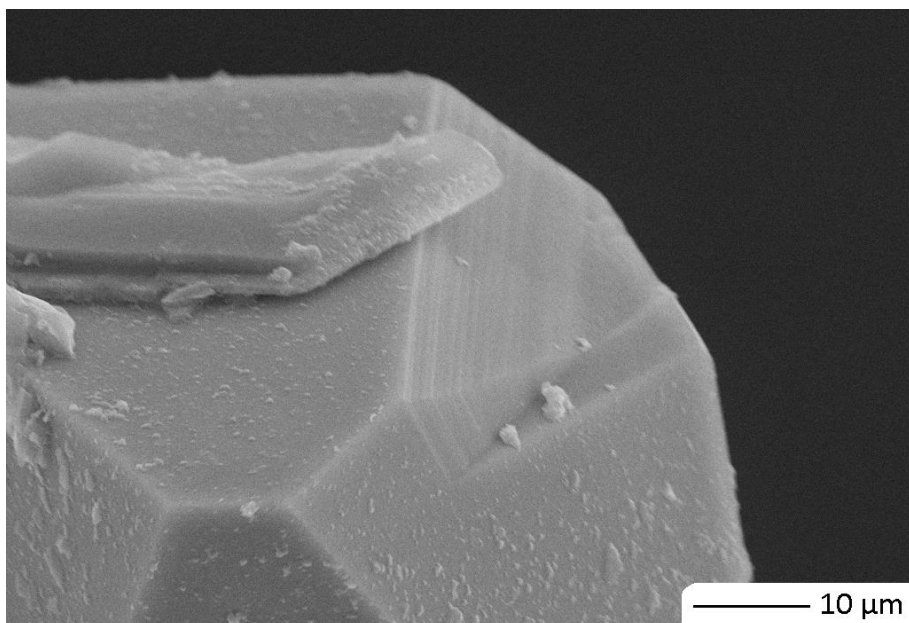
Global Parameters

Background = 35022(23) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.616(68)	0.404(81)	2280(160)	100	0.347(47)	2.4(15)	1*

SEM-Aufnahme von $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$ (**17**) mit angegebenem Maßstab.

7.3.4. $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$ (**18**)

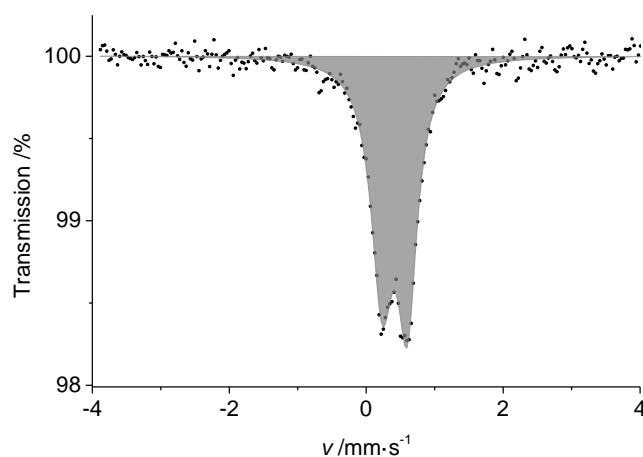
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **18** bei Raumtemperatur:

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.447106$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 2046300(210) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	$\Gamma./\Gamma_+$
0.4116(83)	0.368(11)	33900(1000)	100	0.1854(98)	0.904(70)	1*

Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	$\Gamma./\Gamma_+$
0.509(20)	0.375(26)	5140(310)	100	0.203(23)	0.83(15)	1*

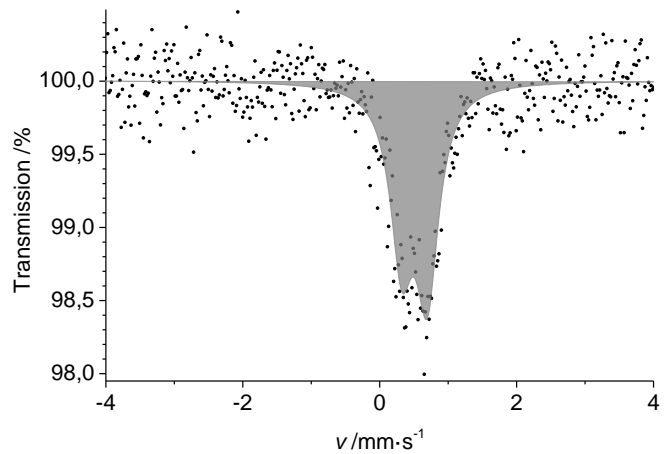
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **18** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 1.00722$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 322412(59) counts



7.3.5. [Fe(2,2-BrL⁵)NCSe] (19)

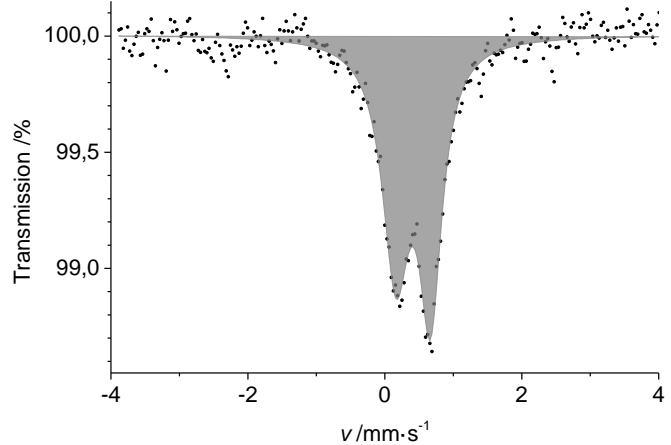
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **19** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 0.479713$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 1536000(190) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A/A_+	Γ_-/Γ_+
0.408(13)	0.508(19)	22520(980)	100	0.221(16)	0.855(82)	1*

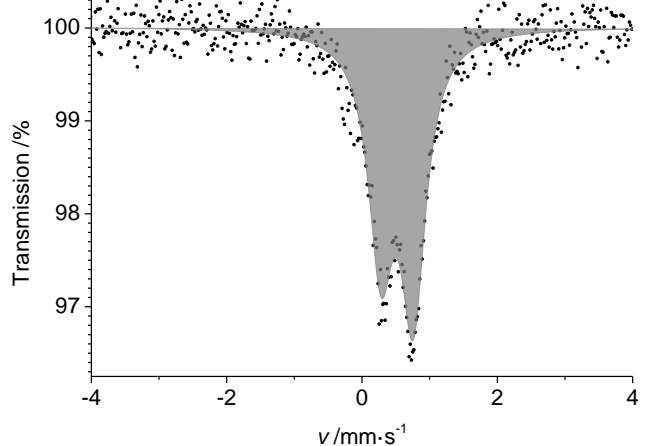
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **19** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 6
 reduced $\chi^2 = 1.01216$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 316560(59) counts



Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A_+/A_+	Γ_+/Γ_+
0.5191(90)	0.479(12)	11910(330)	100	0.225(11)	0.807(54)	1*

7.3.6. [Fe(2,2,2-clL⁶)] (20)

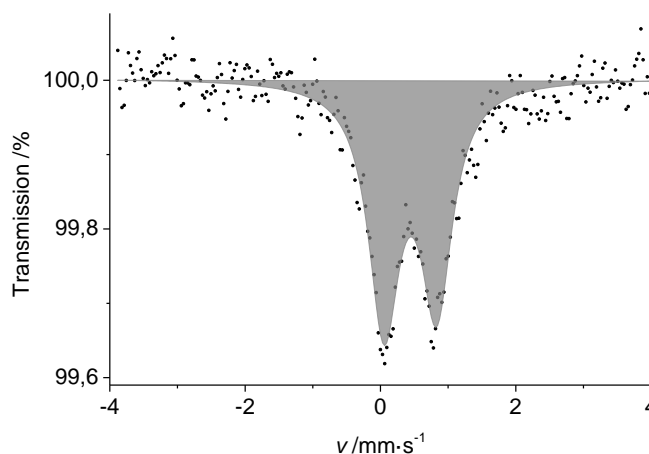
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **20** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 256
no. of doublets in model: 1
no. of parameters in model: 7
no. of refined parameters: 6
reduced $\chi^2 = 0.525278$
uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 9685840(510) counts

Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A_+/A_+	Γ_+/Γ_+
0.442(18)	0.778(29)	53200(3000)	100	0.281(24)	1.09(11)	1*

7.3.7. [Fe(2,2,2-BrL⁶)] (21)

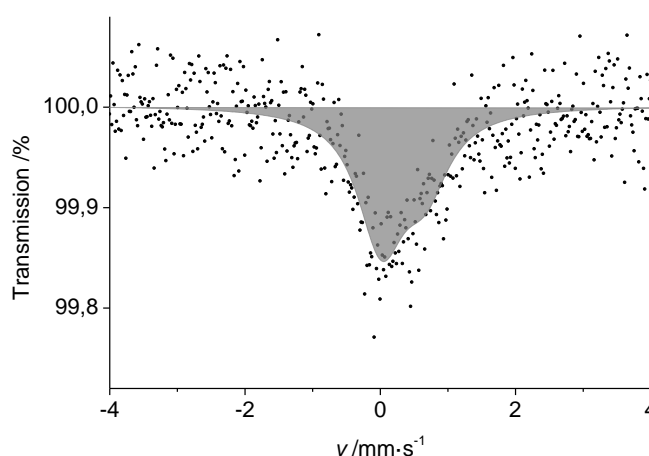
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **21** bei Raumtemperatur.

Fit Summary

no. of data points: 512
no. of doublets in model: 1
no. of parameters in model: 7
no. of refined parameters: 6
reduced $\chi^2 = 0.97219$
uncertainties calculated using the covariance matrix

Global Parameters

Background = 9663720(400) counts

Site Parameters

δ_{IS} /mm·s ⁻¹	ΔE_{Q} /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	A_+/A_+	Γ_+/Γ_+
0.342(91)	0.65(11)	26500(3100)	100	0.431(89)	1.96(94)	1*

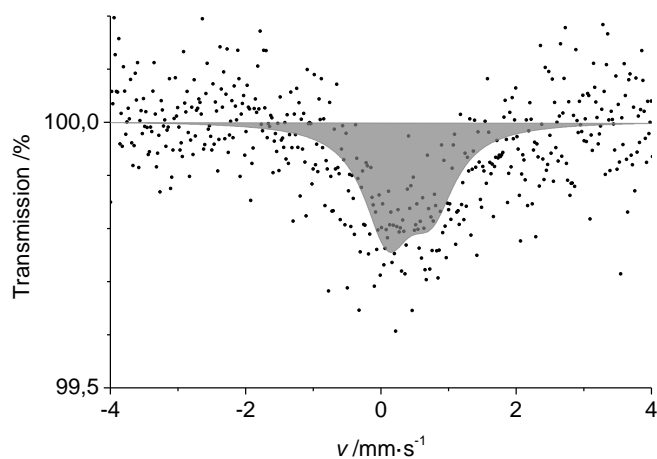
Mößbauerspektrum sowie die Parameter der Lorentz-Anpassungsfunktion des Spektrums von **21** bei $T = 77$ K.

Fit Summary

no. of data points: 512
 no. of doublets in model: 1
 no. of parameters in model: 7
 no. of refined parameters: 3
 reduced $\chi^2 = 0.91966$
 uncertainties calculated using the covariance matrix

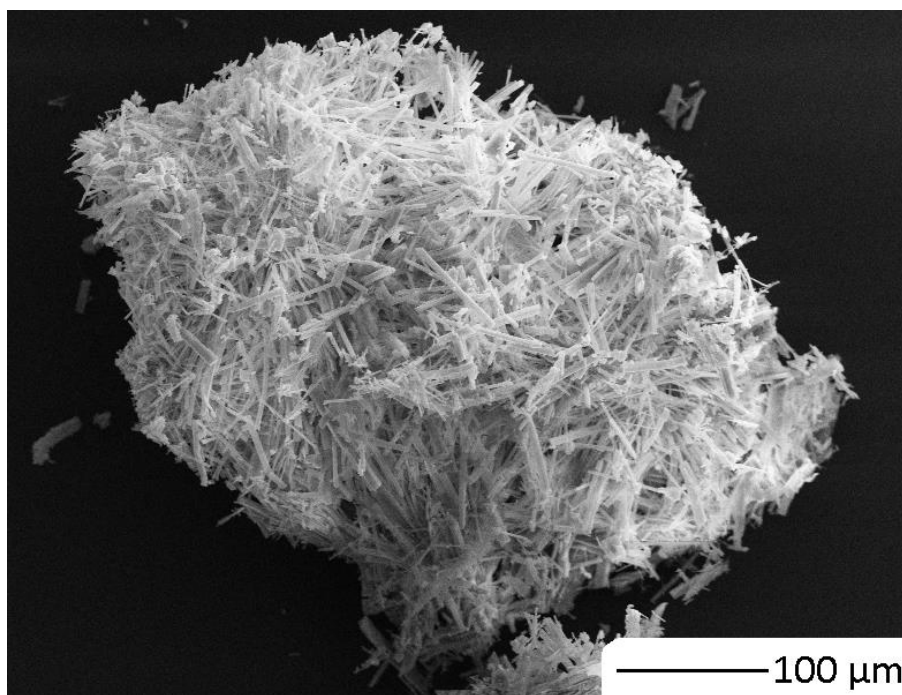
Global Parameters

Background = 1549060(130) counts

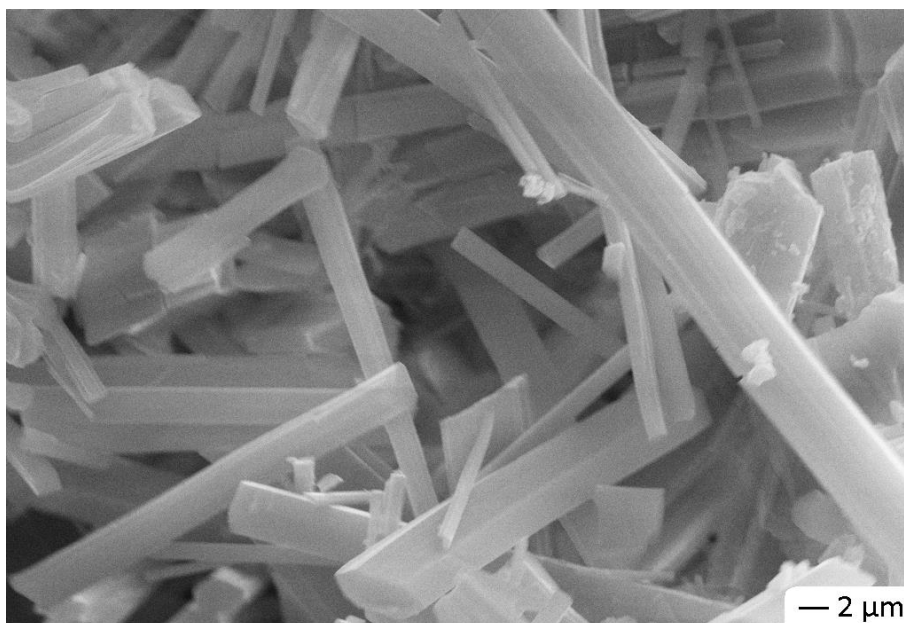


Site Parameters

δ_{is} /mm·s ⁻¹	ΔE_Q /mm·s ⁻¹	A /counts·mm·s ⁻¹	Flächenanteil /%	Γ_+ /mm·s ⁻¹	$A./A_+$	$\Gamma./\Gamma_+$
0.428(68)	0.65*	7200(710)	100	0.43*	1.42906*	1*

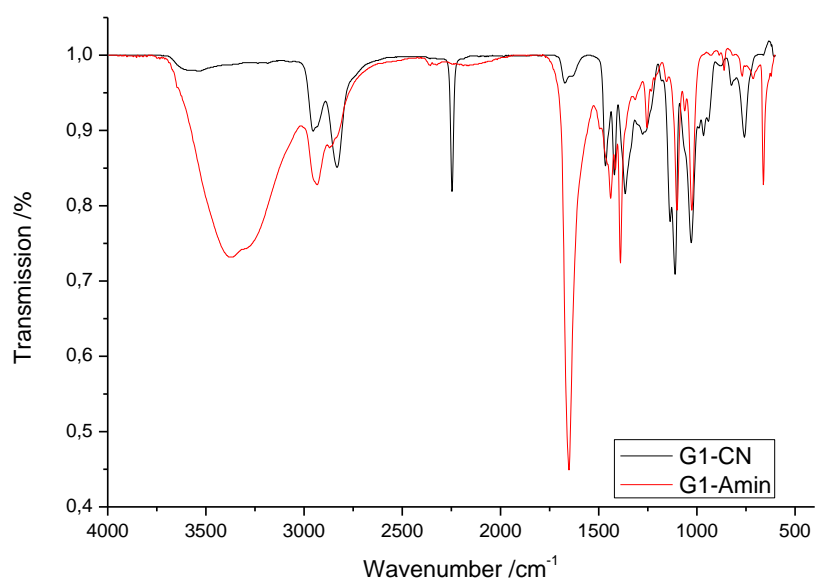


SEM-Aufnahme von $[\text{Fe}(2,2,2\text{-BrL}^6)]$ (**21**) mit angegebenem Maßstab. Es ist deutlich die feinkristalline Struktur zu erkennen.

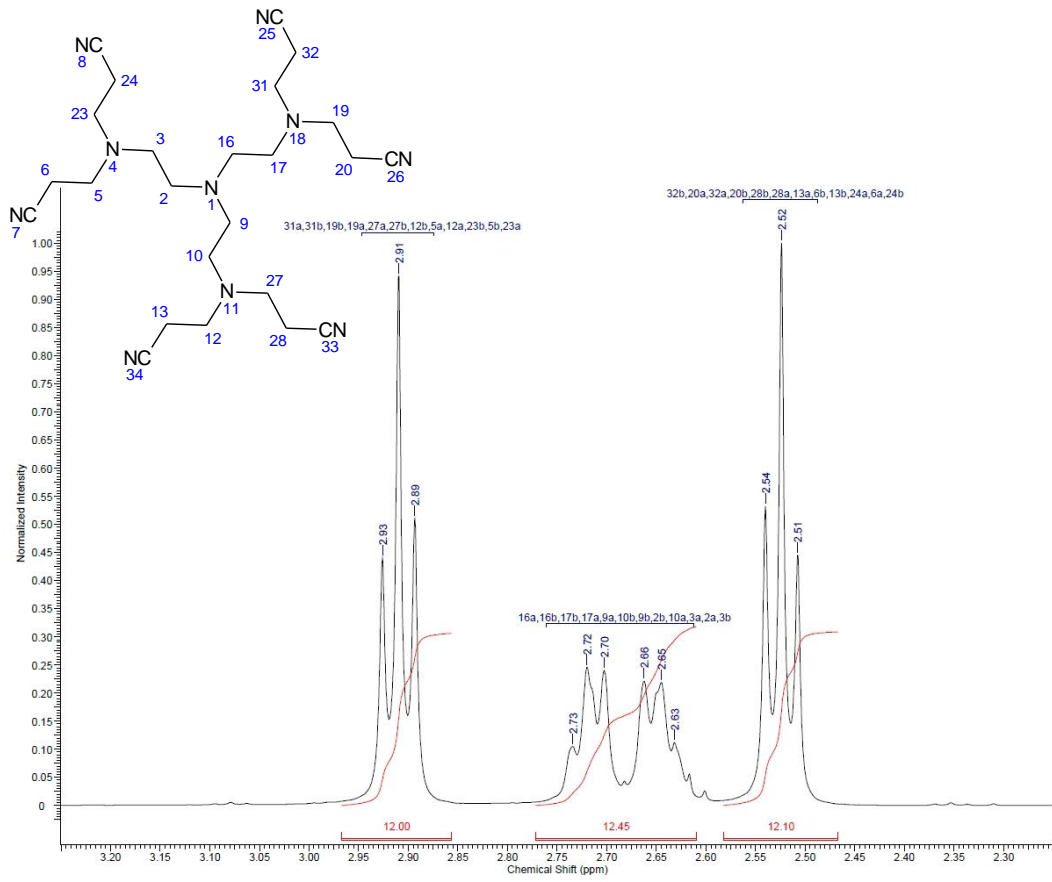


SEM-Aufnahme von $[\text{Fe}(2,2,2\text{-BrL}^6)]$ (**21**) mit angegebenem Maßstab. Es ist deutlich die feine stark verwachsene Struktur mit Vorzugsrichtung zu erkennen.

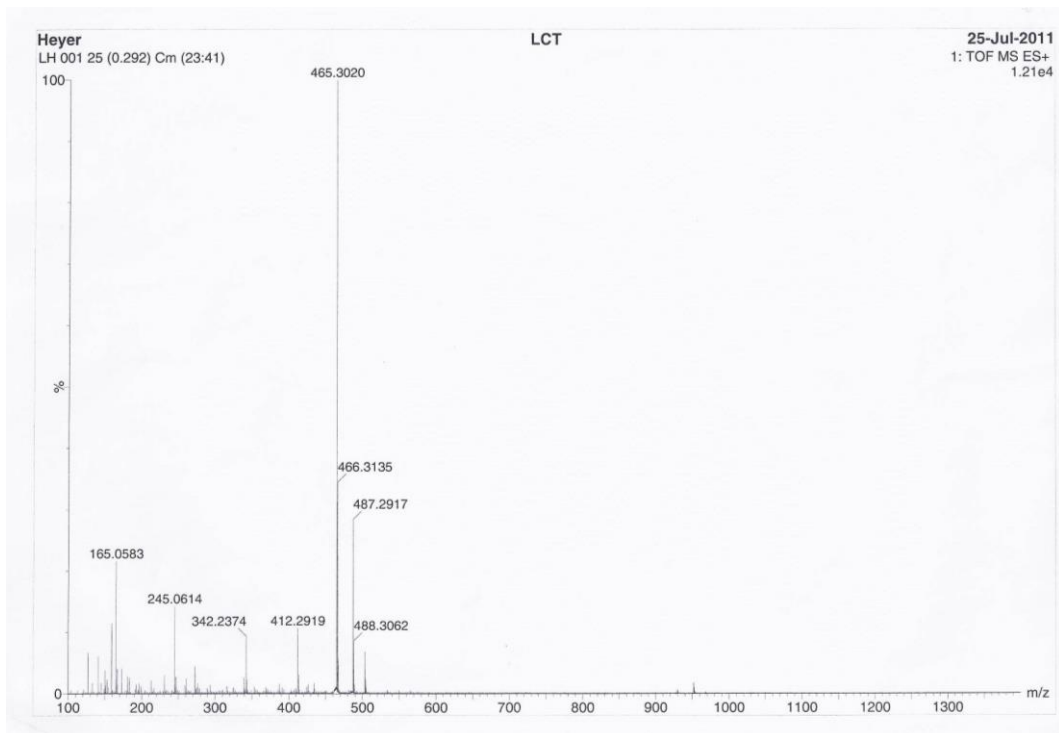
7.3.8. Dendrimersynthesen



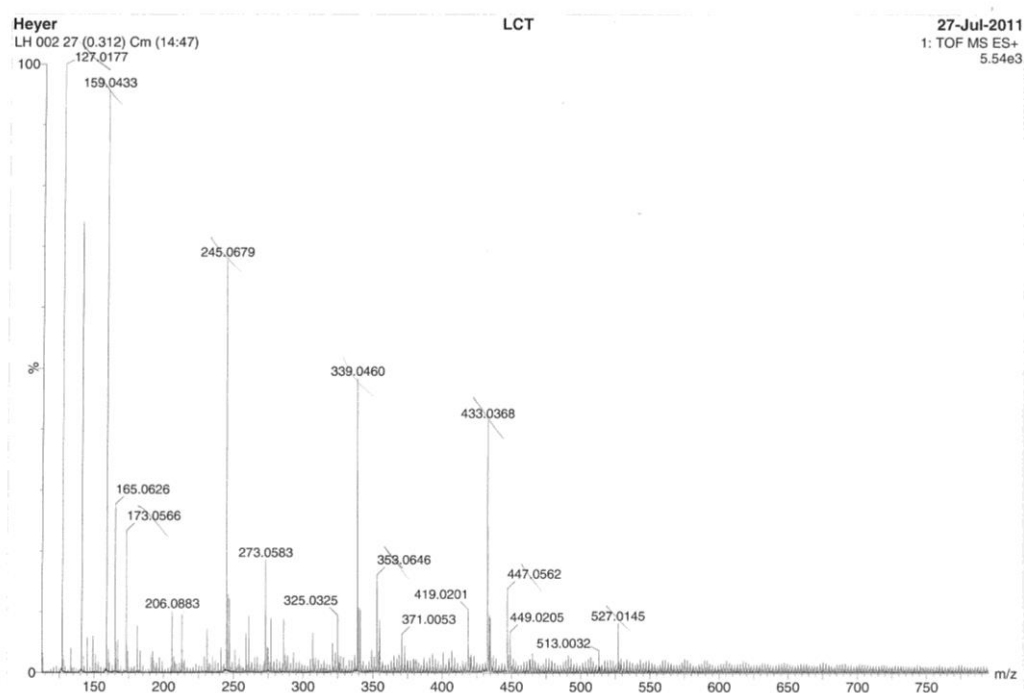
IR-Spektren der ersten Generation der Dendrimere, in schwarz die Nitril-Stufe, in rot die Amin-Stufe (fertige erste Generation).



NMR-Spektrum der Nitrilstufe der ersten Dendrimergeneration.

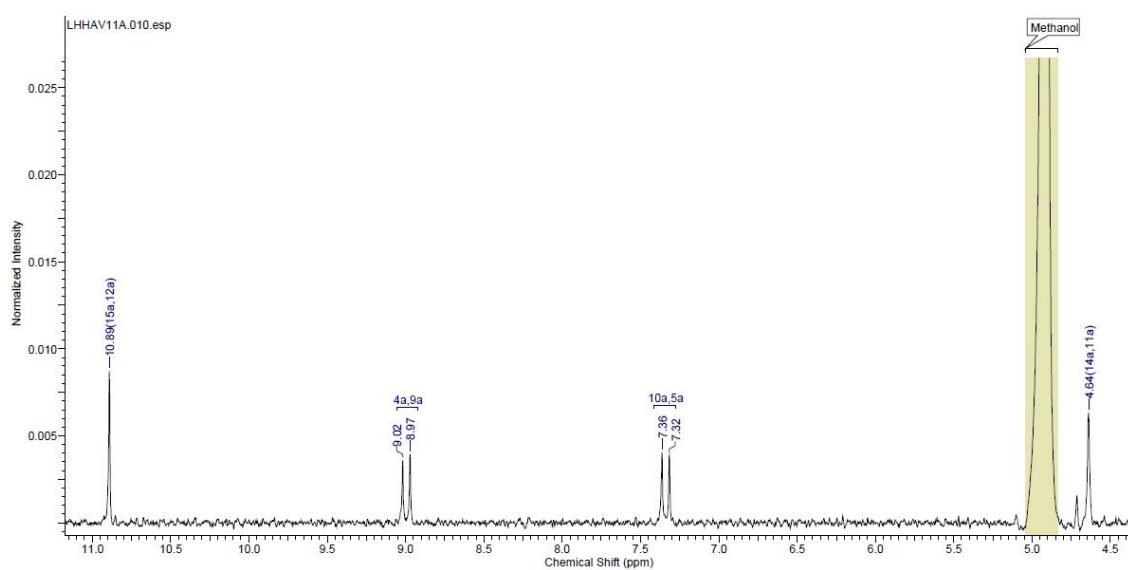


ESI-MS-Spektrum der Nitril-Stufe der ersten Dendrimergeneration, mit $[M+H]^+ \cong 465 m/z$.

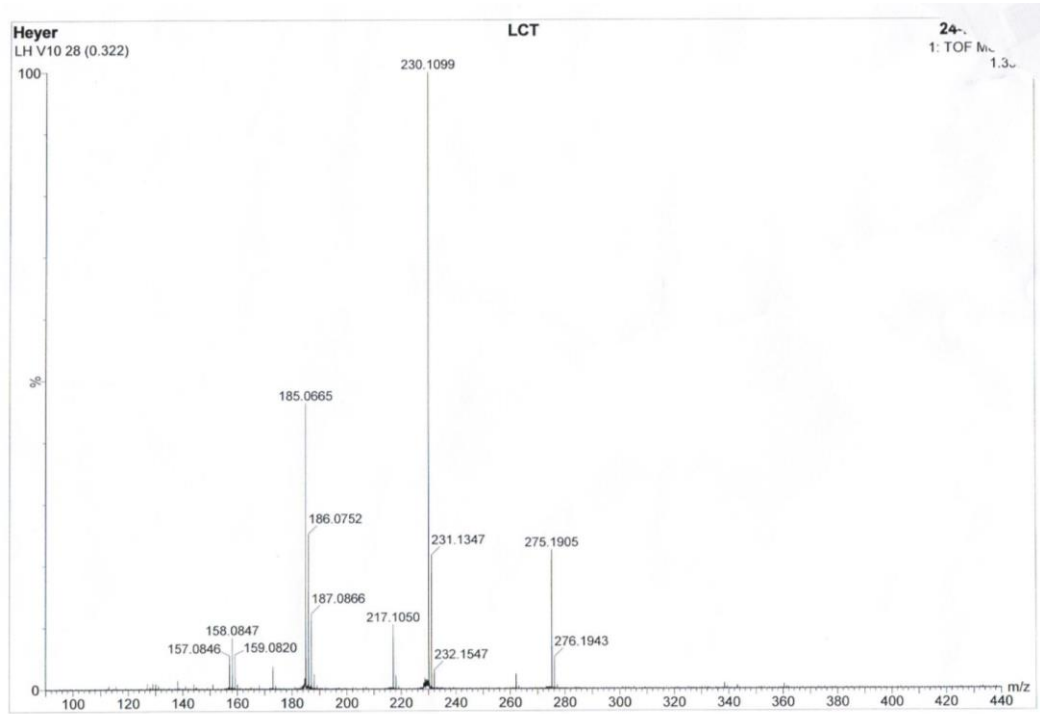


ESI-MS-Spektrum der Amin-Stufe der ersten Dendrimergeneration, mit $[M+2H]^+ \cong 245 m/z$,
 $[M-C_3H_8N+H]^+ \cong 433 m/z$.

7.3.9. Polymer-Synthesen

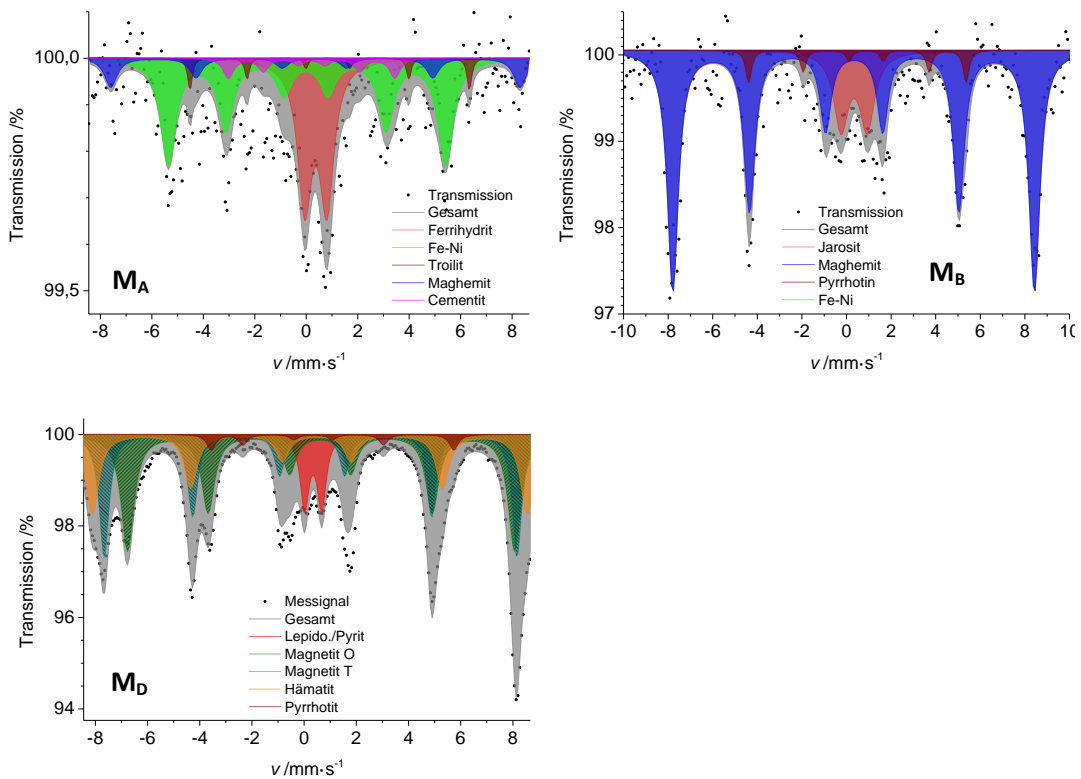


NMR-Spektrum von 2,6-Dihydroxynaphthalin-1,5-dicarbaldehyd (**A1**).



ESI-MS-Spektrum der Amin-Stufe der Zwischenstufe, mit $[M+H]^+ \cong 230 \text{ m/z}$.

7.3.10. Mößbauerspektren der Bodenproben in Transmissionsgeometrie



7.3.11. Ermittelte Daten für Θ_D , f und δ_{SOD}

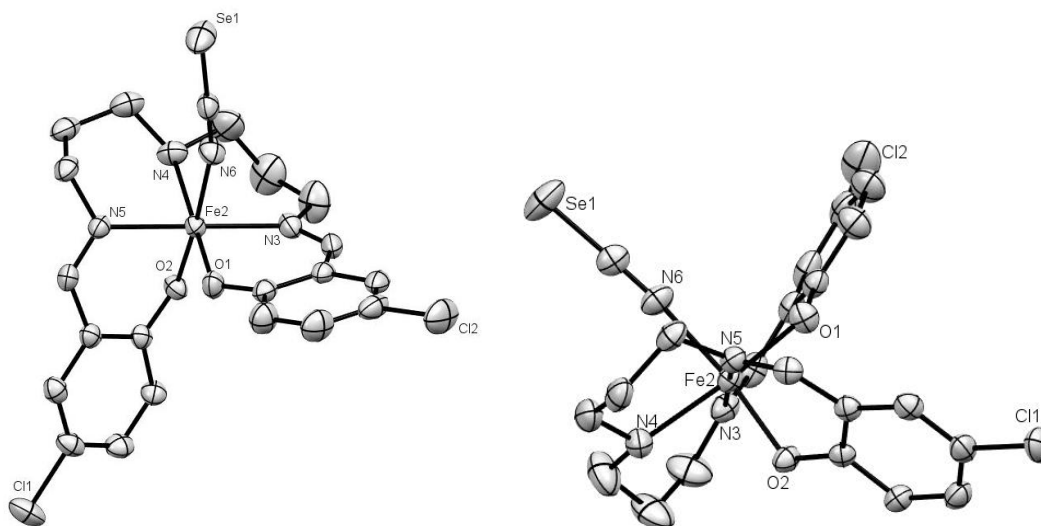
Tabelle 21: Aus den temperaturabhängigen Messungen der Mößbauerspektroskopie mit dem Programm RECOIL 1.05^[61] gewonnene Daten für Θ_D , f und δ_{SOD} .

Verbindung	Θ_D /K	δ_{IS}^* (tatsächlich) /mm·s ⁻¹	Bei $T = 298$ K		Bei $T = 77$ K	
			f	δ_{SOD} /mm·s ⁻¹	f	δ_{SOD} /mm·s ⁻¹
2	445,594	0,59	0,805	-0,24	0,913	-0,13
4	226,087	0,59	0,446	-0,22	0,778	-0,08
8	285,319	0,53	0,599	-0,23	0,841	-0,09
10	746,081	0,74	0,919	-0,28	0,952	-0,21
11	250,536	0,54	0,517	-0,23	0,809	-0,08
15	510,03	0,68	0,845	-0,25	0,926	-0,14
17	185,407	0,69	0,303	-0,22	0,703	-0,07
18	572,051	0,67	0,872	-0,26	0,935	-0,16
19	470,499	0,65	0,822	-0,24	0,918	-0,13
20	620,462	0,70	0,889	-0,26	0,941	-0,17
21	657,952	0,61	0,899	-0,27	0,945	-0,18
26	544,457	0,60	0,861	-0,25	0,932	-0,15

* siehe Gleichung (11) auf Seite 12.

7.4. Daten zur Röntgendiffraktometrie

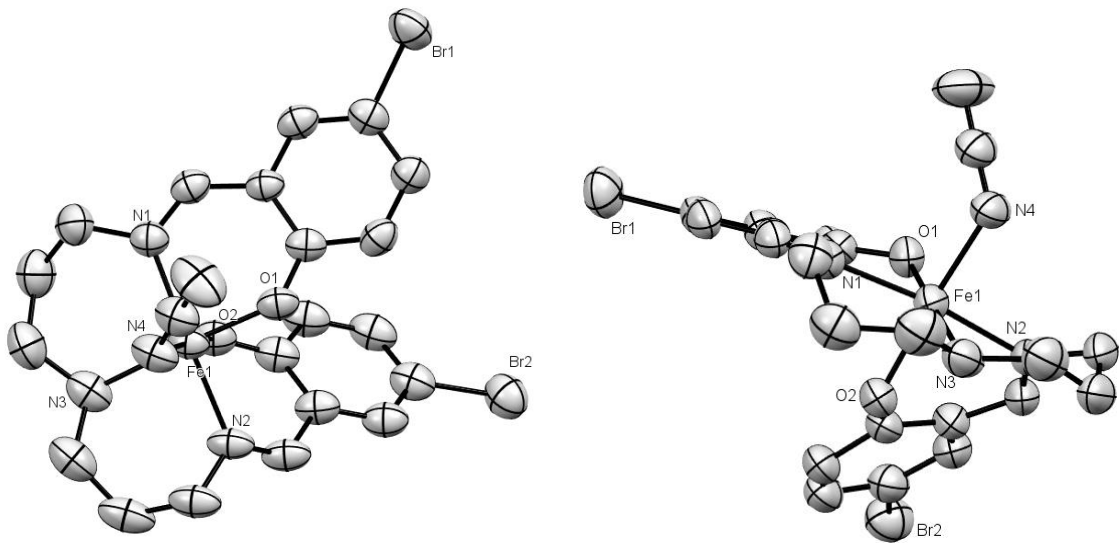
7.4.1. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{NCSe}]$



ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{NCSe}]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse a ; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse b .

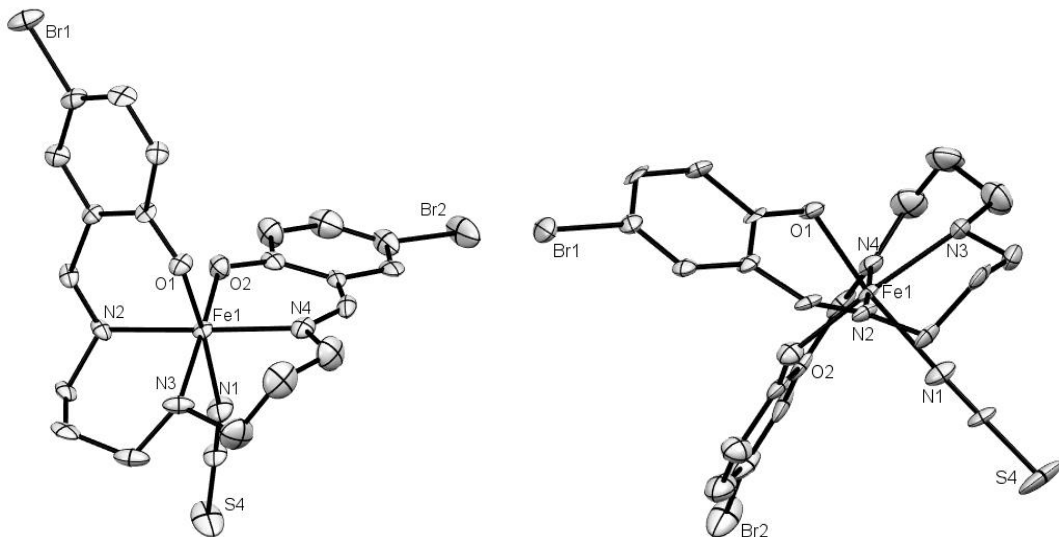
Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

7.4.2. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$



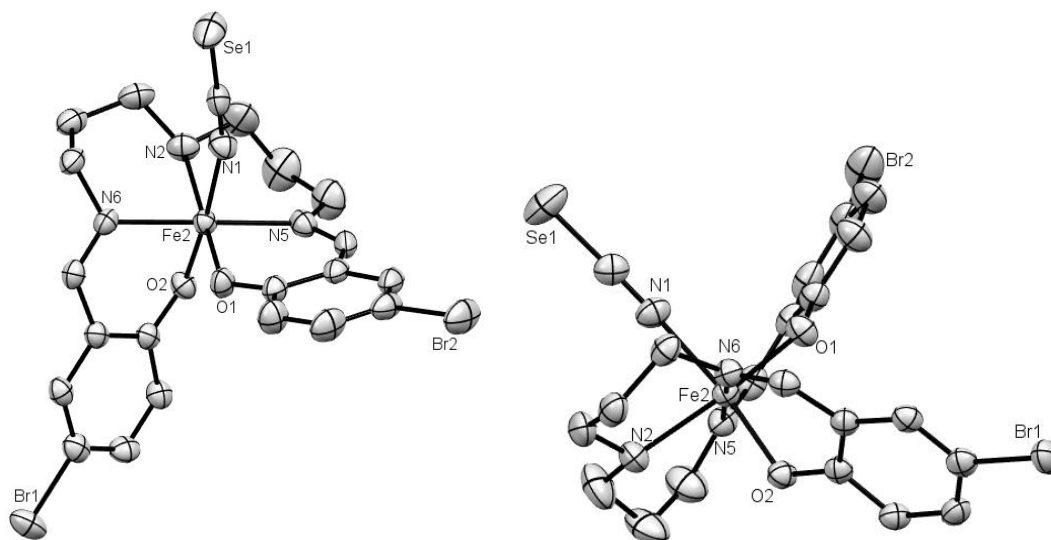
ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse *a*; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse *b*.
Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

7.4.3. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$



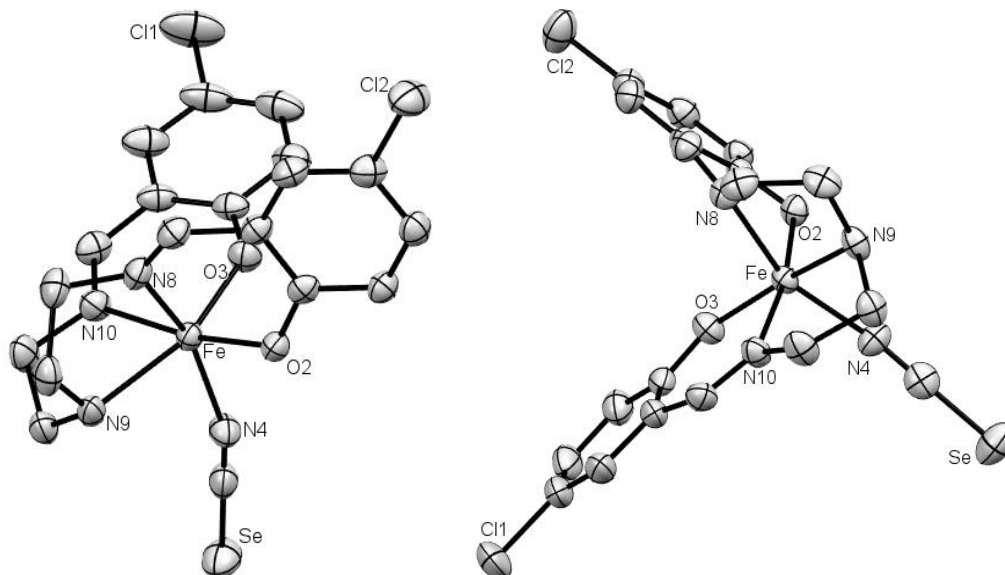
ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse *a*; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse *b*.
Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

7.4.4. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$

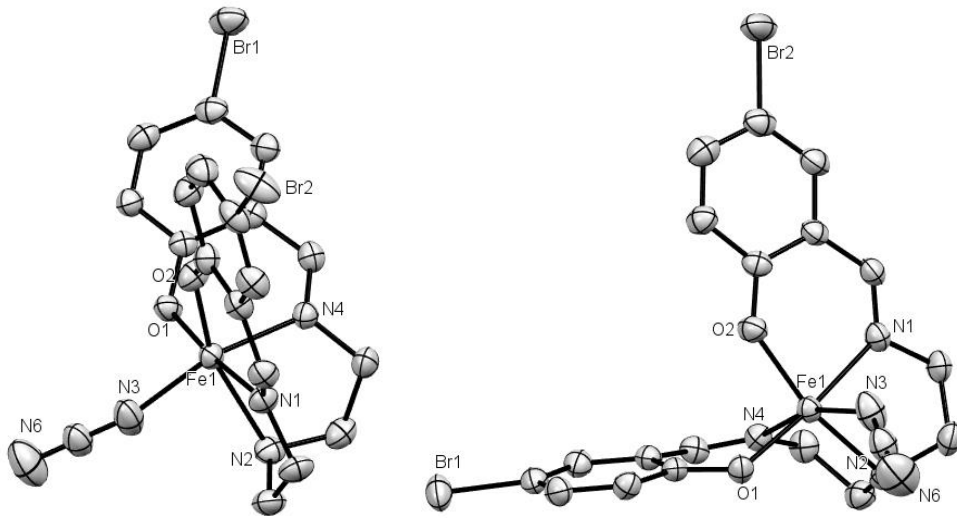


ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(3,3\text{-BrL}^5)\text{NCSe}]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse *a*; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse *b*.
Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

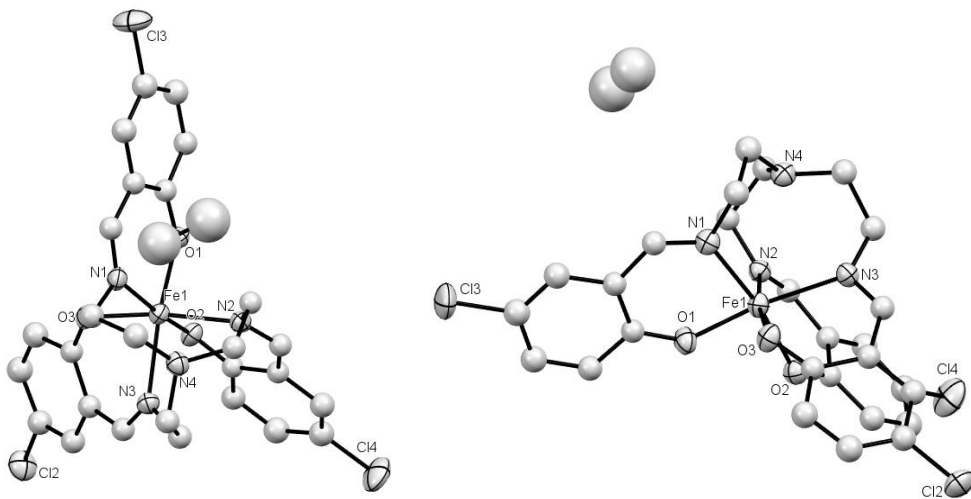
7.4.5. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(2,2\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$



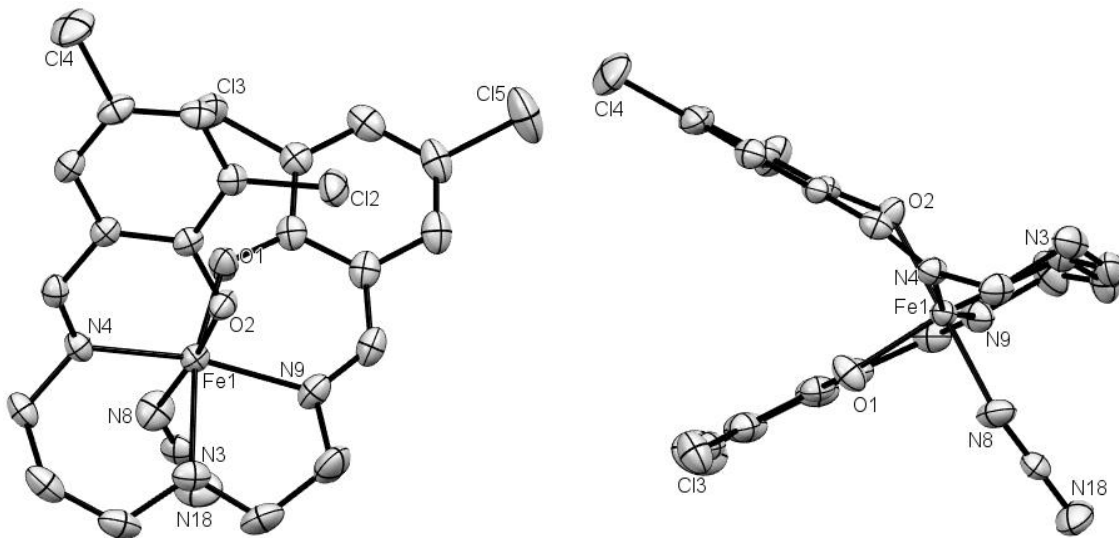
ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(2,2\text{-ClL}^5)\text{NCSe}]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse *a*; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse *b*.
Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

7.4.6. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$ 

ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{N}_3]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse a ; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse b .
Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

7.4.7. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(2,2,2\text{-ClL}^6)]$ 

ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(2,2,2\text{-ClL}^6)]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse a ; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse b .
Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

7.4.8. ORTEP-Zeichnung von $[\text{Fe}(\text{2,3-clclL}^5)\text{N}_3]$ 

ORTEP-Zeichnung mit Atom-Nummerierungen von $[\text{Fe}(\text{2,3-clclL}^5)\text{N}_3]$; links: Sicht entlang der kristallographischen Achse *b*; rechts: Sicht entlang der kristallographischen Achse *c*. Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersicht entfernt.

7.4.9. Zuordnung der Reflexlagen zu entsprechenden $\{hkl\}$ -Werten von $[\text{Fe}(2,2\text{-cl}^5)\text{Cl}]$

Tabelle: Indizierung der gefundenen Reflexe von $[\text{Fe}(2,2\text{-cl}^5)\text{Cl}]$.

$2\theta_{\text{obs}}$ /°	h	k	l	$\Delta 2\theta$ obs-calc /°	I / %	$2\theta_{\text{obs}}$ /°	h	k	l	$\Delta 2\theta$ obs-calc /°	I / %
7,514	1	0	0	0,0267	3	25,952	-2	3	1	0,0069	8,8
8,639	1	1	0	-0,0022	100	26,384	-1	-4	2	0,0056	8
9,326	0	-1	1	-0,0241	7	26,725	-3	-1	2	-0,0035	2,7
10,056	-1	1	0	0,0342	81,7	27,466	-3	-2	2	0,0023	5,9
11,255	0	2	0	0,0341	98,8	28,139	1	5	0	-0,0035	16,8
12,49	1	2	0	-0,0176	44,5	28,788	1	-4	2	0,0237	5,2
14,462	-1	2	0	0,032	28	29,348	2	0	3	0,0465	5,3
14,999	2	0	0	-0,0079	9,1	29,805	-2	3	2	-0,0106	2,2
15,212	2	1	0	0,0144	11,4	30,191	-2	-5	1	0,0211	3,1
15,643	1	2	1	-0,011	23,2	30,433	-1	5	0	0,0015	5,3
16,6	0	-1	2	0,0493	9	30,919	1	-5	1	0,0208	4,8
17,351	2	2	0	0,0194	17,1	31,42	-3	2	2	-0,0038	7,6
17,622	0	1	2	0,0449	5,2	31,959	-2	2	3	-0,0303	1,5
18,348	-1	-3	1	0,0358	11,7	32,334	3	3	2	0,0301	2,2
18,561	-2	1	1	-0,0172	12,8	32,624	-4	-3	1	-0,0477	2,5
18,765	2	-1	1	0,0067	21,7	33,057	-1	0	4	-0,0161	15,6
19,534	-1	3	0	0,027	14,6	34,205	-2	5	0	-0,0148	2,6
20,009	1	3	1	0,0034	10,6	35,147	4	-2	1	0,0332	2,2
20,662	1	-3	1	0,0222	8,3	36,213	4	-1	2	0,0235	2,3
21,124	1	-2	2	-0,0311	5	37,09	2	-1	4	0,0356	6,7
21,473	-2	-3	1	-0,0061	2,8	37,57	-4	-1	3	0,0444	2,1
21,799	-2	2	1	-0,0245	3,3	38,574	-5	0	1	-0,0214	2
22,362	-1	-3	2	-0,0079	16,8	38,73	-3	-2	4	0,0047	1,8
22,563	0	4	0	0,0128	29	40,466	4	4	2	0,048	2,7
23,619	-3	0	1	-0,0087	5,8	40,798	-4	3	2	0,0179	2,3
24,241	0	0	3	-0,0301	12,2	41,426	3	-1	4	0,003	2,5
24,698	0	4	1	-0,0082	6,7	41,893	0	-7	2	0,0489	1,8
24,975	1	4	1	0,0484	6,3	42,164	1	0	5	0,0157	1,8
25,246	-3	1	1	-0,0361	7,1	44,574	-1	-7	3	0,0475	1,4
25,613	1	-4	1	-0,0008	3,4	45,236	-2	7	0	0,0157	2,2

7.4.10. Zuordnung der Reflexlagen zu entsprechenden $\{hkl\}$ -Werten von $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$

Tabelle: Indizierung der gefundenen Reflexe von $[\text{Fe}(3,3\text{-Cl}^5)\text{Cl}]$.

$2\theta_{\text{obs}}$ /°	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\Delta 2\theta$ obs-calc /°	<i>I</i> /%	$2\theta_{\text{obs}}$ /°	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\Delta 2\theta$ obs-calc /°	<i>I</i> /%
6,569	1	0	0	-0,0412	1,4	26,922	-1	-3	1	0,0101	5,3
8,075	0	1	0	-0,0489	19	27,687	-3	1	3	-0,0149	8,1
10,748	-2	1	1	-0,029	62,8	28,686	-5	3	0	-0,0283	14,5
11,181	-2	1	0	0,0476	23,2	30,265	-2	4	1	0,0654	16
12,166	0	-1	1	0,0051	89,6	31,864	-2	-3	2	-0,0106	5,4
12,602	-1	-1	1	-0,0284	9,6	32,712	-6	3	3	-0,0134	1,9
13,022	1	1	0	0,0343	7,3	33,28	0	-1	3	0,0395	2,6
14,363	-2	2	0	0,0308	27,8	33,897	-6	3	0	0,0583	6,1
15,513	0	1	1	0,0012	7,9	34,413	0	0	3	0,0449	2,4
15,814	-3	0	1	-0,0021	9,1	35,657	-3	-3	1	0,0176	2,5
16,351	0	2	0	0,0626	6	36,073	5	-2	1	0,0076	2,6
17,556	-3	2	0	0,004	16,8	36,685	1	2	2	0,0341	3,3
18,043	-2	0	2	0,0277	20,6	37,223	-7	1	1	0,0376	5,3
18,532	-3	1	2	-0,0279	24,7	38,054	-1	5	0	-0,0397	3
19,946	3	0	0	0,0269	36,3	38,553	-4	4	3	0,0414	2,7
20,456	-2	-1	2	0,0296	5,1	40,251	-7	4	0	-0,0224	4
21,221	-3	-1	1	0,0318	23	41,314	1	-5	2	0,0567	3,3
22,081	0	2	1	-0,0264	4,7	41,948	4	-4	2	-0,0165	1,6
22,385	-4	3	1	0,0414	7,1	42,618	-4	3	4	0,0508	3,2
22,773	0	0	2	0,0545	8,5	43,3	-1	-5	1	-0,0359	2,9
23,34	-2	2	2	0,0433	20,3	43,593	-9	2	2	0,0005	1,3
23,806	-5	2	2	0,0122	12,4	44,219	2	0	3	-0,0457	2,2
24,289	0	-3	1	-0,0294	23,4	46,662	-7	6	0	0,0462	3
24,547	0	3	0	0,0099	100	47,325	1	2	3	-0,0238	2,6
24,9	3	-2	1	-0,0505	25,6	47,668	7	0	0	0,0668	2,9
25,327	3	1	0	-0,0595	7,9	50,555	1	4	2	0,0577	2,4
26,023	0	1	2	-0,0287	12,8						

7.4.11. Zuordnung der Reflexlagen zu entsprechenden $\{hkl\}$ -Werten von $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$

Tabelle: Indizierung der gefundenen Reflexe von $[\text{Fe}(2,2\text{-BrL}^5)\text{NCS}]$.

$2\theta_{\text{obs}}$ /°	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\Delta 2\theta$ obs-calc /°	<i>I</i> /%	$2\theta_{\text{obs}}$ /°	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$\Delta 2\theta$ obs-calc /°	<i>I</i> /%
9,496	1	1	0	-0,0022	4,4	27,012	1	3	2	0,0415	6,5
10,13	0	1	1	0,0009	17,1	27,892	4	1	1	0,0046	4,2
11,652	-1	1	1	-0,0041	2,2	28,389	-2	2	3	0,0255	100
12,209	1	1	1	-0,0006	1,6	29,344	-4	1	2	0,0515	10,1
12,617	2	0	0	0,0031	1,5	30,045	0	1	4	0,0116	8,2
14,242	0	2	0	0,0078	5,3	30,768	0	3	3	0,0526	1,5
14,486	0	0	2	0,0331	8,6	31,017	-2	0	4	0,0281	3,7
15,353	-1	0	2	0,0006	33,6	31,831	-2	1	4	-0,0016	3,7
15,973	0	2	1	-0,0007	3,7	32,724	-2	3	3	0,0314	2,2
16,614	2	1	1	0,0053	16,7	33,035	-5	1	1	0,0241	2,9
16,955	-1	1	2	0,0217	7,8	33,516	2	1	4	-0,0133	2,3
17,379	1	2	1	0,0004	10,6	33,931	2	3	3	-0,0126	1,2
18,515	-2	0	2	-0,0042	7,3	35,378	-5	2	1	0,0189	3
18,967	3	0	0	-0,0019	4,5	36,344	0	4	3	0,0498	1
20,066	-2	2	1	-0,0075	7,1	37,518	-1	1	5	0,0306	1,8
20,327	3	1	0	0,0487	9,9	38,716	4	4	0	0,0369	3,3
20,722	2	2	1	-0,009	2,1	39,076	5	2	2	0,045	2,2
21,592	1	2	2	-0,0321	1,3	40,504	4	0	4	0,045	23
22,009	3	1	1	-0,0022	18	41,555	-3	5	1	0,0509	1,1
22,643	0	3	1	0,0139	5,3	42,058	3	5	1	0,0376	1,3
23,038	-3	0	2	-0,0298	6,4	44,234	3	5	2	-0,0267	1,9
23,417	-1	3	1	0,0494	3,8	44,642	-5	2	4	0,0275	1,6
23,808	3	2	0	0,0129	14	45,183	-5	4	2	-0,0113	0,7
24,571	2	2	2	0,0103	3,1	45,942	-7	1	1	0,0288	2,4
24,934	2	3	0	-0,0003	12	46,801	5	4	2	0,0134	0,8
25,306	3	2	1	0,0063	10,7	47,787	-6	1	4	0,0473	1,8
26,246	2	3	1	-0,0035	16,5	50,157	-6	4	2	-0,0268	7,2

8. Lebenslauf

8.1. Persönliche Daten

Vorname Lars
Nachname Heyer

Ausbildung:

2012 - heute Promotion an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
07/2011 – 12/2011 Diplomarbeit mit dem Titel „Darstellung und Untersuchung von schaltbaren Eisen(II)-Komplexen auf Dendrimer-Basis“ an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
10/2004 – 12/2011 Studium an der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
07/2003 – 03/2004 Grundwehrdienst in Munster
06/2003 Abitur am Gymnasium Burgdorf

8.2. Wissenschaftliche Beiträge

Mitwirkung im Organisationskomitee:

1. 11th Ferrocene Colloquium, Hannover, Deutschland, **06.-08.02.2013**.
2. ZFM-Summer School, Goslar, Deutschland, **21.-25.07.2013**.

8.2.1. Oral Presentations

1. “Dendrimeric Spin Crossover Compounds”, L. Heyer, F. Renz, Scientific Talk at Slovak University of Technology in Bratislava, Slovakia supported by PPP Slowakei - DAAD, **2012**.

8.2.2. Poster Presentations

1. “Hard-X-ray Induced Excited Spin State Trapping (HAXIESST)” Y. Baran, F. Renz, G. Vankó, Z. Németh, N. Sas, A. Bordage, P. Homenya, R. Saadat, S. Jung, L. Heyer, C. Krüger, D. Nariaki, M. Wolff, M. Klein, 27. Workshop Novel Materials and superconductors, Plannersalm, Österreich, **11.-18.02.2012**.
2. “Hard-X-ray-Induced Thermal Hysteresis (HAXITH)” F. Renz, P. Homenya, L. Heyer, R. Saadat, D. Nariaki, C. Krüger, S. Huotari, Z. Németh, G. Vankó, 27. Workshop Novel Materials and superconductors, Plannersalm, Österreich, **11.-18.02.2012**.

3. “Strong-Field Complexes Switched by Green Light (SF-LIESST) or Hard X-Rays (SF-HAXIESST)” P. Homenya, F. Renz, L. Heyer, R. Saadat, D. Nariaki, C. Krüger, Z. Németh, S. Huotari, G. Vankó, 27. Workshop Novel Materials and superconductors, Planneralm, Österreich, **11.-18.02.2012**.
4. “Molecular Switching in a Hexanucleare Iron(II)/(III) Compound” L. Heyer, P. Homenya, R. Saadat, D. Nariaki, C. Krüger, M. Wolff, F. Renz, 10th Ferrocene Conference, Braunschweig, Deutschland **15.-17.02.2012**.
5. “Temperature- & Light-Induced Switching of Ferrocene-Substituted Cu(II) and Fe(III) Complexes” F. Renz, P. Homenya, R. Saadat, D. Nariaki, C. Krüger, L. Heyer, M. Wolff, P. Comba, G. Linti, K. Merz, H. Pritzkow, 10th Ferrocene Conference, Braunschweig, Deutschland, **15.-17.02.2012**.
6. “Cu(II) & Fe(III) Ferrocene-Substituted Complexes with a Temperature & Light Induced Switching” L. Heyer, F. Renz, D. Nariaki, M. Wolff, P. Comba, G. Linti, K. Merz, H. Pritzkow, Phase transition and Dynamical properties of Spin Transition Materials 2012, Versailles (St.-Quentin-en-Yvelines), Frankreich, **22.-25.05.2012**.
7. “Magnetic Behaviour of Iron(III) Mononuclear Complexes Investigated by SQUID and Mössbauer Spectroscopy” L. Heyer, C. Krüger, F. Renz, D. Nariaki, H. Oshio, NanoDay 2012, Hannover, Deutschland, **27.09.2012**.
8. “Molecular Switching in a Hexanucleare Iron(II)/(III) Compound” L. Heyer, P. Homenya, R. Saadat, D. Nariaki, C. Krüger, M. Wolff, F. Renz, Japanese-German Symposium on Coordination Programming, Münster, Deutschland, **25.-27.10.2012**.
9. “Anion and Temperature Driven Spin-Crossover” L. Heyer, R. Saadat, D. Nariaki, M. Wolff, F. Renz, ZFM-Summer School, Goslar, Deutschland, **21.-25.07.2013**.
10. “Mössbauer Investigation of Novel Pentadentate Schiff Base Complexes” L. Heyer, B. Dreyer, A. Preiss, M. Menze, S. Klimke, M. Jahns, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, B. F. O. Costa, F. Renz, International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect ICAME 2015, Hamburg, Deutschland, **13.-18.09.2015**.
11. “pH Induced Spin Crossover” L. Heyer, S. Klimke, J. Hildebrand, E. Lagerspets, C. Krüger, F. Renz, NanoDay 2015, Hannover, Deutschland, **01.10.2015**.

8.2.3. Begutachtete Publikationen in Fachzeitschriften

1. “Effect of pseudohalides in pentadentate-iron(III) complexes studied by DFT and Mössbauer spectroscopy” M. Wolff, C. Krüger, P. Homenya, L. Heyer, R. Saadat, B. Dreyer, D. Unruh, T. Meyer, G. Klingelhofer, L. Rissing, R. Sindelar, Y. Ichiyanagi, F. Renz, *Hyperfine Interactions*, **2014**, Vol 226:237; DOI: 10.1007/s10751-013-0941-3
2. “Electromagnetic Radiation as a Spin Crossover Stimulus” P. Homenya, L. Heyer, F. Renz, *Pure and applied Chemistry*, **2015**, Vol 87, pages 293–300; DOI: 10.1515/pac-2014-1001
3. “Mössbauer Investigation of Novel Pentadentate Schiff Base Complexes” L. Heyer, B. Dreyer, A. Preiss, M. Menze, S. Klimke, M. Jahns, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, B. F. O. Costa, F. Renz, *Hyperfine Interactions*, **2016**, Vol 237:88; DOI: 10.1007/s10751-016-1259-8.

8.2.4. Betreute Abschlussarbeiten

1. "Synthese und Charakterisierung von Eisen-Koordinationsverbindungen mit mittelstarkem Ligandenfeld"
E. Lagerspets, **03.04.2013 - 26.06.2013**.
2. "Funktionalisierung magnetischer Nanopartikel für den Einsatz als Wirkstofftransportsystem"
M. Meyer, **20.06.2014 - 01.09.2014**.
3. "Polymere Schiff-Basen-Koordinationsverbindungen"
B. Schremmer, **11.11.2014 - 11.05.2015**.
4. "Koordinationsverbrückte magnetische Nanopartikel als Wirkstofftransportsystem"
T. Heidrich, **28.11.2014 - 29.04.2015**.
5. "Spin-Crossover funktionalisierte 3D Hofmann Netzwerke"
E. Lagerspets, B.Sc. **01.06.2015 - 30.11.2015**.
6. "Koordinationsverbrückte magnetische Nanopartikel-Hybride als Wirkstofftransportsystem"
J. Hoffmann, **02.09.2015 - 25.11.2015**.
7. "Koordinationsverbrückte magnetische Nanopartikel zur induzierten Wirkstofffreisetzung"
A. Preiss, B.Sc. **02.09.2015 - 11.01.2016**.