

# **Schaltbare Eisen(II)-Koordinationsverbindungen und deren Implementierung in Polymerfasern**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

**Daniel Unruh, M. Sc.**

2017

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

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

Tag der Promotion: 23.02.2017

## Kurzfassung

Spin-Crossover Verbindungen erfahren aufgrund ihres Potentials für die Miniaturisierung elektronischer Bauteile seit vielen Jahren ein steigendes Interesse in der Koordinationschemie. Dieses beruht auf reversibel stimulierbaren Eigenschaftsänderungen, die in verschiedenen nanoskopischen Anwendungen, wie z. B. Datenspeichern oder Sensoren, genutzt werden können. Bis heute sind allerdings nur wenige technische Anwendungen auf Grundlage des Spin-Crossover Effekts bekannt. Der Fokus dieser Arbeit ist deswegen auf die Weiterentwicklung literaturbekannter Spin-Crossover Systeme für zukünftige technische Anwendung gerichtet.

In diesem Rahmen wurden im ersten Teil dieser Arbeit Derivate der literaturbekannten Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{Py}$  (dpp: Dipyrido[3,2-a:2'-3'-c]phenazin; Py: Pyridin) synthetisiert und charakterisiert. So konnte ein Einfluss unterschiedlicher funktioneller Gruppen und verschiedener Liganden auf das Spin-Crossover Verhalten der Derivate nachgewiesen werden. Da der Spin-Crossover der oben genannten Verbindung unterhalb von 273 K stattfindet, ist eine Verschiebung der Schalttemperatur zu höheren Temperaturen für technische Anwendungen vorteilhaft und stand im Fokus dieses Abschnitts. Insgesamt wurden neun Derivate der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{Py}$  hergestellt, von denen vier einen thermisch induzierten und reversiblen Übergang zwischen zwei elektronischen Konfigurationen zeigten. Der Spin-Crossover verlief in allen Systemen graduell, ohne Hysterese und bei veränderter Schalttemperatur. Die Spinübergangstemperatur der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  liegt oberhalb von 273 K, weshalb diese ein vielversprechendes Material für den Einsatz in der Sensorik ist.

Im zweiten Teil wurde ein Polymerfaserkomposit für den Einsatz in der Sensorik entwickelt. Dazu wurde die Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen: 1,10-Phenanthrolin) in nanoskalige Polyacrylnitrilfasern integriert. Die Kompositfasern wurden mit Hilfe des Electrospinning-Verfahrens hergestellt. Die Verbindung lag in diesen Fasern gelöst in der Polymermatrix vor und zeigte einen thermisch induzierten Spin-Crossover. Der Übergang zwischen den Konfigurationen verlief graduell und die Schalttemperatur war im Vergleich zur Reinsubstanz erniedrigt. Durch gezielte Verstreckung der Fasern konnten sowohl Polymer als auch Eisenverbindung partiell ausgerichtet werden, was einen Einfluss auf das Schaltverhalten zeigte. Die dargestellten Faserkomposite können eine Grundlage für die Entwicklung innovativer, nanoskopischer Sensorsysteme sein.

**Schlagwörter:** Eisen-Koordinationsverbindungen, Spin-Crossover, molekulare Schalter, Electrospinning, Polymerfasern, Faserkomposite

## Abstract

Spin crossover coordination compounds are an interesting class of materials for the miniaturization of electronic devices. This is due to changes of the material properties which can be triggered reversibly and be used in various nanoscopic applications, such as data storage devices or sensors. Despite the high potential of stimuli-responsive coordination compounds only a few technical applications using the spin crossover effect are known. Therefore, the focus of this thesis lies on the improvement of literature-known spin crossover compounds for future technical applications.

The first part of this dissertation deals with the synthesis and characterization of derivatives of the spin crossover compound  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{py}$  (dpp: dipyrido[3,2-a:2'3'-c]phenazin; py: pyridine) which is well known in literature. Here, an influence of different functional groups and different ligands on the spin-crossover behavior of the derivatives could be demonstrated. Because spin transition in the above mentioned compound occurs below 273 K a shift to a higher temperature region is desirable for the use in technical applications and was therefore studied extensively within this work. All in all, nine derivatives of  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$  were synthesized, four of them exhibited a thermally induced spin crossover. In all cases, a transition between two electronic states occurred gradually and without hysteresis. Additionally, the spin transition temperature was shifted in all four compounds. The compound  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  shows this transition above room temperature and is therefore a promising material for sensory devices.

The second part deals with the integration of the spin crossover compound  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen: 1,10-phenanthroline) into polyacrylonitrile fibers. The composite material was produced by electrospinning. In the fibers, the complex molecules were dissolved in the polymer. However, thermally induced spin transition was preserved. In contrast to the bulk material, the line shape of the transition was more gradual and the transition temperature was shifted to lower values. In addition, by stretching of the fibers both polymer and iron compound could be partially aligned, which also had an influence on the switching behavior. In summary, this composite fibers can be the basis for the development of innovative, nanoscopic sensor systems.

**Keywords:** Iron coordination compounds, spin crossover, molecular switches, electrospinning, polymer fibers, fiber composites

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Franz Renz für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe, die Möglichkeit diese Arbeit anzufertigen und die Unterstützung während der letzten Jahre. Der stetige Austausch über wissenschaftliche und auch allgemeine Fragestellungen hat mir in meiner persönlichen und fachlichen Entwicklung immer sehr geholfen.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Ralf Sindelar für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit und die Möglichkeit, im Rahmen der Kooperation viele Experimente an der Hochschule Hannover durchführen zu können.

Beiden danke ich auch für die Möglichkeit, Teil des gemeinsamen Start-Up Projekts gewesen zu sein, in dem ich viele neue Dinge lernen und meinen Horizont erweitern konnte.

Außerdem danke ich Prof. Jürgen Caro für die Übernahme des Koreferats und des Prüfungsvorsitzes.

Dem Promotionsprogramm „Hannover School for Nanotechnology“ danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Besonderer Dank gilt Dr. Fritz Schulze-Wischeler vom Laboratorium für Nano- und Quantenengineering der Leibniz Universität Hannover für alle organisatorischen Dinge im Rahmen der hsn und viele nette Gespräche und Diskussionen.

Mein Dank gilt auch meinen (ehemaligen) Mitarbeitern im Arbeitskreis Renz für die wunderbare Zeit und Arbeitsatmosphäre, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Neben der fachlichen Diskussion sowie experimenteller und analytischer Unterstützung möchte ich mich vor allem für die vielen privaten Gespräche, Veranstaltungen und Späße bedanken. Ganz besonders danke ich Bastian Dreyer, Lars Heyer, Dr. Patrick Homenya, Dr. Christoph Krüger, Emi Lagerspets und Annika Preiss für die besondere Zeit, jegliche Unterstützung und alle Freuden, die wir gemeinsam teilen durften. Nicht unerwähnt lassen möchte ich auch Kirsten Eiben, Moritz Jahns, Stephen Klimke, Matthias Menze und Torben Meyer, denen ebenso Dank gebührt.

Weiterhin danke ich auch allen weiteren Mitarbeitern des Instituts für Anorganische Chemie. Neben den Doktoranden und Mitarbeitern der anderen Arbeitsgruppen danke ich auch allen technischen Mitarbeitern und allen Mitarbeiterinnen in den Sekretariaten. Mein Dank geht auch an viele weitere Mitarbeiter anderer Institute der Leibniz Universität Hannover, die mich im Rahmen dieser Arbeit unterstützt haben. Namentlich möchte ich hier besonders Sebastian Friebe hervorheben, der mir immer mit einem offenen Ohr zur Seite stand.

Mein Dank gilt außerdem den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Sindelar an der Hochschule Hannover. Namentlich möchte ich hier vor allem Dietrich Müller und Christian Thomas für ihre Unterstützung danken.

Bedanken möchte ich mich auch für die Hilfe bei im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten analytischen Messungen. Marc Krey danke ich für das Anfertigen der TG-Messungen. Verschiedenen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie Hannover danke ich für die Durchführung der NMR-Messungen, der Elementaranalyse und der Massenspektrometrie.

Außerdem danke ich allen Praktikanten, Bacheloranden und Masteranden, die ich im Rahmen meiner Promotionszeit betreuen durfte, für die experimentelle Hilfe und Unterstützung bei verschiedenen Fragestellungen.

Zu guter Letzt gilt der größte Dank meiner Familie und Freunden, besonders meinen Eltern Regina und Thomas Unruh, meinem Bruder Florian Unruh und meiner Freundin Laura Biensfeld, die immer für mich da waren, mich immer unterstützt haben und es mir erst möglich gemacht haben, diesen Weg zu gehen.

Vielen Dank!

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung .....</b>	<b>4</b>
2.1	Spin-Crossover Verbindungen .....	4
2.1.1	Physikalische Betrachtung .....	5
2.1.2	Spin-Crossover Übergänge .....	7
2.1.3	Chemische Einflüsse auf den Spin-Crossover Effekt .....	9
2.1.4	Anwendung von Spin-Crossover Verbindungen .....	11
2.2	Polymerfasern .....	13
2.2.1	Anwendung von Polymerfasern .....	13
2.2.2	Electrospinning .....	14
<b>3</b>	<b>Derivatisierung der Spin-Crossover Verbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·Py .....</b>	<b>19</b>
3.1	Grundlagen und Herangehensweise .....	19
3.2	Experimentelle Arbeiten .....	22
3.2.1	Synthese der Bidentatliganden auf dpp-Basis .....	24
3.2.2	Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel [Fe(dpp) <sub>2</sub> (A) <sub>2</sub> ]·xPy .....	26
3.2.3	Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel [Fe(dpp-R) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·xPy .....	28
3.2.4	Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel [Fe(dpp-R <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·xPy .....	31
3.2.5	Methoden zur Untersuchung der synthetisierten Eisen- Koordinationsverbindungen .....	32
3.3	Ergebnisse & Diskussion .....	34
3.3.1	Untersuchung der Verbindungen der Summenformel [Fe(dpp) <sub>2</sub> (A) <sub>2</sub> ]·xPy .....	34
3.3.2	Untersuchungen der Verbindungen der Summenformel [Fe(dpp-R) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·xPy .....	44
3.3.3	Untersuchungen der Verbindungen der Summenformel [Fe(dpp-R <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·xPy .....	62
3.4	Ausblick .....	72
<b>4</b>	<b>Integration von Spin-Crossover Verbindungen in elektrogenespinnene Polymerfasern .....</b>	<b>74</b>
4.1	Aufgabe/Herangehensweise .....	74
4.2	Experimentelle Arbeiten .....	75
4.2.1	Synthese und Analyse von [Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] .....	76
4.2.2	Integration von [Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] in Polyacrylnitril .....	76

---

4.2.3	Verstreckung der synthetisierten Kompositfasern.....	77
4.2.4	Charakterisierung der synthetisierten Faserkomposite.....	78
4.3	Ergebnisse & Diskussion .....	79
4.3.1	Untersuchung zur qualitativen und quantitativen Integration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ in Polyacrylnitrilfasern.....	79
4.3.2	Untersuchung der nanoskaliger Kompositfasern.....	89
4.4	Ausblick .....	101
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>103</b>
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>106</b>
6.1	Literaturverzeichnis .....	106
6.2	Abbildungsverzeichnis.....	114
6.3	Tabellenverzeichnis .....	118
6.4	Abkürzungsverzeichnis.....	120
6.5	Ergänzende Informationen.....	122
6.5.1	Ergänzende Information zu Abschnitt 3.....	122
6.5.2	Ergänzende Informationen zu Abschnitt 4.....	139
6.6	Publikationsliste und Tagungsbeiträge .....	142
6.7	Lebenslauf.....	144

# 1 Einleitung

Der Trend zur verstärkten Digitalisierung und Vernetzung nimmt seit Jahren immer weiter zu, eine Stagnation ist nicht abzusehen. Geprägt wird das Leben der Menschheit durch immer leistungsstärkere

Technologien, die einen solchen Fortschritt ermöglichen. Mit diesen neuen Entwicklungen steigen auch die Anforderungen an innovative Materialien, die diese Technologien erst möglich machen. Deswegen beschäftigen sich Materialforscher vieler unterschiedlicher Disziplinen seit Jahrzehnten mit der Entwicklung immer leistungsstärkerer Materialien. Ein genereller Trend dieser Entwicklung ist zum Beispiel die Verkleinerung von elektronischen Bauteilen, die oft direkt mit einer Leistungssteigerung der Technologien einhergeht.<sup>[1]</sup> Aus diesem Grund hat die Nanotechnologie in den letzten Jahrzehnten einen erheblichen Stellenwert erlangt.<sup>[2]</sup> Neben der klassischen Materialentwicklung nach dem *top-down* Ansatz, also der Miniaturisierung von Materialien durch Verkleinerung des Maßstabs, der in vielen Technologien an seine Grenzen stößt, wird deswegen auch an der Entwicklung innovativer Materialien durch den *bottom-up* Ansatz geforscht. Dieser beschreibt den Versuch aus kleinsten Bausteinen der Materie, zum Beispiel Atomen oder Molekülen, elektronische Bauteile zu entwickeln, um den weiter steigenden technischen Anforderungen an diese gerecht zu werden.<sup>[3,4]</sup>

Schaltbare oder stimuli-responsive Verbindungen gehören zu einer viel diskutierten Klasse von Verbindungen, die für eben diesen Ansatz verwendet werden können. Die Materialien bestehen aus Molekülen, die auf chemische oder physikalische Einflüsse reversibel mit dem Wechsel in einen anderen Zustand und einhergehender Änderung charakteristischer Eigenschaften reagieren, die als Antwortsignal ausgelesen werden können.<sup>[5-7]</sup> So ist heute eine Vielzahl von molekularen Schaltverbindungen bekannt, die für Anwendungen in der Datenspeicherung<sup>[8,9]</sup>, Sensorik<sup>[10,11]</sup>, als molekulare Maschinen<sup>[12,13]</sup>, in der Medizintechnik<sup>[14,15]</sup> uvm. infrage kommen.

Ein Beispiel für stimuli-responsive Verbindungen sind schaltbare Koordinationsverbindungen. Diese sind meistens aus 3d-Übergangsmetall-Kationen, z. B. Fe<sup>II</sup>, Fe<sup>III</sup> oder Co<sup>II</sup>, und organischen Multidentat-Liganden zusammengesetzt und können in mehreren (meta-)stabilen elektronischen Konfigurationen stabilisiert und reversibel zwischen diesen geschaltet werden. Im einfachsten Fall ist somit ein reversibler Übergang zwischen einer Low-Spin (LS) Konfiguration (mit minimalem Gesamtspin) und einer High-Spin (HS) Konfiguration (mit maximalem Gesamtspin) möglich, der auch als Spin-Crossover (SCO) bezeichnet wird. Dieser Übergang kann zum einen chemisch, z. B. durch Ligandenaustausch, Isomerisierung, Veränderung des pH-Werts und des Lösungsmittels, und zum anderen physikalisch, z. B. durch Änderung der Temperatur, Licht, Magnetfelder oder Röntgenstrahlung, induziert werden. Durch die mit dem

Übergang zwischen den Konfigurationen einhergehenden Änderungen verschiedener Materialeigenschaften der Verbindung, wie dem magnetischen Moment, der Farbe oder der Bindungslänge (und somit des Volumens), bieten diese metallorganischen Hybridmaterialien eine Grundlage für *bottom-up* Methoden zur Herstellung von molekularen Schaltern, haptischen Displays, Datenspeichern oder Sensoren im nanoskopischen Maßstab.<sup>[16–18]</sup> Die Verwendung der Verbindungen in technischen Anwendungen hängt dabei hauptsächlich von der Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$ , der Temperatur, bei der beide Konfigurationen zu gleichen Anteilen besetzt sind, und den Eigenschaften des Übergangs zwischen den Konfigurationen ab. Dieser kann sowohl graduell, abrupt oder in speziellen Fällen mit Hysteresen verlaufen.<sup>[11,16]</sup> So ist zum Beispiel ein Spinübergang oberhalb von Raumtemperatur für die meisten technischen Anwendungen nötig. Da sowohl  $T_{1/2}$  als auch die Form des Übergangs über geschickte chemische Modifikationen der Verbindungen veränderbar sind, können Systeme so gezielt für spezifische Anwendungen angepasst werden.<sup>[19]</sup> Zur Implementierung des Spin-Crossover Effektes in technischen Anwendungen wurden in den letzten Jahren eine Reihe von Methoden diskutiert, die sich vorwiegend mit den Möglichkeiten zur Herstellung von nanoskopischen Systemen auf Grundlage solcher Verbindungen beschäftigten. Dazu zählte z. B. die Herstellung von dünnen Filmen, Spin-Crossover Gelen, lithographisch hergestellten Strukturen oder Nanopartikeln.<sup>[20–23]</sup> Aufgrund der verschiedenen Herausforderungen der technischen Umsetzung sind allerdings bis heute nur wenige kommerzielle Anwendungen von Spin-Crossover Verbindungen bekannt.<sup>[24]</sup>

Der Fokus dieser Forschungsarbeit, die in zwei Teile gegliedert ist, liegt deswegen auf der Untersuchung und Entwicklung von Spin-Crossover Verbindungen und deren Anwendbarkeit in technischen Prozessen. Der erste Teil mit dem Titel *Derivatisierung der Spin-Crossover Verbindung  $[Fe(dpp)_2(NCS)_2] \cdot Py$*  (dpp: Dipyrido[3,2-a:2'3'-c]phenazin; Py: Pyridin) beschäftigt sich mit der gezielten Modifizierung des Schaltverhaltens einer literaturbekannten Spin-Crossover Verbindung. Diese weist neben scharfen Übergängen zwischen den elektronischen Konfigurationen in Abhängigkeit der Temperatur auch eine breite Hysterese auf, was die Verbindung für Anwendungen als Datenspeicher oder in haptischen Displays interessant macht.<sup>[25–27]</sup> Da die Übergänge zwischen den Konfigurationen allerdings unterhalb von 200 K stattfinden, ist ein Einsatz in gängigen Technologien schwierig und eine kommerzielle, technische Anwendung dieser Verbindung bisher nicht bekannt. Aus diesem Grund sollte mit Hilfe gezielter Derivatisierung der Verbindung das Schaltverhalten verändert und für potentielle Anwendungen auf Temperaturen um 297 K eingestellt werden. Des Weiteren wurden gezielt funktionelle Gruppen in die Verbindung eingefügt, um zum einen das Schaltverhalten der Verbindung zu beeinflussen und diese zum anderen für eine mögliche chemische Anbindung an Substrate, wie sie in einer späteren Anwendung nötig sein könnte, zugänglich zu machen.

Im zweiten Teil *Integration von Spin-Crossover Verbindungen in elektrogenesponnene Polymerfasern* ist der Fokus auf die Verwendungen von Spin-Crossover Verbindungen als Sensormaterial im nanoskopischen Maßstab gelegt. Nanosensoren zählen in der Nanotechnologie seit vielen Jahren als schnell wachsendes Forschungsgebiet.<sup>[28]</sup> Durch besseres Verständnis von nanoskopischen Phänomenen, der Weiterentwicklung von Produktionstechniken in der Nanotechnologie und nicht zuletzt wegen ihrer herausstechenden Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen Sensormaterialien konnte in vielen Bereichen in den vergangenen Jahren eine rasante Entwicklung beobachtet werden.<sup>[29]</sup> Neben der sterischen Überlegenheit gegenüber konventionellen Materialien, die zum Beispiel den Einsatz in der Analyse von zellulären Prozessen möglich macht, wird vor allem die hohe Sensitivität solcher Systeme als wichtige Eigenschaft genannt.<sup>[28,29]</sup> Eine Klasse von Materialien, die für die Entwicklung von Nanosensoren verwendet werden können, sind Polymerfasern.<sup>[30-32]</sup> Diese können heute relativ einfach, billig und in großen Mengen durch das Electrospinning-Verfahren hergestellt werden.<sup>[33]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden deswegen Polymerfasern und Spin-Crossover Verbindungen zu Kompositmaterialien vereint. Dazu wurde die Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen: 1,10-Phenanthrolin) in elektrogenesponnene Fasern integriert und das Verhalten der Verbindung in der Polymermatrix untersucht und charakterisiert. Die so entwickelten Systeme bieten eine Grundlage für die Entwicklung zukünftiger Spin-Crossover Nanosensorsysteme.

## 2 Stand der Forschung

### 2.1 Spin-Crossover Verbindungen

Das Spin-Crossover Phänomen (*kurz: SCO*) beschreibt den reversiblen Übergang zwischen verschiedenen elektronischen Konfigurationen einer Koordinationsverbindung durch externe Stimulation und wurde erstmals in den frühen dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts von CAMBI und MALETESTA anhand einer temperaturabhängigen Änderung der magnetischen Suszeptibilität von Fe<sup>III</sup> Koordinationsverbindungen beobachtet.<sup>[34,35]</sup> Zwar interpretierten die Wissenschaftler die Änderungen als Gleichgewicht von Isomeren verschiedener magnetischer Suszeptibilität und somit fehl, dennoch legten sie mit ihrer Entdeckung den Grundstein für bis heute andauernde Forschungsarbeiten an diesen speziellen Koordinationsverbindungen, die aber erst mit der Entdeckung und Erforschung der Fe<sup>II</sup>-Verbindung [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (mit phen: 1,10-Phenanthrolin und NCS: Thiocyanat) von BAKER und BOBONICH im Jahr 1964 immer mehr Beachtung fanden.<sup>[17,19,36]</sup> Aufgrund der Entdeckung weiterer Möglichkeiten der Stimulation eines solchen Übergangs, die Entdeckung einer Vielzahl weiterer Spin-Crossover Verbindungen und deren außergewöhnlichen Eigenschaften, werden Verbindung dieser Klasse bis heute erforscht und deren Anwendung in technischen Bereichen diskutiert.<sup>[16,18]</sup>

Der Spin-Crossover Effekt kann vereinfacht als das Schalten zwischen verschiedenen elektronischen Konfigurationen einer Koordinationsverbindung durch externe Stimulation beschrieben werden. Er tritt vorwiegend in Verbindungen, bestehend aus Metallzentren der Konfiguration d<sup>4</sup> bis d<sup>7</sup> in oktaedrischer Koordinationssphäre, vorwiegend in Fe<sup>II</sup>-, Fe<sup>III</sup>- und Co<sup>II</sup>-Koordinationsverbindungen, aber auch in Ni<sup>II</sup>, Co<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> und Mn<sup>III</sup>, auf.<sup>[17,18,37–40]</sup> Neben mononuklearen sind außerdem eine Reihe von multi- und polynuklearen Spin-Crossover Verbindungen bekannt.<sup>[41–46]</sup> Da der Übergang zwischen den elektronischen Konfigurationen der Verbindungen mit Änderungen der Materialeigenschaften einhergeht, werden diese Verbindungen seit vielen Jahren als innovative Materialien für die Miniaturisierung verschiedener Bauteile diskutiert.<sup>[17]</sup> Hier seien neben der Änderung der magnetischen Suszeptibilität, vor allem die Farbe, Bindungslänge, sowie molekulare Struktur und Wärmekapazität genannt.<sup>[16–18,47]</sup> Neben der thermischen Anregung konnten weitere Möglichkeiten zur Stimulation des Spin-Crossover Effekts gefunden werden. Dabei war vor allem die Anregung durch Licht, genannt *LIESST* (*light-induced excited spin state trapping*) bei tiefen Temperaturen ein Meilenstein.<sup>[48]</sup> Außerdem kann der Spin-Crossover zum Beispiel durch physikalische Parameter wie Druck, harte und weiche Röntgenstrahlung, aber auch chemische Veränderungen wie der Änderung des Lösemittels, Isomerisierung oder einen Ligandenaustausch initiiert werden.<sup>[41,49–56]</sup>



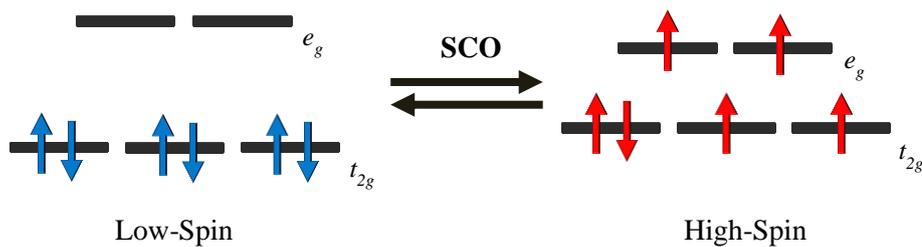


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Besetzung der im Ligandenfeld aufgespaltenen Orbitale für ein Metall mit einer d<sup>6</sup>-Konfiguration. Durch das stärker aufgesplante Ligandenfeld sind alle Elektronen in den t<sub>2g</sub>-Orbitalen mit minimalem Spin (Low-Spin Konfiguration, links) angeordnet. Bei kleiner Ligandenfeldaufspaltung werden auch die e<sub>g</sub>-Orbitale einfach besetzt. Es ergibt sich ein maximaler Spin (High-Spin Konfiguration, rechts).

Da die Ligandenfeldaufspaltung  $Dq$  nicht nur von der Art des Liganden abhängt, sondern auch eine Funktion des Abstands von Metall und Ligand ist  $r$ , kann über Gleichung (1)

$$10Dq(r) = 10Dq(r_0) \left( \frac{r_0}{r} \right)^6 \quad (1)$$

die Änderung der Ligandenfeldaufspaltung und mit Hilfe des Tanabe-Sugano-Diagramms auch die elektronische Energie von angeregten Zuständen bestimmt werden. Aus diesen Berechnungen kann ein Potentialtopfmodell, wie in Abbildung 3 dargestellt, für die unterschiedlichen Zustände beschrieben werden. Demnach kann die Reaktionskoordinate des Übergangs hinreichend genau durch Betrachtung des Metall-Ligand Bindungsabstandes beschrieben werden. Diese Vereinfachung ist möglich, da sich beim Übergang zwischen den Spinzuständen lediglich die Besetzung der Orbitale, nicht aber die Liganden ändern. Durch die Besetzung der stärker antibindend wirkenden e<sub>g</sub>-Orbitale im High-Spin Zustand der Verbindung, wird die Bindung geschwächt und somit länger. Die Reaktionskoordinate kann demnach eindimensional als Funktion der Metall-Ligand Normalschwingung beschrieben werden.<sup>[19]</sup>

Der Low-Spin Zustand kann demnach durch ein energetisch niedrigeres Grundschwingungsniveau als die High-Spin Konfiguration beschrieben werden, wobei die vertikale Differenz der Grundschwingungsniveaus  $\Delta E_{HL}$  nur von der Art der Liganden abhängt. Außerdem ist der durchschnittliche Metall-Ligand Abstand und somit die Bindungslänge der entsprechenden Bindung in der Low-Spin Konfiguration kleiner. Ist die Energiedifferenz zwischen den Schwingungsgrundniveaus sehr groß, ergibt sich ein Low-Spin Zustand. Bei ausreichend niedriger Energie des Grundzustands der High-Spin Konfiguration kann auch diese gegenüber der Low-Spin Konfiguration stabilisiert sein. Liegt der Abstand der Grundschwingungsniveaus, wie hier beschrieben, im Bereich der thermischen Energie

$$\Delta E_{\text{HL}} \cong k_{\text{B}}T \quad (2)$$

können beide Konfigurationen der Verbindung stabilisiert werden. Hierbei beschreibt die Low-Spin Konfiguration die thermodynamisch stabilste Form der Verbindung. Diese kann allerdings durch Anregung in ihren High-Spin Zustand überführt werden. Der High-Spin Zustand ist zwar thermodynamisch gegenüber der Low-Spin Konfiguration energetisch angehoben, wird aber durch die höhere elektronische Entartung und die größere Schwingungszustandsdichte entropisch begünstigt. Somit tritt eine Energiebarriere (hier: braun eingezeichnet) zwischen den beiden Zuständen auf, die für einen Übergang zwischen den Konfigurationen aufgebracht werden muss, der High-Spin Zustand ist metastabil.<sup>[19]</sup>

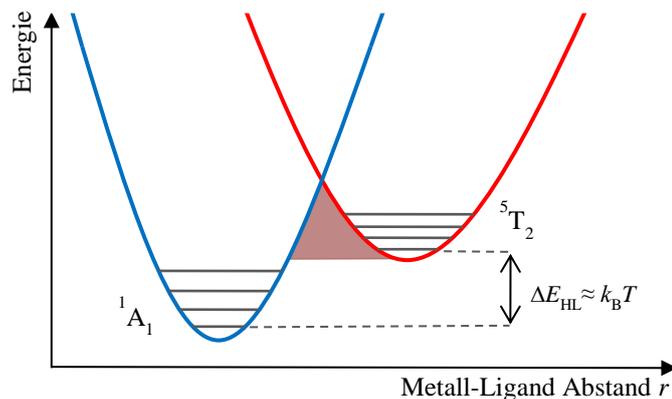


Abbildung 3: Schematische Darstellung der elektronischen Konfigurationen im Potentialtopfmodell. Die Low-Spin Konfiguration (blau) spiegelt einen  ${}^1A_1$  Zustand wieder und weist eine geringere Bindungslänge zwischen Metall und Ligand auf als der High-Spin Zustand (rot), der ein  ${}^5T_2$  Zustand ist.

### 2.1.2 Spin-Crossover Übergänge

Der Spin-Crossover Effekt kann sowohl im kristallinen und amorphen Festkörper, aber auch in Lösung auftreten und kann durch eine Reihe von Methoden charakterisiert und quantifiziert werden. Zu diesen zählen neben optischen Spektroskopien, die Messung der magnetischen Suszeptibilität, die Mößbauer-Spektroskopie, die Messung der Wärmekapazität und die strukturelle Analyse der Verbindungen.<sup>[16,58,59]</sup> Aus diesen Daten kann das Verhältnis zwischen HS und LS Konfiguration als prozentualer HS-Anteil  $\gamma_{\text{HS}}(T)$  in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden. Typische Kurvenverläufe für verschiedene Verbindungen sind in Abbildung 4 dargestellt.

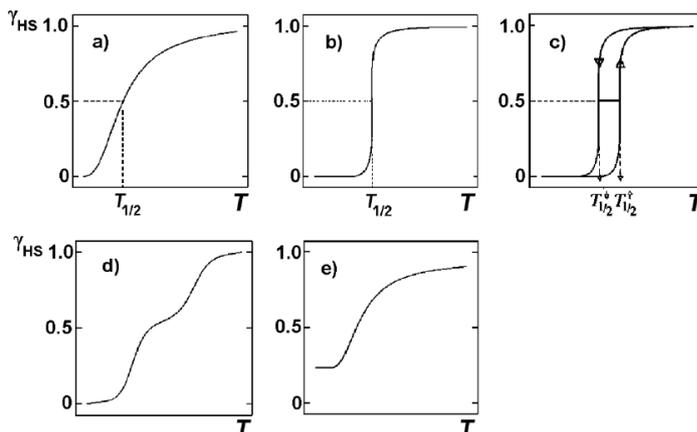


Abbildung 4: Darstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten des Spin-Crossover Übergangs: a) gradueller Übergang, b) abrupter Übergang, c) abrupter Übergang mit Hysterese, d) gradueller Übergang mit Zwischenstufe, e) gradueller, unvollständiger Übergang.<sup>[19]</sup>

Für unterschiedliche Verbindungen und Verbindungsklassen können unterschiedliche Kurvenverläufe erwartet werden. Grund dafür sind vornehmlich kooperative Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die einen direkten Einfluss auf das Schaltverhalten der Verbindung haben. Findet ein Spin-Crossover in einer gelösten Substanz statt, sind keine Wechselwirkungen zwischen den Komplexen zu erwarten, weshalb der Übergang graduell verläuft und einem Verhalten nach Boltzmann folgt (vgl. Abbildung 4 a). Treten in einem kristallinen Festkörper intermolekulare Wechselwirkungen auf, bewirkt der Einfluss der Zentren untereinander einen deutlich abrupteren Spinzustandswechsel in Abhängigkeit der Temperatur (s. Abbildung 4 b). Bei besonders großen intermolekularen Wechselwirkungen können Hysteresen auftreten (s. Abbildung 4 c). Außerdem können Übergänge stufenweise (s. Abbildung 4 d) oder unvollständig ablaufen (s. Abbildung 4 e), wenn Zwischenstufen besetzt werden oder die Verbindungen nicht vollständig in ihre jeweilige LS bzw. HS Konfiguration übergehen.<sup>[16,19,47]</sup> Aus den Kurven kann außerdem die Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$  oder  $T_c$  bestimmt werden. Diese ist definiert als die Temperatur, bei der sich die beiden Konfigurationen im Gleichgewicht befinden, der HS-Anteil also 50 % beträgt. Da die freie Enthalpie des Systems im Gleichgewicht gleich Null ist, kann die Übergangstemperatur mit der Änderung der Enthalpie und Entropie des Spinübergangs über Gleichung (3) verknüpft werden.

$$T_{1/2} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (3)$$

Der Einfluss der kooperativen Wechselwirkungen auf den Spinübergang ist in Abbildung 5 am Beispiel von drei strukturverwandten Verbindungen gezeigt. In allen Fällen handelt es sich um  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit einer  $\text{N}_6$ -Koordinationsphäre. Die Kationen werden

jeweils von zwei Thiocyanat-Monodentatliganden und zwei Bidentatliganden verzerrt oktaedrisch koordiniert. Da es sich hierbei um Mononukleare Spin-Crossover Verbindungen handelt, wird die Kooperativität einzig durch die intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt.<sup>[57]</sup> Diese sind hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen und  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen zwischen den Liganden zurückzuführen. Im konkreten Beispiel kann die Kooperativität auf die Wechselwirkungen zwischen den Bidentatliganden zurückgeführt werden. Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$  (btz: 2,2'-Bithiazoline) weist ausschließlich aliphatische Bidentatliganden auf, die keine Wechselwirkungen untereinander zeigen und ein graduelles Schaltverhalten der Verbindung verursachen.<sup>[60]</sup> Die aromatischen Bidentatliganden in der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (phen: 1,10-Phenanthrolin) können dagegen untereinander wechselwirken, was zu einem abrupten Schaltübergang der Verbindung führt.<sup>[36,60,61]</sup> Durch weitere Vergrößerung des aromatischen Systems in der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{Py}$  (dpp: Dipyrido[3,2-a:2'3'-c]phenazin; Py: Pyridin) werden die intermolekularen Wechselwirkungen weiter verstärkt, sodass eine Hysterese mit abrupten Spinübergängen auftritt.<sup>[25–27,57,62]</sup>

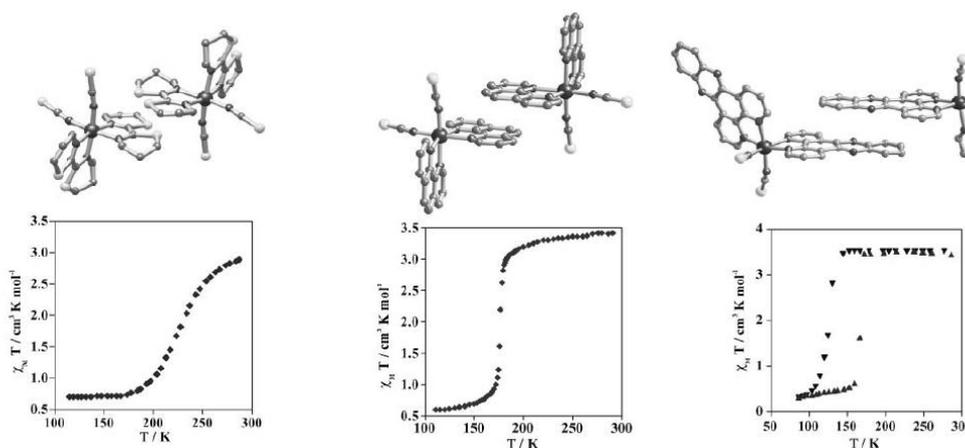


Abbildung 5: Kristallographisch ermittelte Strukturen (oben) und temperaturabhängige magnetische Momente der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$  (links),  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (mitte) und  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{Py}$  (rechts) zur Veranschaulichung der strukturellen Einflüsse auf die Form des Spinübergangs.<sup>[57]</sup>

### 2.1.3 Chemische Einflüsse auf den Spin-Crossover Effekt

Die Schalteigenschaften von Spin-Crossover Verbindungen können durch chemische Modifizierung der Systeme verändert und die Schalttemperatur  $T_{1/2}$  sowie Hystereseverhalten manipuliert werden. Hierzu werden neben dem Austausch ganzer Liganden auch die Substitution bestimmter Teile der Koordinationssphäre, Metallverdünnung, der Einbau von Lösemittelmolekülen oder nicht koordinierenden Anionen in das Kristallgitter oder auch der Austausch verschiedener Isotope diskutiert.<sup>[16,17,19]</sup> Um Spin-Crossover Verbindungen für technische Anwendungen anzupassen, wurde deshalb in den letzten Jahrzehnten eine Vielzahl von Untersuchungen

auf diesem Gebiet durchgeführt.<sup>[63]</sup> GÜTLICH *et al.* weisen allerdings darauf hin, dass man durch gezielte Modifizierung der Spin-Crossover Systeme den Einfluss auf das Schaltverhalten nur für gelöste Substanzen vorhersagen könne. In Festkörpern würden der Einfluss der kooperativen Wechselwirkungen die Anpassung erschweren bis unmöglich machen.<sup>[19]</sup> Trotzdem bietet die chemische Modifizierung das Potential, Spin-Crossover Verbindung für spezielle Anforderungen anzupassen, weshalb beispielhaft einige Beispiele für eine solche Modifikation Beachtung finden sollen.

Zunächst soll in diesem Rahmen der Einfluss des Ligandenaustausches am Beispiel der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  beleuchtet werden, welche ein abruptes Schaltverhalten bei einer Temperatur von  $T_{1/2} = 175 \text{ K}$  zeigt.<sup>[61]</sup> Durch Austausch der Thiocyanat- durch Selenocyanat-Liganden wird die Schalttemperatur durch den Einfluss der stärkeren Selenocyanat-Liganden zu einer höheren Temperatur auf  $T_{1/2} = 235 \text{ K}$  verschoben.<sup>[64,65]</sup> Auch die Verwendung anderer Monodentatliganden führt zu unterschiedlichen Konfigurationen. Werden zum Beispiel schwächere Liganden, wie Cyanat-, Chlorid-, Bromid-, Iodid- oder Azid-Anionen eingesetzt, können ausschließlich Verbindungen in ihrer HS Konfiguration erhalten werden, die keinen thermisch induzierbaren Spin-Crossover zeigen. Starke Liganden, wie Cyanid-Anionen oder Stickstoffdioxid führen dagegen zu klassischen LS Verbindungen.<sup>[66-69]</sup> Werden die Monodentatliganden komplett durch einen weiteren, dritten Bidentatliganden ersetzt, wird die Ligandenfeldaufspaltung so stark vergrößert, dass die Verbindung auch ausschließlich in ihrer LS Konfiguration vorliegt.<sup>[19,70]</sup>

Durch Substitution bestimmter funktioneller Gruppen an den 1,10-Phenanthrolin-Liganden der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  kann das Schaltverhalten der Verbindung ebenfalls modifiziert werden. Wird zum Beispiel ein Proton, in der zweiten Position durch eine Methyl-Gruppe substituiert, entsteht die Verbindung  $[\text{Fe}(2\text{-Me-phen})_2(\text{NCS})_2]$ , die ausschließlich in der HS Konfiguration vorliegt und keine temperaturabhängige Änderung des Spinzustands zeigt.<sup>[18,71,72]</sup> Die analoge Verbindung  $[\text{Fe}(4\text{-Me-phen})_2(\text{NCS})_2]$ , in der die Methyl-Gruppe nicht an der zweiten sondern vierten Position in das Ligandsystem eingeführt wurde, zeigt dagegen den Spin-Crossover Effekt mit einer Schalttemperatur von  $T_{1/2} = 215 \text{ K}$ .<sup>[73]</sup> Diese ist im Vergleich zur Ausgangssubstanz vergrößert. Die durch doppelte Substitution von Protonen durch Methyl-Gruppen an den Positionen vier und sieben erhaltene Verbindung  $[\text{Fe}(4,7\text{-Me-phen})_2(\text{NCS})_2]$  weist auch ein temperaturabhängiges Besetzungsverhalten der beiden elektronischen Konfigurationen auf. Es können jedoch eine Hysterese von etwa 3 K und deutlich zu kleinerer Temperatur verschobene Übergangstemperaturen von  $T_{1/2\uparrow} = 121,7 \text{ K}$  bei Aufheizen und  $T_{1/2\downarrow} = 118,6 \text{ K}$  beim Abkühlen bestimmt werden.<sup>[18,74]</sup>

Bereits aus den gezeigten Beispielen kann abgeleitet werden, dass eine Vorhersage der Veränderung des Schaltverhaltens durch chemische Veränderung der Liganden nur bedingt möglich ist. Neben den elektronischen (induktive und mesomere) Effekten, die die Basizität und somit die Donor-Fähigkeit des koordinierenden Atoms beeinflussen, wird das Schaltverhalten auch durch sterische Effekte beeinflusst. Diese können nicht hinreichend genau vorhergesagt werden, weshalb die gezielte Einstellung des Schaltverhaltens im Festkörper kaum zu realisieren ist.<sup>[19]</sup> Trotzdem sind in den letzten Jahren vermehrt Ansätze zur Klassifizierung, der Vorhersage und dem Design von Spin-Crossover Verbindungen publiziert worden, die einen wichtigen Beitrag auf dem Weg zur konzipierten Spin-Crossover Verbindung liefern.<sup>[18,75–77]</sup>

#### 2.1.4 Anwendung von Spin-Crossover Verbindungen

Da es sich bei dem Spin-Crossover Phänomen um einen molekularen Schalteffekt handelt, eignen sich Verbindung dieser Klasse für Anwendungen in der Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen nach dem *bottom-up* Prinzip.<sup>[78]</sup> Speziell die hohe Sensitivität gegenüber verschiedenen physikalischen und chemischen Einflüssen und die abrupt eintretenden Änderungen der Materialeigenschaften infolge des Wechsels der elektronischen Konfigurationen auf einem molekularen Level machen Spin-Crossover Verbindungen für eine solche Verwendung interessant.<sup>[47,78–80]</sup> Aus diesem Grund wird in den letzten Jahren vermehrt der Einsatz solcher Verbindungen in der Datenspeicherung, als molekulare Schalter, in haptischen Displays, als Sensormaterialien uvm. diskutiert und erforscht.<sup>[16,47,78,80,81]</sup> Um den gehobenen Anforderungen für die Miniaturisierung solcher Bauteile gerecht zu werden, sind besondere Eigenschaften der Koordinationsverbindungen gefordert. So sollte die Schalttemperatur der Verbindungen nahe Raumtemperatur liegen, das Schaltverhalten eine Hysterese aufweisen, die chemische und physikalische Stabilität gegeben sein, kurze und energiearme Anregung möglich sein und keine Eigenschaftsänderungen zwischen Bulk-, Nano- und Molekularmaterial der Verbindung auftreten.<sup>[78–80,82]</sup> Trotz des großen Potentials von Spin-Crossover Verbindungen sind bisher nur wenige technische Anwendungen, wie zum Beispiel als thermochrome Farben, bekannt, oder es konnten bisher nur Modellsysteme, z. B. für Datenspeicher, Sensoren oder Displays hergestellt werden.<sup>[24,83,84]</sup>

Obwohl die Verwendung als molekulare Materialien möglich erscheint, wurde in den letzten Jahren vermehrt zunächst an der Miniaturisierung in einen nanoskopischen Maßstab gearbeitet. Zum Beispiel sind bis heute eine Vielzahl von Spin-Crossover Nanopartikel Systemen entwickelt worden. In den letzten Jahren konnten beachtliche Erfolge in diesem Gebiet errungen werden, sodass heute eine Reihe von schaltbaren

Nanopartikeln bekannt sind, die kleiner als 10 nm sind und zudem Hysterese-Effekte zeigen.<sup>[85–88]</sup> Diese bilden die Brücke zwischen einzelnen Molekülen und den jeweiligen Bulk-Materialien und sind deshalb besonders interessant für die Verwendung in Kolloid-Systemen, Dünnschichten oder anderen nanoskopischen Bauteilen.<sup>[79,89–93]</sup> So konnten außerdem über verschiedene Methoden, wie *Langmuir-Blodgett*, Lithographie oder *self-assembly thin-films* gezielte Anordnung der Spin-Crossover Verbindungen auf Oberflächen dargestellt werden, die Beispiel-Systeme für die Verwendung in möglichen Datenspeichersystemen oder haptischen Displays sein können.<sup>[24,52,78,80,83,90–95]</sup> Außerdem konnten dreidimensionale Netzwerk-Verbindungen, auch Hofmann-artige Metall-Gerüst-Verbindungen genannt, synthetisiert werden, die Poren aufweisen, in denen Moleküle eingelagert werden können. Die eingelagerten Verbindungen haben einen direkten Einfluss auf das Schaltverhalten der Verbindungen, weshalb sich die Materialien ideal für sensorische Anwendungen eignen.<sup>[96–98]</sup> Außerdem werden auch Hybridmaterialien diskutiert, in denen zum Beispiel das Zusammenspiel einer elektrisch leitfähigen Komponente oder von fluoreszierenden Verbindung mit den Eigenschaften von Spin-Crossover Verbindungen verknüpft wird.<sup>[16,63]</sup>

Die Nutzung des Größenvorteils der Spin-Crossover Verbindungen als molekulare Materialien setzt allerdings auch die Kontaktierbarkeit einzelner Moleküle voraus. Aus diesem Grund rückte auch dieses Thema in den letzten Jahren verstärkt in den Fokus, sodass neue Techniken entwickelt wurden und es GOPAKUMAR *et al.* im Jahr 2012 sogar gelang, den Spinübergang eines einzelnen Moleküls durch ein Elektron zu induzieren.<sup>[24,99]</sup>

Zusammenfassend haben Spin-Crossover Verbindungen das große Potential, in der Zukunft einen elementaren Bestandteil in der Entwicklung und Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen, wie Sensoren, Datenspeichern o.ä., einzunehmen.<sup>[79]</sup> Die Miniaturisierung bestimmter Systeme wurden dabei genauso vorangetrieben, wie die gezielte Anordnung auf Oberflächen. Somit könnte es in Zukunft möglich sein, mit Hilfe des *bottom-up approach* elektronische oder sensorische Bauteile im Nanomaßstab zu entwickeln und herzustellen. Der Einsatz bzw. die Anwendung von Spin-Crossover Materialien in technischen Produkten heutzutage ist dagegen bisher sehr selten, weshalb weiterhin intensive Forschung an diesem Thema nötig ist und innovative Systeme entwickelt werden müssen.<sup>[80]</sup>

## 2.2 Polymerfasern

### 2.2.1 Anwendung von Polymerfasern

Mit der fortschreitenden Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen und der generellen Entwicklung in der Materialforschung haben Polymerfasermaterialien in der Nanotechnologie in den letzten Jahren erheblich an Bedeutung gewonnen. Grund dafür sind zum Beispiel die geringen Herstellungskosten, eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten sowie einfache Herstellungsverfahren. Vor allem aber die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung flexibel zu gestalten und Kompositfasern zu synthetisieren, weckt das Interesse an Polymerfasern. Somit können die Eigenschaften der Fasern gezielt auf die gewünschten Parameter angepasst werden.<sup>[100]</sup> Auf dieser Grundlage werden Polymerfasern heute in Anwendungen als Filtermaterialien, in der Biomedizintechnik, mikro-/nanoskopischen elektronischen Bauteilen, in der Katalyse und der Sensorik diskutiert oder bereits verwendet.<sup>[101,102]</sup> Da außerdem die Herstellung von Fasern und auch die Skalierung auf industriellen Maßstab weiter vorangetrieben werden konnte, sind Polymerfasern eine Grundlage für innovative Materialien.<sup>[103]</sup>

In den letzten Jahren wird darüber hinaus intensiv der Einsatz von optischen Polymerfasern in nanophotonischen und optoelektronischen Anwendungen diskutiert. Diese eignen sich für den Einsatz in organischen Leuchtdioden, organischen Transistoren, in der Sensorik oder in der Photovoltaik.<sup>[31,103-107]</sup> So konnten zum Beispiel Sensoren für chemische und biologische Spezies auf Grundlage von optischen Fasern hergestellt werden, die eine Reihe von Vorteilen gegenüber gängigen Materialien aufweisen. Durch ihre nanoskopische Größe zeigen die Systeme oft eine sehr hohe Sensitivität.<sup>[108]</sup> Werden zudem besondere Marker oder funktionelle Gruppen in die Fasern eingebracht, ist zudem eine sehr hohe Selektivität bei gleichbleibend hoher Sensitivität gegenüber gezielt bestimmbarer Spezies möglich. Weitere Vorteile von optischen Polymerfasern sind außerdem die vielseitige Anwendbarkeit, eine schnelle Reaktion der Systeme auf die zu detektierende chemische oder physikalische Änderung und die Möglichkeit, durch den Aufbau von Kompositfasern andere nutzbare Eigenschaften in die Fasern zu integrieren.<sup>[32,109]</sup> In den letzten Jahren konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass (nanoskopische) Polymerfasern als Lichtleiter eingesetzt werden können.<sup>[33,100]</sup> Aufgrund der relativ kleinen Brechungsindizes von Polymeren ist der Transport von Licht allerdings eingeschränkt, kann aber durch das Einbringen von Nanopartikeln oder Quantenpunkten in die Fasern und daraus folgenden größeren Brechungsindizes verbessert werden.<sup>[110]</sup> Sogar in Fasern, deren Durchmesser geringer ist als die Wellenlänge des Lichts, kann bei homogener Dicke und Oberfläche elektromagnetische Strahlung geleitet werden.<sup>[111]</sup> So ist es möglich, optische Fasern und deren Komposite für sensorische Anwendungen zu nutzen.<sup>[30,110,112,113]</sup>

## 2.2.2 Electrospinning

Eines der am häufigsten eingesetzten Verfahren zur Herstellung von 1-dimensionalen Polymerfasern ist das Electrospinning, durch das Fasern mit Durchmessern von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern dargestellt werden können. Es können z. B. reine Polymerfasern aus synthetischen oder natürlichen Polymeren, Polymerblends, Kompositfasern oder sogar Keramikfasern hergestellt werden, die für eine Vielzahl von Anwendungen interessant sein können oder bereits Anwendung finden.<sup>[114–118]</sup>

Gegenüber anderen Methoden zur Faserherstellung, wie *drawing*, *template synthesis*, *phase separation* oder *self-assembly* von Fasern, erweist sich das Electrospinning aufgrund des einfachen Prozesses und der damit verbundenen Möglichkeit zur technischen Vergrößerung am geeignetsten.<sup>[101]</sup> Weitere besondere Vorteile von elektrogesponnenen Polymerfasern gegenüber anderen 1-dimensionalen Nanostrukturen sind u.a. die extrem große Länge der herstellbaren Fasern, die große Oberfläche, die Entwicklung von Porenstrukturen, die hohe Reinheit der hergestellten Fasern und die Möglichkeit der Anordnung des Polymers auf molekularer Ebene.<sup>[116]</sup>

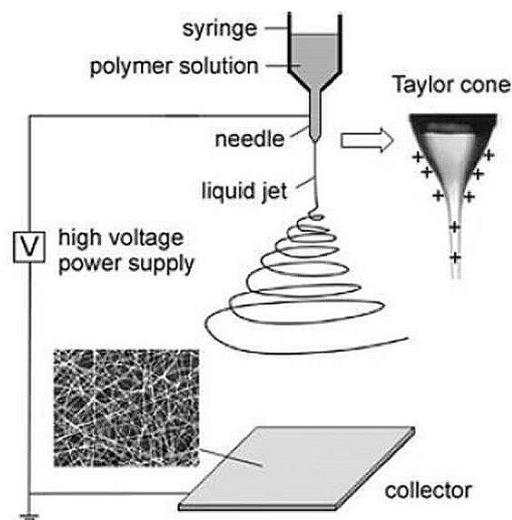


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Aufbaus des Electrospinning-Prozesses.<sup>[116]</sup> Außerdem ist eine REM-Aufnahme von ungeordnet abgelegten Fasern auf dem Kollektor und ein Bild des Taylor-Cones, inkl. eingezeichneter positiver Ladungen, zu erkennen.

Das Electrospinning-Verfahren beruht auf der Wirkung von elektrostatischen Kräften auf freie Ladungsträger einer polymerischen Flüssigkeit und kann als eine Variante des Electrospayings angesehen werden.<sup>[119]</sup> Der Aufbau des gängigen Verfahrens, der in Abbildung 6 gezeigt ist, besteht aus einer Spritze mit Nadel, die mit einer Polymerlösung oder -schmelze befüllt ist und über einen Motor kontinuierlich entleert werden kann, einem Kollektor und einer Hochspannungsquelle. Makroskopisch kann die Bildung von Fasern durch das kontinuierliche Herausziehen einer Faser aus einem Tropfen bei Anlegen einer Hochspannung zwischen der Nadel und dem Kollektor beschrieben werden.

Die mikroskopische Betrachtung des Prozesses auf Grundlage des Spinnens von Fasern aus einer Polymerlösung beginnt mit der Bildung eines Tropfens der Polymerlösung an der Nadel, der durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit stabilisiert wird. Durch Anlegen einer Hochspannung (meist Gleichspannung) wird die Oberfläche des Tropfens geladen, wodurch vorwiegend zwei Kräfte auf bzw. im Tropfen wirken. Zum einen stoßen sich die gleichen Ladungen an der Oberfläche des Tropfens ab, was eine Gegenkraft zur Oberflächenspannung der Lösung darstellt und den Tropfen destabilisiert. Zum anderen wird der Tropfen durch Coulomb-Kräfte vom entgegengesetzt geladenen Kollektor angezogen. Übersteigt die Summe der beiden genannten Kräfte die Rückhaltekraft der Oberflächenspannung, kollabiert die Oberfläche und somit auch der Tropfen. Es bildet sich der so genannte Taylor-Cone, der in Abbildung 6 dargestellt ist. Sind die Kräfte, die zum Kollaps des Tropfens führen, zu groß, setzt ein unkontrollierter Spraying-Prozess ein, durch den eine Vielzahl kleiner Tropfen entstehen, die in Richtung Kollektor beschleunigt werden. Durch gezielte Einstellung des Gleichgewichts der repulsiven und attraktiven Kräfte, kann der Prozess allerdings stabilisiert werden und aus dem Taylor-Cone mit konstanter Geschwindigkeit ein Strahl der Lösung gezogen werden. Dieser wird in Richtung des Kollektors beschleunigt, wobei das Lösemittel verdampft, der Strahl somit verjüngt wird und eine Polymerfaser entsteht. Die Dicke der Faser kann dabei von mehreren Mikrometern auf wenige Nanometer abnehmen. Der Verlauf der Fasern ist über einen stabilen Bereich konstant, ehe er aufgrund der elektrostatischen Abstoßung durch auf der Oberfläche verbliebene Ladung diffus wird. Diese Ladung wird beim Auftreffen der Faser auf den Kollektor abgegeben und die Faser aufgrund des diffusen Verlaufs ungeordnet (vgl. Abbildung 1 REM-Aufnahme) auf diesem abgelegt. Die Geschwindigkeit des Ablegens der Fasern kann dabei bis zu  $40 \text{ ms}^{-1}$  betragen.<sup>[114,116,120]</sup>

Neben einer zufälligen Anordnung der Fasern auf einem Substrat ist es darüber hinaus möglich, die Fasern gezielt anzuordnen oder sogar zu vereinzeln. So ist eine Ausrichtung der abgelegten Fasern unter anderem durch den Einsatz von drehenden Kollektoren möglich.<sup>[114]</sup> Wird zum Beispiel eine rotierende Trommel verwendet, deren Drehgeschwindigkeit gleich oder größer der Geschwindigkeit des Ablegens der Fasern ist, kann diese orientiert aufgewickelt werden. Eine solche Anordnung ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt. Wird die Ablagefläche durch den Einsatz einer Scheibe verringert, kann die Orientierung aufgrund höherer effektiver elektrischer Felder sogar noch gesteigert werden.<sup>[121]</sup>

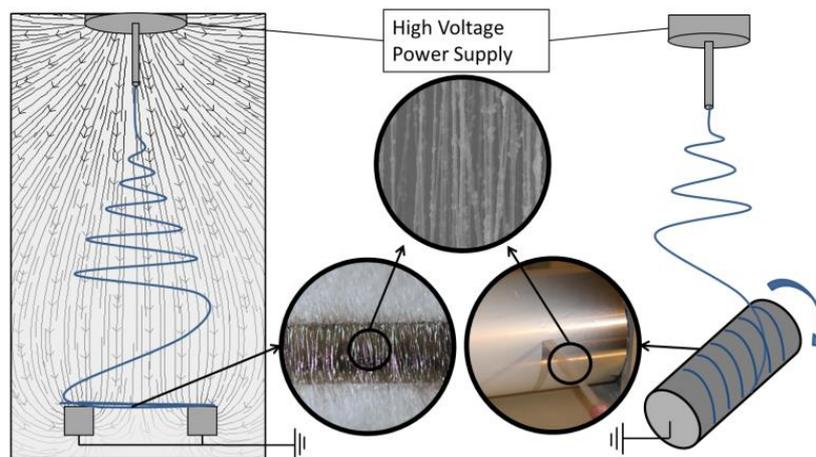


Abbildung 7: Schematische Darstellung des orientierten Spinnens von Polymerfasern durch Electrospinning mit Hilfe von *gap-spinning* (links) und auf eine rotierende Trommel (rechts).<sup>[122]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Orientierung und Vereinzelung der Fasern ist das in Abbildung 7 dargestellte Gap-Spinning. Hier wird die Faser auf zwei räumlich getrennte Kollektoren gesponnen und kann somit orientiert zwischen den beiden Kollektoren abgelegt werden.<sup>[123]</sup> Neben den genannten Methoden werden außerdem zum Beispiel der Einsatz von multiplen elektrischen Feldern oder mikrostrukturierten Gerüst-Kollektoren zum orientierten Ablegen von Polymerfasern diskutiert.<sup>[101,114]</sup> Der Vereinzelung von Fasern ist durch *near-field* Electrospinning möglich. Bei diesem Verfahren wird der übliche Abstand zwischen Polymertropfen und Kollektor vom Zentimeter in den Millimeter und Submillimeter Maßstab verkleinert. Durch den deutlich geringeren Abstand ist eine bessere Kontrolle der Fasern möglich, da kein diffuser Bereich auftritt. Somit können die Fasern kontrolliert auf einem Substrat abgelegt werden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode sind außerdem die deutlich geringeren benötigten Spannungen.<sup>[120,124]</sup>

Der Electrospinning-Prozess wird durch mehrere Parameter beeinflusst, die in Folge kurz erläutert und deren Einfluss auf die synthetisierten Fasern dargestellt wird. Die Parameter können grob in zwei Gruppen, den intrinsischen Eigenschaften der Polymerlösung und den apparativen Einstellungen, unterteilt werden. Die intrinsischen Eigenschaften der Polymerlösung werden zunächst durch das eingesetzte Polymer bestimmt. Abhängig vom mittleren Molekulargewicht, der Polydispersität, des Glaspunktes und des Schmelzpunktes verhalten sich unterschiedliche Polymere beim Electrospinning-Prozess verschieden. Des Weiteren spielt die Viskosität der Lösung, die sich aus der Konzentration des Polymer und der Wahl des Lösemittels ergibt, eine entscheidende Rolle. So kann durch eine Erhöhung der Viskosität, beeinflusst von einer größeren Konzentration des Polymers, zum Beispiel der Faserdurchmesser vergrößert werden. Zu geringe Viskositäten führen dagegen zu einem Abreißen des Strahls vom Taylor-Cone, was eine Vielzahl kurzer Fasern oder ein Electrospinning-Prozess zur Folge hat. Ein weiterer wichtiger Parameter der Lösung ist die elektrische Leitfähigkeit. Wird diese zum Beispiel durch Zusatz eines

Salzes erhöht, verringert sich der Durchmesser der resultierenden Fasern. Weitere intrinsischen Eigenschaften der Polymerlösung sind u.a. die Polarität und die Oberflächenspannung.<sup>[101,115,116]</sup>

Apparativ kann eine Vielzahl von Parametern den Electrospinning-Prozess bestimmen. Einer der wichtigsten ist die Stärke des angelegten elektrischen Feldes, das unmittelbaren Einfluss auf die Dicke der Fasern hat. Zu hohe elektrische Felder führen außerdem zum Einsetzen des Electrospraying-Prozesses. Außerdem spielt auch der Abstand zwischen Nadel und Kollektor eine entscheidende Rolle. Zum einen wird darüber indirekt die Stärke des elektrischen Feldes beeinflusst, zum anderen werden die „Flugzeit“ der Fasern und somit auch die Geschwindigkeit der Fasern bestimmt. So führen größere Abstände zu einem geringeren Faserdurchmesser. Einen weiteren apparativen Parameter stellt der Vorschub der Polymerlösung dar. Ist dieser größer, wird mehr Volumen der Lösung pro Zeit nachgeliefert, was zu einer Verbreiterung der Polymerfasern führt. Der Durchmesser ist außerdem vom Durchmesser der Nadelspitze und der Art des Kollektors abhängig. Werden die Fasern zum Beispiel mit Hilfe eines Trommelkollektors aufgefangen, der mit einer höheren Geschwindigkeit rotiert als die Fasern auf dem Kollektor auftreffen, kann es zu einer Elongation der Fasern kommen, deren Durchmesser dadurch verringert wird. Weitere wichtige Parameter sind darüber hinaus die Luftfeuchtigkeit, die Temperatur und die Atmosphäre, die einen direkten Einfluss auf die Viskosität und die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösemittels und somit den Durchmesser der Fasern haben.<sup>[101,115,116]</sup> Es sei außerdem erwähnt, dass die genannten Parameter einen großen Einfluss auf die Morphologie der resultierenden Fasern haben. Diese ist häufig sehr inhomogen, weist z. B. häufig so genannte *beads* – eine Verbreiterung der Fasern in Form von Perlen – auf, die durch eine zu geringe Konzentration des Polymers begründet werden und lässt sich oft nur durch die Optimierung der Parameter verbessern.<sup>[101,125]</sup>

Eine Besonderheit der elektrogesponnen Polymerfasern ist die Möglichkeit multifunktionale Materialien herzustellen. Diese vereinen die besonderen Eigenschaften der Fasern mit denen anderer Technologien. Es können zum Beispiel elektrisch leitfähige,<sup>[126]</sup> piezoelektrische,<sup>[127]</sup> oder fluoreszierende Polymerfasern<sup>[128]</sup> synthetisiert werden.<sup>[101]</sup> Außerdem ist es möglich, Kompositfasern aus Polymeren und anorganischen Materialien herzustellen. So werden zum Beispiel der Einbau verschiedener Nanopartikel (z. B. Silber,<sup>[129]</sup> Silica,<sup>[130]</sup> Ruß,<sup>[131]</sup> Magnetit<sup>[132]</sup> uvm.), Kohlenstoffnanoröhren<sup>[133]</sup> oder molekulare Komponenten (Medikamente,<sup>[134]</sup> Farbstoffe,<sup>[135]</sup> Enzyme<sup>[136]</sup> uvm.) beschrieben. Durch das Verspinnen von Keramik-Präkusoren und Polymeren und der anschließenden Calciniierung ist es darüber hinaus möglich, reine Keramik-Fasern herzustellen, die zum Beispiel aus Siliziumdioxid und/oder Titandioxid bestehen.<sup>[137,138]</sup> Außerdem ist auch die nachträgliche Modifizierung der elektrogesponnenen Polymerfasern möglich. Hierzu werden in der Literatur verschiedene Ansätze einer Funktionalisierung der Polymerfasern beschrieben. Eine der einfachsten Methoden ist die

Beschichtung der Oberfläche über klassische Beschichtungstechniken. So ist zum Beispiel die elektrostatische Anbindung von fluoreszierenden Molekülen<sup>[139]</sup> oder Titandioxid-Nanopartikeln beschrieben.<sup>[116,140]</sup> Des Weiteren können verschiedene physikalische Techniken, wie CVD und PVD, für die Abscheidung von Metallen, Keramiken oder Polymeren verwendet werden.<sup>[141]</sup> Weitaus aufwendiger können die Fasern auch chemisch modifiziert werden. Durch Einbringen funktioneller Gruppen ist so die kovalente Anbindung verschiedener Komponenten an den Oberflächen der Fasern möglich.<sup>[116]</sup> Durch die beschriebenen Möglichkeiten zur Modifikation können somit eine Vielzahl innovativer Kompositmaterialien hergestellt werden, deren Anzahl durch die gezielte Auswahl der Komponenten weiter vergrößert werden kann.<sup>[116]</sup>

### 3 Derivatisierung der Spin-Crossover Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$

#### 3.1 Grundlagen und Herangehensweise

Die in diesem Teil der Dissertationsschrift beschriebenen Forschungsarbeiten sind der Modifikation einer literaturbekannten Spin-Crossover Verbindung gewidmet. Ziel der durchgeführten Arbeiten war es, die Koordinationsverbindung gezielt chemisch zu modifizieren, um zum einen das Schaltverhalten gezielt verändern und die Spinübergangstemperatur auf Werte um Raumtemperatur verschieben zu können sowie zum anderen eine Vorarbeit zur Anbindung der Verbindungen an Oberflächen für weitere Forschungsprojekte zu leisten. Die gezielte chemische Modifizierung erfolgte durch den Austausch von spezifischen Liganden, sowie der Einführung verschiedener funktioneller Gruppen innerhalb des Systems.

Als Ausgangsverbindung diente die in der Literatur erstmals im Jahr 1998 durch ZHONG *et al.* beschriebene Verbindung mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ .<sup>[25]</sup> Diese ist aus einem zweiwertigen Eisen-Kation, welches durch zwei negativ geladene Thiocyanat-Anionen, die in *cis*-Position jeweils einfach an das Eisen-Kation koordinieren, sowie durch zwei Bidentatliganden, die jeweils zwei freie Koordinationsstellen des Eisens koordinieren, aufgebaut. Bei den Bidentatliganden handelt es sich um die Verbindung Dipyrido[2,3-*a*:2',3'-*c*]phenanzin (kurz: dpp), welche in Abbildung 8 schematisch dargestellt ist. In der Abbildung ist außerdem die kristallographisch ermittelte Struktur der Koordinationsverbindung nach ZHONG *et al.* dargestellt.

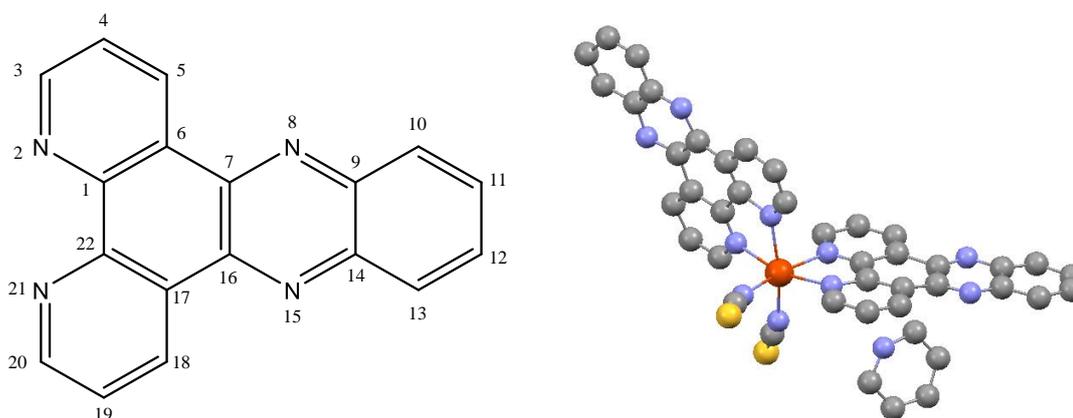


Abbildung 8: Struktur des dpp-Bidentatliganden inklusive der Nummerierung der Atome (links) und Struktur der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$  nach ZHONG *et al.* (rechts).<sup>[25]</sup> Das oktaedrisch koordinierte Eisenzentrum (rot) ist von zwei dpp-Bidentatliganden, aufgebaut aus Stickstoff (blau) und Kohlenstoff (grau), umgeben. Außerdem sind zwei Thiocyanat-Anionen an das Eisen-Kation koordiniert (Schwefel: gelb) und ein Pyridin Molekül in die Struktur eingebaut.

Die Verbindung ist abgeleitet von der ersten entdeckten Eisen(II) Spin-Crossover Verbindung Di-Isothiocyanat-bis(1,10-Phenanthrolin)-Eisen(II) mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .<sup>[36]</sup> Die Verbindung wurde erstmals in den frühen 60er Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts zunächst von BAKER *et al.* und wenig später von KÖNIG *et al.* untersucht und zeigte den Spin-Crossover Effekt mit einer Spin-Übergangstemperatur von  $T_{1/2} = \sim 170 \text{ K}$ .<sup>[68,142]</sup> Spätere Untersuchungen bestätigten diese Ergebnisse und zeigten einen kompletten Spin-Übergang von der High-Spin Konfiguration bei hohen Temperaturen in die Low-Spin Konfiguration bei tiefen Temperaturen. Als Spin-Übergangstemperatur werden durchgehend Werte um  $T_{1/2} = 174 - 176 \text{ K}$  angegeben.<sup>[61,64]</sup> Im weiteren Verlauf konnten in den letzten Jahrzehnten neben dem thermisch induzierten Spinzustandswechsel weitere physikalische Stimuli zur Einleitung des Spin-Crossovers erforscht werden. Als Beispiele seien die Anregung durch Druck, weiche (SOXIESST) und harte Röntgenstrahlung (HAXIESST), durch die Einstrahlung von Licht (LIESST) sowie der Einfluss von Magnetfeldern auf die Besetzung des Spinzustands der Verbindung genannt.<sup>[51,56,143,144]</sup>

Das von ZHONG *et al.* vorgestellte System  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$  zeichnet sich durch die Vergrößerung des aromatischen Systems innerhalb der Bidentatliganden aus, welches durch die Erweiterung der Liganden um zwei weitere aromatische Ringe implementiert wurde.<sup>[25]</sup> Die Vergrößerung des aromatischen Systems zeigt unmittelbare Auswirkungen auf den beobachteten Übergang zwischen High-Spin und Low-Spin Konfiguration. Zum einen wird durch die erhöhte Elektronendichte im aromatischen System die koordinative Bindung zwischen den Donor-Stickstoff-Atomen der Bidentatliganden und dem Eisen(II)-Zentrum geschwächt. Dies führt zu einer Verringerung der Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$ .

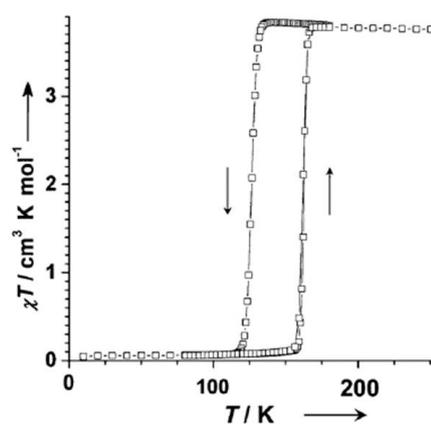


Abbildung 9: Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$  nach SHEPHERD *et al.*<sup>[27]</sup> Die Messungen wurden in einem SQUID-Magnetometer durchgeführt und zeigen das Auftreten einer Hysterese beim Übergang zwischen Low- und High-Spin Konfiguration beim Aufheizen und High- und Low-Spin Konfiguration beim Abkühlen.

Zum anderen führt es vor allem zu deutlich erhöhten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Molekülen, die durch den Einbau von einem Pyridinmolekül pro Formeleinheit in das Kristallgitter verstärkt werden und sich in Form von ausgeprägten  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen äußern.<sup>[25-27]</sup> Daraus resultieren große Unterschiede zwischen der Spin-Übergangstemperatur zwischen der High- und Low-Spin Konfiguration und zwischen der Low- und High-Spin Konfiguration, es ergibt sich eine Hysterese. Die Spinübergangstemperaturen wurden mit  $T_{1/2\uparrow} = 163 \text{ K}$  und  $T_{1/2\downarrow} = 123 \text{ K}$  angegeben.<sup>[25]</sup> Die auftretende Hysteresekurve nach SHEPHERD *et al.* ist in Abbildung 9 gezeigt.

Auf Grundlage dieser Verbindung wurden verschiedene Modifikationen durchgeführt und unterschiedliche Einflüsseffekte auf das Schaltverhalten der dargestellten Derivate untersucht. Außerdem wurden funktionelle Gruppen eingeführt, die potentiell Ankergruppen für die Anbindung der Verbindung an Oberflächen genutzt werden können. Die gezielte Modifikation erfolgte zum einen durch den Austausch der Thiocyanat-Monodentatliganden durch verschiedene Pseudohalogenid-Liganden. Die Pseudohalogenid-Monodentatliganden werden nach der spektrochemischen Reihe in verschiedene Donorstärken eingeteilt, die aufgrund von unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen und induktiven Effekten erklärt werden können. Daraus ergibt sich ein direkter Einfluss auf die Koordinationssphäre der Koordinationsverbindung und somit der Theorie nach zu einer Veränderung des Schaltverhaltens der Spin-Crossover Verbindung. Diese Einflüsse konnten sowohl für die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  als auch für verschiedene Systeme auf Grundlage von Eisen(III)-Kationen bestätigt werden und sollen im Rahmen dieser Arbeit für Derivate des Systems  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$  untersucht werden.<sup>[64,65,145,146]</sup>

Außerdem wurde eine gezielte Modifikation der dpp-Bidentatliganden durch Einbringen verschiedener funktioneller Gruppen durchgeführt und der Einfluss dieser Substituenten auf die elektronischen Eigenschaften der Koordinationsverbindung untersucht. Hierbei können vor allem mesomere und induktive Effekte innerhalb des aromatischen Systems die Koordinationssphäre beeinflussen und die elektronische Konfiguration des Eisen(II)-Kations verändern. Außerdem kann diese durch strukturelle Veränderung beeinflusst werden, die durch sterische Effekte der eingeführten funktionellen Gruppen begründet werden können.<sup>[75,146]</sup> Die teilweise drastischen Veränderungen der elektronischen Eigenschaften einer Koordinationsverbindung durch das Einbringen verschiedener Substituenten konnte ebenfalls unter anderem für das System  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  gezeigt werden und soll im Rahmen dieser Arbeit für Systeme auf Grundlage der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$  durchgeführt werden.<sup>[66,147]</sup>

### 3.2 Experimentelle Arbeiten

Die experimentellen Arbeiten zur Derivatisierung der Spin-Crossover Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$  teilen sich in zwei Stufen ein, die im Folgenden genauer vorgestellt und beschrieben werden. Einer kurzen Einführung innerhalb dieses Abschnitts sollen die synthetischen Arbeiten zur Herstellung der modifizierten dpp Bidenten-Liganden folgen. Im Anschluss werden die Verfahren zur Synthese der Eisen-Koordinationsverbindungen beschrieben. Der letzte Teil des Kapitels *experimentelle Arbeiten* wird sich der Beschreibung der analytischen Methoden widmen, die zur Charakterisierung der Verbindungen und deren elektronischen Konfigurationen eingesetzt wurden.

Die im Rahmen dieser Forschungsarbeiten synthetisierten Verbindungen werden mit der allgemeinen Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{R}_2)_2(\text{A})_2]\cdot x\text{Py}$  beschrieben und leiten sich von der oben beschriebenen, literaturbekannten Verbindung ab. R spiegelt in dieser Formel die eingeführten Substituenten an den Positionen 11 und/oder 12 der dpp-Liganden (vgl. Abbildung 8) wider, während A den Monodentatliganden und x der molaren Menge des im Kristallgitter eingebauten Pyridins entspricht. Die literaturbekannte Verbindung wird nach dieser Summenformel demnach mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{H}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 1\text{Py}$  beschrieben.

Beim Austausch der Monodentatliganden kamen zwei weitere Pseudohalogenid-Anionen zum Einsatz. Dabei handelte es sich um Selenocyanat- und Cyanat-Anionen, die in Verbindung mit nicht-substituierten dpp-Liganden zu Eisen(II)-Koordinationsverbindungen umgesetzt wurden. Bei der Modifikation der dpp-Liganden mit funktionellen Gruppen wurden sowohl einfach als auch zweifach substituierte Liganden hergestellt. Bei der einfachen Substitution, die in Position 11 der Verbindung (vgl. Abbildung 8) durchgeführt wurde, kamen Methyl-, Chloro-, Nitro-, Amino- und Carboxy-Gruppen zum Einsatz. Bei den zweifach substituierten Systemen wurden die Positionen 11 und 12 (vgl. Abbildung 8) jeweils entweder mit Methyl- oder Chloro-Substituenten dargestellt. Unter Einsatz aller dieser Bidentatliganden und Thiocyanat-Monodentatliganden wurden Eisen(II)-Koordinationsverbindungen hergestellt und untersucht. Zusammenfassend wurden die Koordinationsverbindungen mit folgenden Summenformeln im Rahmen dieser Forschungsarbeit hergestellt und analysiert:

- Austausch der Monodentatliganden:
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2] \cdot 0,5\text{Py}$
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2] \cdot 0,2\text{Py}$
  
- Einfache Substitution der Bidentatliganden:
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$
  
- Zweifache Substitution der Bidentat-Liganden:
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$
  - └  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$

Die Darstellung der Eisen-Koordinationsverbindung erfolgte über eine dreistufige Reaktionsführung. Zunächst wurden die Bidentatliganden aus verschiedenen Edukten synthetisiert. In einem zweiten Schritt wurde ein Eisen(II)-Salz mit dem Kaliumsalz des jeweiligen koordinierenden Anions und Pyridin umgesetzt und letztlich beide synthetisierten Zwischenverbindungen zur gewünschten Eisen-Koordinationsverbindung umgesetzt. Die genannten Schritte werden im Folgenden ausführlich beschrieben und sind schematisch in Abbildung 10 dargestellt.

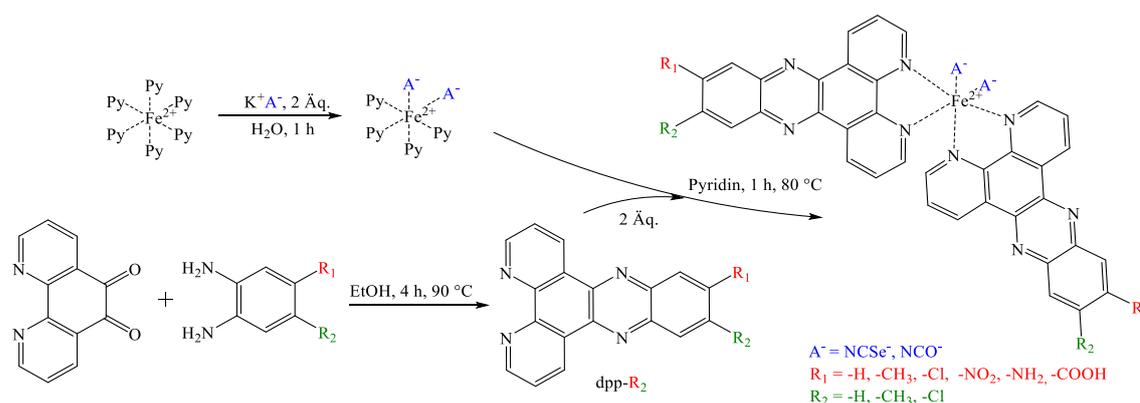


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Eisen-Koordinationsverbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{A})_2] \cdot x\text{Py}$ . Zunächst erfolgt die Synthese der zwei Zwischenstufen: Herstellung eines Eisen-Dipseudohalogenid-Pyridin-Komplexes (oben, links) und Synthese der dpp-Liganden (unten, links). Anschließend werden die beiden Zwischenstufen zusammen zu den Verbindungen umgesetzt (rechts).

Alle verwendeten Chemikalien wurden bei der Firma Sigma-Aldrich Co. LLC. Kommerziell erworben und – sofern nicht explizit erwähnt – ohne weitere Bearbeitung verwendet.

### 3.2.1 Synthese der Bidentatliganden auf dpp-Basis

Die Synthese der Bidentatliganden erfolgte auf Grundlage der durchgeführten Arbeiten von ARANCIBIA *et al.*<sup>[148]</sup> für einfach substituierte Liganden und von KLEINWEISCHÉDE *et al.*<sup>[149]</sup> und HUANG *et al.*<sup>[150]</sup> für zweifach substituierte Verbindungen. Die Reaktionsführung ist schematisch in Abbildung 11 gezeigt.

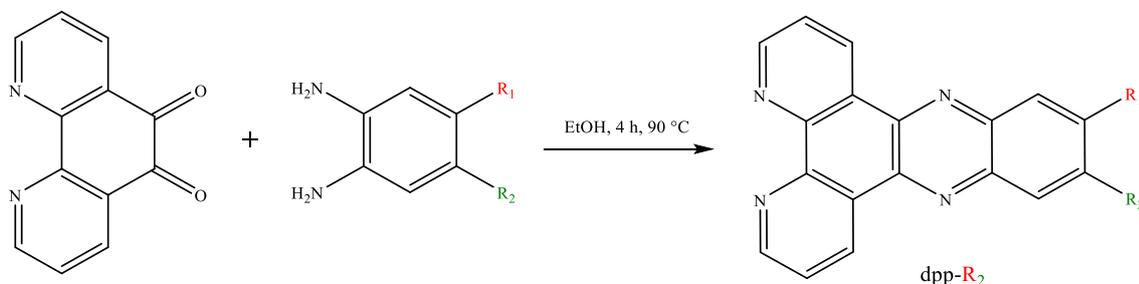


Abbildung 11: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der Synthese der modifizierten Bidentatliganden auf dpp-Basis.

Im Folgenden wird das experimentelle Vorgehen bei den Synthesen der hergestellten Liganden beschrieben und Messdaten, die zur Charakterisierung der Verbindungen dienen sollen, angegeben. Dazu werden Ergebnisse der IR-Spektroskopie, der NMR-Spektroskopie und der ESI-Massenspektrometrie herangezogen. Die Spektren und ergänzende Messdaten sind im Anhang beigefügt.

#### dpp-H:

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (0,750 g, 3,568 mmol, 1 Äq.) und *ortho*-Phenylendiamin (0,386 g, 3,568 mmol, 1 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt und 50 mL Ethanol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 7,5 h bei 95 °C gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit kaltem Ethanol gewaschen und abschließend in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 92 % .

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  400 MHz) ( $\delta$ , ppm): 9,68 (dd, 2H), 9,31 (dd, 2H), 8,39 (q, 2H), 7,95 (q, 2H), 7,83 (q, 2H). ESI-MS: 283,08 [M+H]. IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1574, 1488, 1414, 1361, 1338, 1074, 810, 762, 740.

#### dpp-CH<sub>3</sub>:

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (0,841 g, 4 mmol, 1 Äq.), 3,4-Diaminotoluol (0,550 g, 4,5 mmol, 1,125 Äq.) und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (wenige mg, Kat.) wurden in einen Kolben gegeben und in 100 mL Ethanol gelöst. Das Gemisch wurde 4 h unter Rühren auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurde die Lösung auf etwa 60 mL eingengt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wurde mit Ethanol gewaschen und abschließend in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 50,6 % ,

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 400 MHz) ( $\delta$ , ppm): 9,66 (d, 2H), 9,30 (d, 2H), 8,26 (d, 1H), 8,14 (s, 1H), 7,80 (m, 3H), 2,75 (s, 3H). ESI-MS: 297,10 [M+H]. IR (KBr) ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3417, 1618, 1573, 1494, 1480, 1404, 1360, 1072, 823, 806, 740.

#### **dpp-Cl:**

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (0,701 g, 3,33 mmol, 1 Äq.) und 4-Chlor-1,2-Phenylendiamin (0,475 g, 3,33 mmol, 1 Äq.) wurden in 50 mL Ethanol gelöst und für 7 h bei 95 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel entfernt und der entstandene Feststoff in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 71 %.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz) ( $\delta$ , ppm): 9,50 (dq, 2H), 9,26 (dd, 2H), 8,27 (s, 1H), 8,21 (d, 1H), 7,80 (dd, 2H), 7,77 (m, 1H). ESI-MS: 317,06 [M+H]. IR (KBr) ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3373, 1610, 1585, 1504, 1484, 1477, 1445, 1405, 1357, 1072, 927, 825, 741, 619.

#### **dpp-NO<sub>2</sub>:**

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (0,5 g, 2,38 mmol, 1 Äq.) und 4-Nitro-1,2-Phenylendiamin (0,364 g, 2,38 mmol, 1 Äq.) wurden in jeweils 20 mL Ethanol gelöst. Zur Lösung des Dions wurde Essigsäure (0,5 mL, Kat.) gegeben und die beiden Lösungen anschließend vereint. Das Gemisch wurde für 4 h bei 95 °C gerührt und wenige mL Ethanol zugegeben. Anschließend wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und mit Ethanol und Aceton gewaschen. Abschließend wurde in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 80 %.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz) ( $\delta$ , ppm): 9,70 (qq, 2H), 9,33 (s, 1H), 9,32 (d, 2H), 8,70 (dd, 1H), 8,58 (d, 1H), 7,90 (m, 2H). ESI-MS: 328,11 [M+H]. IR (KBr) ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3384, 1602, 1579, 1522, 1482, 1460, 1426, 1408, 1344, 1299, 1272, 1213, 1064, 831, 739.

#### **dpp-NH<sub>2</sub>:**

dpp-NO<sub>2</sub> (0,238 g, 1 mmol, 1 Äq.) wurde in 200 mL Ethanol gelöst und 10% Pd auf Kohlenstoff (0,4 g, Kat.) zugegeben. Anschließend wurde Hydrazin (10 mL, 0,312 mol, 312 Äq.) zugesetzt und die Lösung für 4 h unter Rühren auf 95 °C erhitzt. Der unlösliche Feststoff wurde abfiltriert und die Lösung anschließend auf 50 mL eingengt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit wenig Ethanol und Aceton gewaschen und in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 90 %.

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub> 400 MHz) ( $\delta$ , ppm): 9,43 (qq, 2H), 9,13 (qq, 2H), 8,04 (d, 1H), 7,88 (s, 2H), 7,49 (dd, 1H), 7,14 (d, 1H). ESI-MS: 298,08[M+H]. IR (KBr) ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3420, 3334, 1632, 1613, 1582, 1410, 1333, 1279, 1211, 1076, 816, 740.

#### **dpp-COOH:**

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (0,315 g, 1,50 mmol, 1 Äq.) und 3,4-Aminobenzoesäure (0,228 g, 1,5 mmol, 1 Äq.) wurden in 30 mL Ethanol gelöst und 10 h unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und in Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 85 %. Da die Verbindung in sämtlichen zur Verfügung stehenden deuterierten Lösemitteln unlöslich war, konnte die Substanz nicht mit der NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

ESI-MS: 327,08 [M<sup>+</sup>], IR (KBr) ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3423, 2854, 1714, 1624, 1581, 1479, 1469, 1451, 1411 1359, 1235, 1207, 1073, 814, 761, 738.

**dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**: Durchgeführt von S. Baskas im Rahmen seiner Bachelorarbeit.<sup>[151]</sup>

1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (1,010 g, 4,80 mmol, 1 Äq.) und 4,5-Dimethyl-1,2-phenylendiamin (0,800 g, 5,870 mmol, 1,22 Äq.) wurden in einem Kolben vorgelegt und in 40 mL Methanol gelöst. Das Gemisch wurde für 2 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 75 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 400 MHz) ( $\delta$ , ppm): 9,55 (dd, 2H), 9,26 (dd, 2H), 7,99 (s, 2H), 7,79 (m, 2H), 2,57 (s, 6H). ESI-MS: 311,07 [M+H], 683,04 [M<sub>2</sub> + Na + CH<sub>3</sub>CN]. IR (KBr) ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3421, 2969, 1632. 1576, 1479, 1462, 1399, 1219, 1132, 1072, 864, 813, 745.

**dpp-Cl<sub>2</sub>**: Durchgeführt von S. Baskas im Rahmen seiner Bachelorarbeit.<sup>[151]</sup>

Eine Mischung von 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (1,010 g, 4,805 mmol, 1,02 Äq.) und 4,5-Dichloro-1,2-phenylendiamin (0,830 g, 4,69 mmol, 1 Äq.) wurde in 40 mL Methanol gelöst und für 2 h unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 66 %.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> 400 MHz) ( $\delta$ , ppm): 9,48 (dd, 2H), 9,30 (dd, 2H), 8,42 (s, 2H), 7,81 (m, 2H). ESI-MS: 350,96 [M+H], 764,81 [M<sub>2</sub> + Na + CH<sub>3</sub>CN]. IR (KBr) ( $\nu_{\max}$ , cm<sup>-1</sup>): 3422, 3031, 1559, 1470, 1443, 1396, 1355, 1099, 883, 743.

### 3.2.2 Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel

#### [Fe(dpp)<sub>2</sub>(A)<sub>2</sub>]-xPy

Die Koordinationsverbindungen der allgemeinen Summenformel [Fe(dpp)<sub>2</sub>(A)<sub>2</sub>] wurden auf Grundlage der von ZHONG *et al.*<sup>[25]</sup> und KUSZ *et al.*<sup>[26]</sup> beschriebenen Syntheseroute hergestellt. Alle Synthesen wurden unter Ausschluss von Luft durch die Verwendung von Schlenk-Techniken unter Argon Atmosphäre hergestellt. In dieser Versuchsreihe wurden die Verbindungen [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] und [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>] synthetisiert. Zur Herstellung wurde das Kaliumthiocyanat durch Kaliumselenocyanat bzw. Kaliumcyanat ersetzt. Zunächst wurde Eisen(II)-chlorid mit Pyridin und dem jeweiligen Salz umgesetzt und die entstandene Verbindung anschließend mit dem Bidentatliganden zur Reaktion gebracht. Die Synthesen der Zwischenstufen erfolgte nach der von SUFFREN *et al.*<sup>[152]</sup> am Beispiel von [Fe(py)<sub>4</sub>(NCS)<sub>2</sub>] publizierten Methode und wurde für die Synthese mit anderen Kaliumsalzen analog durchgeführt. Die jeweiligen Synthesen, die schematisch

in Abbildung 12 dargestellt sind, werden im Folgenden vorgestellt. Außerdem werden die Ergebnisse der IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie und Elementaranalyse angegeben, die zur Charakterisierung der entstandenen Verbindungen dienen.

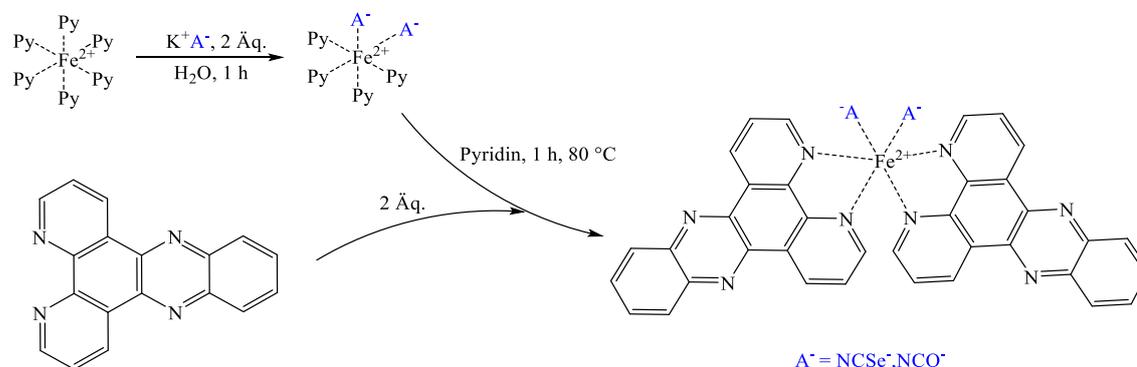


Abbildung 12: Schematische Darstellung der Reaktionsführung zur Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{A})_2] \cdot x\text{Py}$ .

### **$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2] \cdot 0,5\text{Py}$ :**

Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat (0,397 g, 2 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden in einem Schlenk-Kolben unter Argon Atmosphäre vorgelegt. Anschließend wurden unter Rühren Pyridin (1,720 g, 1,75 mL, 21,74 mmol, 10,87 Äq.) in 30 mL Wasser zugegeben. Zum Gemisch wurde anschließend Kaliumselenocyanat (0,576 g, 4 mmol, 2 Äq.) in 15 mL Wasser gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde im Argonstrom abfiltriert und abschließend bei vermindertem Druck im Exsikkator getrocknet.

Anschließend wurde der Feststoff (0,698 g, 1,2 mmol, 1 Äq.) in 30 mL Pyridin gelöst und unter Rühren auf 80 °C erhitzt. Zusätzlich wurde Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,677 g, 2,4 mmol, 2 Äq.) unter Erhitzen in 70 mL Pyridin gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren bei 80 °C langsam zur ersten Lösung hinzuge tropft und das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Lösemittel im Unterdruck entfernt, der ausgefallene Feststoff im Argonstrom abfiltriert und dieser unter vermindertem Druck im Exsikkator getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3449, 2060, 1637, 1577, 1492, 1417, 1358, 1076, 815, 764, 733. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ( $m/z$ ): 310,91 ( $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$ ), 451,10 ( $[\text{Fe}(\text{dpp})_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 2,64 (2,43), C: 53,50 (54,96), N: 15,67 (16,87). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 4,4 (4,5).

### **$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2] \cdot 0,2\text{Py}$ :**

Eisen(II)-chlorid (1,3 g, 6,51 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden unter Argonatmosphäre vorgelegt und Pyridin (2,041 g, 2 mL, 25,80 mmol, 3,96 Äq.) in 35 mL Wasser zugegeben. Anschließend wurde langsam eine Lösung von

Kaliumcyanat (1,056 g, 13,02 mmol, 2 Äq.) in Wasser zugegeben und das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit einem Pyridin/Ethanol-Gemisch (10 Vol.-%) gewaschen und unter vermindertem Druck im Exsikkator getrocknet.

Anschließend wurde der Feststoff (0,442 g, 1,2 mmol, 1 Äq.) in 30 mL Pyridin gelöst und auf 80 °C erhitzt. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung von Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,677 g, 2,4 mmol, 2 Äq.), gelöst in 70 mL heißem Pyridin, gegeben. Das Gemisch wurde unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt und über Nacht stehen gelassen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und unter vermindertem Druck im Exsikkator getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3449, 2202, 2169, 1579, 1492, 1419, 1360, 1076, 829, 766, 736. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ( $m/z$ ): 283,00 ( $\text{dpp}+\text{H}^+$ ), 450,948 ( $[\text{Fe}(\text{dpp})_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 2,66 (2,86), C: 55,63 (64,79), N: 14,36 (19,88). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 1,9 (2,2).

### 3.2.3 Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel

#### $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_2(\text{NCS})_2]\cdot x\text{Py}$

Die Synthesen der Koordinationsverbindungen der allgemeinen Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_2(\text{NCS})_2]$  erfolgten auf Grundlage der von SUFFREN *et al.*<sup>[152]</sup>, ZHONG *et al.*<sup>[25]</sup> und KUSZ *et al.*<sup>[26]</sup> beschriebenen Synthesen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]$ . Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  diente als Grundlage für alle weiteren Verbindungen und wurde deshalb für alle weiteren Synthesen in einem Batch hergestellt. Durch Einsatz der in 3.2.1 beschriebenen modifizierten Bidentatliganden wurden verschiedene Koordinationsverbindungen hergestellt. Die Synthesen dieser sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Alle Synthesen erfolgten unter Schutzgasatmosphäre (Argon oder Stickstoff) und sind schematisch in Abbildung 13 dargestellt.

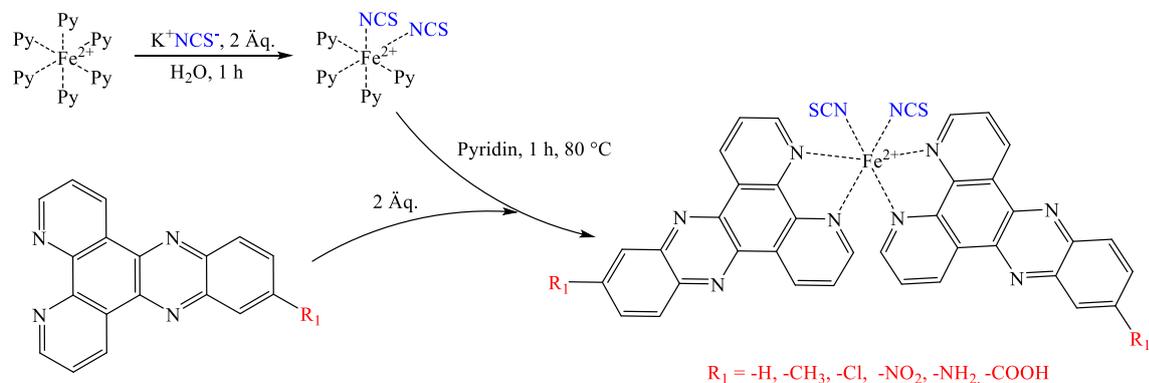


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Synthese der Verbindungen mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_2(\text{NCS})_2]\cdot x\text{Py}$ .

**$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ :**

Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat (1,300 g, 6,52 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden in einem Kolben vorgelegt und anschließend Pyridin (2,041 g, 2 mL, 25,80 mmol, ~ 4 Äq.) gelöst in 30 mL Wasser zugegeben. Unter Rühren wurde Kaliumthiocyanat (1,280 g, 13,17 mmol, ~ 2 Äq.) in 15 mL Wasser zugetropft und das Gemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Feststoff wurde im Stickstoffstrom abfiltriert und abschließend im Exsikkator bei vermindertem Druck getrocknet.

 **$[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$ :**

$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (0,244 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden unter Rühren bei 80 °C in 80 mL Pyridin gelöst. Gleichzeitig wurde 11-Methyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,148 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) in 20 mL warmen Pyridin gelöst. Diese Lösung wurde langsam und unter starkem Rühren in die erste Lösung getropft. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 11 Tage stehen gelassen. Anschließend wurden wenige mL des Lösemittels im Stickstoffstrom entfernt und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wurde in 35 mL Pyridin umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3438, 3066, 2069, 1625, 1576, 1496, 1407, 1358, 1079, 1045, 824, 735. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (m/z): 471,97 ( $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 3,34 (3,16), C: 61,40 (62,83), N: 16,28 (18,32). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 18,8 (17,1).

 **$[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$ :**

$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (0,244 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden in 80 mL Pyridin gelöst und auf 80 °C erhitzt. Unter Rühren wurde langsam eine warme Lösung von 11-Chlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,158 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) zugetropft. Das Gemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 11 Tage stehen gelassen. Anschließend wurden wenige mL Pyridin im Stickstoffstrom entfernt, der dann ausgefallene Feststoff abfiltriert und dieser im Exsikkator bei vermindertem Druck getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3430, 2924, 2062, 1597, 1488, 1440, 1408, 1354, 1091, 1077, 815, 736, 700. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (m/z): 502,99 ( $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 2,68 (2,25), C: 56,86 (56,66), N: 16,40 (17,39). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 16,6 (16,4).

**$[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$ :**

$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (0,244 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) wurde in 20 mL Pyridin gelöst und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) zugegeben. Außerdem wurde 11-Nitrodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,163 g, 0,5 mmol, 1 Äq) unter starkem Erhitzen in 30 mL Pyridin gelöst und langsam unter Rühren bei 60 °C in die erste Lösung getropft. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 1 h weitergerührt und anschließend für 11 Tage stehen gelassen. Anschließend wurden wenige mL der Pyridins im Stickstoffstrom entfernt und der dann ausgefallene Feststoff abfiltriert. Dieser wurde unter Vakuum im Exsikkator getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3445, 2062, 1575, 1525, 1488, 1411, 1344, 1072, 1043, 832, 735. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (m/z): ( $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 2,61 (2,19), C: 49,05 (55,21), N: 12,99 (20,33). Masseverlust bis 250 °C (% , kalk.): 23,7 (22,3).

 **$[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$ :**

$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (0,244 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden in 80 mL Pyridin gelöst und die Lösung auf 80 °C erhitzt. 11-Aminodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,149 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) wurde in 20 mL heißem Pyridin unter Einsatz eines Ultraschallbads gelöst und anschließend langsam zur ersten Lösung zugetropft. Dann wurde das Gemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt und für 11 Tage stehen gelassen. Abschließend wurden wenige mL des Pyridins im Stickstoffstrom entfernt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3442, 2096, 2065, 1633, 1599, 1498, 1442, 1359, 1070, 1039, 755, 699. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (m/z): 473,57 ( $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 3,23 (2,89), C: 50,03 (59,53), N: 15,77 (21,92). Masseverlust bis 250 °C (% , kalk.): 24,4 (23,6).

 **$[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$ :**

$[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (0,244 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden bei 80 °C in 80 mL Pyridin gelöst und anschließend langsam eine Suspension von 11-Carboxydipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,163 g, 0,5 mmol, 1 Äq.) in 20 mL warmen Pyridin zugetropft. Das Gemisch wurde für 1 h gerührt und dann 11 Tage stehen gelassen. Dann wurden wenige mL des Pyridins im Stickstoffstrom verdampft und der entstandene Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3420, 2065, 1598, 1484, 1441, 1356, 1215, 1068, 1037, 765, 698. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (m/z): ( $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 3,58 (2,44), C: 55,59 (58,26), N: 15,96 (16,99). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 40,5 (40,1).

### 3.2.4 Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel

#### $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$

Die Synthese der Verbindungen mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2]$  erfolgte nach der von ZHONG *et al.*<sup>[25]</sup> und KUSZ *et al.*<sup>[26]</sup> beschriebenen Synthese der Beispielverbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]$ . Die Zwischenstufe  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  wurde auf Grundlage der Synthese, beschrieben von SUFFREN *et al.*<sup>[152]</sup>, durchgeführt. Das allgemeine Vorgehen ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

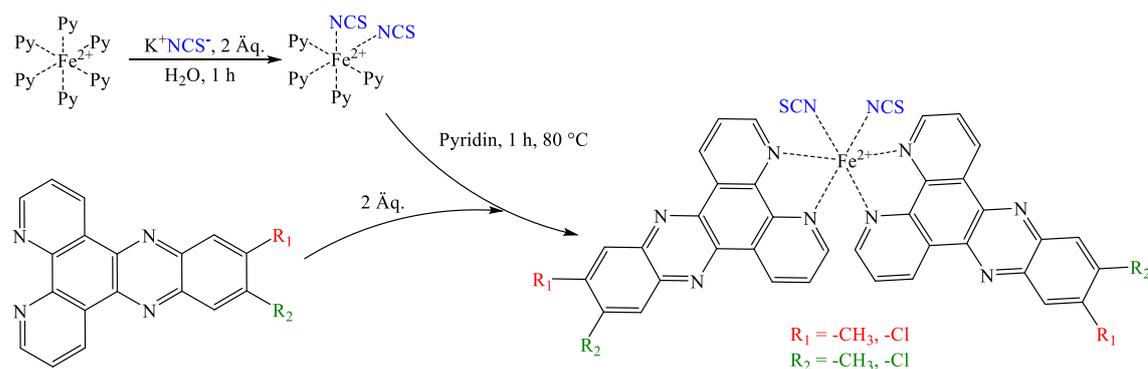


Abbildung 14: Schematische Darstellung der Synthese der Verbindungen mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{A})_2] \cdot x\text{Py}$ .

Die Vorstufe  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  wurde wie in Abschnitt 3.2.3 beschrieben synthetisiert. Die Umsetzung mit den modifizierten Bidentatliganden ist nachfolgend dargestellt.

**$[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$ :** Durchgeführt von S. Baskas im Rahmen seiner Bachelorarbeit.<sup>[151]</sup>

11,12-Dimethyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,145 g, 0,46 mmol, 2 Äq.) wurde bei 120 °C in 15 mL Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung von  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (0,112 g, 0,23 mmol, 1 Äq.) in 15 mL Pyridin zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht langsam abgekühlt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurde.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3457, 2110, 2064, 1488, 1472, 1406, 1354, 1221, 1077, 866, 814, 730. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ( $m/z$ ): 492,99 ( $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 3,15 (3,56), C: 63,38 (63,64), N: 16,89 (17,67). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 0 (0).

**$[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ :** Durchgeführt von S. Baskas im Rahmen seiner Bachelorarbeit.<sup>[151]</sup>

11,12-Dichlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin (0,152 g, 0,43 mmol, 1,86 Äq.) wurde unter Rühren bei 120 °C in 15 mL Pyridin gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung von  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  (0,105 g, 0,23 mmol, 1 Äq.) in 15 mL Pyridin zugetropft

und das Gemisch unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3447, 2070, 2055, 1599, 1483, 1442, 1356, 1212, 1103, 737, 699. ESI-MS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) ( $m/z$ ): 553,80 ( $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{Cl})_2)_3]^{2+}$ ). Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 2,49 (1,84), C: 53,02 (52,20), N: 15,81 (16,02). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 1,9 (2,2). Masseverlust bis 200 °C (% , kalk.): 19,8 (21,3).

### 3.2.5 Methoden zur Untersuchung der synthetisierten Eisen-Koordinationsverbindungen

Zur Charakterisierung der dargestellten Koordinationsverbindungen wurde eine Vielzahl von verschiedenen Methoden verwendet, die im Folgenden vorgestellt werden sollen. Wenn nicht anders beschrieben, erfolgten die Messungen nach gängigem Vorgehen.

Die NMR-Messungen wurden im Institut der Organischen Chemie in Hannover an einem Bruker DPX 400X Spektrometer bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Lösemittel dienten jeweils die deuterierten Modifikationen des Dimethylsulfoxids und des Chloroforms. Ebenfalls im Institut für Organische Chemie wurden die ESI-Massenspektren an einem Micromass Q-Tof Premier Spektrometer aufgenommen. Als Lösemittel wurden je nach Löslichkeit Acetonitril und Methanol genutzt. Außerdem wurden die CHN-Elementaranalysen an einem VarioEL durchgeführt. Dazu wurden die Proben zunächst für mehrere Tage bei 200 °C im Ofen getrocknet und so mögliche Rückstände des Lösemittels im Kristall vorab entfernt.

Die TG-Messungen zur Bestimmung des molaren Anteils des Lösemittels Pyridin, das in die Struktur eingeschlossen ist, wurden am Institut für Anorganische Chemie an einem STA 409 PC der Firma Netzsch durchgeführt. Als Spülgas wurde ein Argon/Sauerstoff-Gemisch mit dem Verhältnis 4:1 verwendet und die Probe mit einer Heizrate von 5 K/min aufgeheizt. Die Verbindungen wurden vor der Messung für mehrere Tage unter vermindertem Druck bei Raumtemperatur getrocknet.

Die Infrarot-Spektren wurden an einem Bruker Tensor 27 im Institut für Anorganische Chemie durchgeführt. Dabei kam sowohl die Oberflächentechnik ATR als auch die Transmissionsvariante mit Probe in Kaliumbromid-Matrix zum Einsatz. Die Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgten in einem Close-Cycle Helium Kryostaten mit Probe in Kaliumbromid-Matrix im Transmissionsmodus. Alle Messungen wurden mit der Software OPUS 5.0 ausgewertet. Unter anderem wurden die Spektren Hintergrund- und Grundlinien-korrigiert und die exakten Lagen der Absorptionsbanden bestimmt. Auch die Integration von Bandenflächen erfolgte mit Hilfe dieser Software.

Die Mößbauer-Spektren wurden an zwei Spektrometern im Institut für Anorganische Chemie gemessen. Die Messungen wurden im Transmissionsmodus an einem miniaturisierten MIMOS II Spektrometer, entwickelt an der Universität Mainz, und an

einem Spektrometer der Firma Wissel durchgeführt. Messungen bei tiefen Temperaturen wurden in einem Kryostaten, befüllt mit flüssigem Stickstoff, durchgeführt. Als Strahlungsquelle kam jeweils eine  $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ -Quelle zum Einsatz. Die Spektren wurden mit der Software Recoil 1.03 mit Hilfe von Lorentzfunktionen gefittet und die Isomerieverschiebung aller Spektren im Bezug zu  $\alpha$ -Eisen angegeben.

Der prozentuale High-Spin-Anteil der Verbindungen in Abhängigkeit der Temperatur wurde mit Hilfe der Daten von Mößbauer- und IR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen errechnet. Dazu wurden die Bandenflächen der IR-Spektren für High- und Low-Spin Bande berechnet und diese mit den aus den Mößbauer-Spektren ermittelten Anteilen von High-Spin und Low-Spin Konfiguration bei 77 K und 297 K in Verbindung gesetzt. So konnte den Bandenflächen der IR-Spektren bei diesen Temperaturen ein fester Wert für die prozentuale Besetzung des jeweiligen Zustands zugeordnet werden. Weitergehend wurde angenommen, dass die Änderung der Bandenflächen der IR-Spektren in Abhängigkeit der Temperatur proportional zur Änderung der prozentualen Besetzung der elektronischen Konfigurationen ist. So konnte der prozentuale Anteil beider Konfigurationen für die Temperaturen, bei denen IR-Spektren gemessen wurden, bestimmt und gegen die jeweilige Temperatur aufgetragen werden. Diese Methode weist einen systematischen Fehler auf, da das Schaltverhalten der Verbindung durch das Mörsern und Einbringen in die Kaliumbromid-Matrix, z. B. durch die Zerstörung der Kristallstruktur und der damit einhergehenden Veränderung der kooperativen Wechselwirkungen oder durch Einfluss des Christiansen Effekts,<sup>[153–155]</sup> verändert wird. Somit entstehen teilweise augenscheinliche Abweichungen zwischen den Mößbauer- und IR-Spektren. Trotzdem wird diese Methode aber für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen als hinreichend genau angenommen.

### 3.3 Ergebnisse & Diskussion

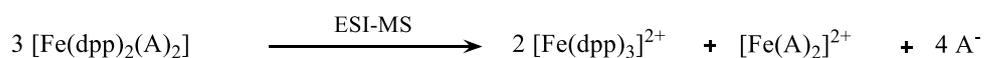
#### 3.3.1 Untersuchung der Verbindungen der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{A})_2]\cdot x\text{Py}$

##### 3.3.1.1 Charakterisierung der synthetisierten Systeme

Die Verbindungen der allgemeinen Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{A})_2]\cdot x\text{Py}$ , bestehend aus Eisen(II)-Kationen, die von zwei dpp-Bidentatliganden und zwei Pseudohalogenid-Anion-Monodentatliganden oktaedrisch koordiniert sind und wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben synthetisiert wurden, wurden mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden charakterisiert. Die Ergebnisse der Analysen der beiden Verbindungen weisen generelle Trends und Ähnlichkeiten auf. Deswegen sollen die Ergebnisse der grundlegenden Methoden gemeinsam diskutiert werden. Im anschließenden Abschnitt erfolgt eine jeweilige Betrachtung der Spin-Konfigurationen der einzelnen Systeme.

Die Verbindungen wurden mit Hilfe der Elementaranalyse auf ihre atomare Komposition überprüft. Dabei wurden jeweils die theoretischen Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in Prozent berechnet und mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Die Ergebnisse sind in Abschnitt 3.2.2 und im Anhang dargestellt und zeigen, dass die experimentell ermittelten atomaren Zusammensetzungen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  mit den auf Annahme der angegebenen Summenformeln berechneten Werten übereinstimmen. Die experimentell ermittelten Messwerte der Elementaranalyse der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  weichen dagegen von den theoretisch kalkulierten Daten ab. Die Abweichung der atomaren Anteile aller Elemente liegen im Bereich von etwa 30 % (C: 24.8 %, H: 32.4 %, N: 28.2 %), was auf eine Verunreinigung der Verbindung hindeutet. Die Art der Verunreinigung konnte durch weitergehende spektroskopische Untersuchungen genauer charakterisiert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abschnitt 3.3.1.3 dargestellt.

Die weitere Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der Elektrospray-Ionisation-Massenspektrometrie. Die Ergebnisse dieser Methode sind im Anhang dargestellt. Auffällig ist hierbei, dass das intensivste Signal, das der Probe zugeordnet werden kann, in den Spektren aller Verbindungen bei einem Masse/Ladungsverhältnis von etwa 450 auftritt. Dieses deutet in allen Fällen auf das Vorliegen einer Spezies der Form eines  $[\text{Fe}(\text{dpp})_3]^{2+}$ -Kations, das durch Fragmentierung der Verbindungen bei der Elektrospray-Ionisation entsteht.



Diese Annahme wird durch ausführliche massenspektroskopische Untersuchungen der analog aufgebauten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von KOVETIC *et al.* bestätigt.<sup>[156]</sup> Im Gegensatz zu den von KOVETIC *et al.* publizierten Ergebnissen konnten dagegen aber

keine Fragmente gefunden werden, die einen oder beide Thiocyanat-Monodentatliganden erhielten. Diese wurden in diesem Fall vermutlich durch eine zu hohe Kapillarspannung komplett von der Verbindung entfernt. Außerdem kann schon durch das Lösen in einem Lösemittel eine Dreifachkoordinierung durch drei Bidentatliganden auftreten. Dieses Phänomen wurde bereits 1968 von KÖNIG propagiert. Demnach dissoziieren diese Koordinationsverbindungen in wässriger oder methanolischer Lösung gemäß der folgenden, hier am Beispiel der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  gezeigten, Reaktionsgleichung:<sup>[66]</sup>



Das gefundene Fragment mit dem Masse/Ladungsverhältnis von ca. 450 indiziert somit eine koordinative Verbrückung zwischen dpp-Bidentatliganden und dem Eisen(II)-Kation. Weitergehend tritt im Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]$  ein Signal bei einem Masse/Ladungsverhältnis von etwa 310 auf, welches dem Fragment  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2]^{2+}$  zugeordnet werden kann, in dem beide Monodentatliganden der ursprünglichen Verbindungen abgespalten wurden. Im Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]$  ist dieses Fragment dagegen nicht zu finden. In allen Spektren ist außerdem ein Signal bei etwa 283 zu erkennen. Dieses kann dem freien Bidentatliganden dpp zugeordnet werden und deutet auf den vollständigen Zerfall des Komplexes in seine Bestandteile hin. Zusammenfassend kann durch die Ergebnisse der Massenspektrometrie bestätigt werden, dass in allen Verbindungen Bidentatliganden an das Eisen(II)-Metallzentrum gebunden sind.

Zur weiteren Charakterisierung und der Bestätigung der Koordination der Monodentatliganden an die Eisen(II)-Zentren wurde deswegen zusätzlich die IR-Spektroskopie eingesetzt. Vergleiche der Spektren der drei Verbindungen mit Spektren des freien Bidentatliganden dpp und des Kaliumsalzes des jeweiligen Monodentatliganden sind in Anhang dargestellt. In allen Fällen ist zu erkennen, dass alle Schwingungsbanden, die im Spektrum des Bidentatliganden dpp auftreten, auch in den Spektren der synthetisierten Verbindungen zu erkennen sind. Diese sind teilweise um wenige Wellenzahlen zu höheren Werten verschoben. Hierbei sind vor allem die drei den C–N- und C–C- zuzuordnenden Streckschwingungsbanden im Bereich zwischen  $1600 \text{ cm}^{-1}$  und  $1400 \text{ cm}^{-1}$  zu nennen. Diese sind im Vergleich zum Spektrum des dpp-Liganden um etwa  $3\text{--}5 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Beobachtung ist ein Indiz für die koordinative Anbindung der Bidentatliganden an das Eisenzentrum. Zusätzlich zu diesen sind in den Spektren aller Koordinationsverbindungen außerdem intensiv ausgeprägte Banden im Bereich von  $2000$  bis  $2200 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese können Kohlenstoff-Stickstoff-Streckschwingungen (CN-Streckschwingung) in den jeweiligen Monodentatliganden zugeordnet werden. Ein Vergleich dieser Schwingungsbanden mit den analogen Banden in den Spektren der jeweiligen Kaliumsalze zeigt eine Verschiebung dieser Banden zu höheren Wellenzahlen. BEAR und

PIKE zeigten, dass diese Beobachtung charakteristisch für die koordinative Bindung des Anions an ein Metall-Zentrum ist.<sup>[157]</sup> Somit können diese Beobachtungen jeweils als ein Indiz für die Anbindung der Monodentatliganden an das Metall-Zentrum herangezogen werden. Grund für die Verschiebung der Schwingungsbanden ist, dass durch die koordinative Bindung die Bindungsverhältnisse innerhalb des Monodentatliganden verändert werden, was zu einer vom freien Anion abweichenden Energieabsorption (im IR-Spektrum: Verschiebung der Wellenzahl) führt. Durch die Lage der Banden kann des Weiteren auch angenommen werden, dass die jeweiligen Monodentatliganden über Stickstoff-Atome an das Eisen-Kation binden, da bei einer Koordination über das Schwefel-Atom größere Abweichungen der Wellenzahlen zu erwarten sind.<sup>[157,158]</sup> Die jeweiligen Verschiebungen der intensivsten Schwingungsbanden der synthetisierten Verbindungen sind in Tabelle 1 im Vergleich mit Daten literaturbekannter vergleichbarer Koordinationsverbindungen und experimentellen Daten der Kaliumsalze zusammengefasst und sollen anschließend kurz diskutiert werden. Als Vergleichssubstanzen werden die Daten der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCO})_2]$  herangezogen. Alle Spektren sind in Abbildung 15 im ausgewählten Messbereich von 2200 bis 2000 bzw. 1950  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt

Tabelle 1: Zusammenfassung der Messergebnisse der IR-Spektroskopie für die synthetisierten Verbindungen mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{A})_2]\cdot x\text{Py}$ . Es sind jeweils die spektroskopischen Daten der CN-Streckschwingungsbande der Monodentatliganden aufgeführt. Diese werden mit Literaturdaten der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCO})_2]$  verglichen.<sup>[65,66]</sup> Außerdem sind als Vergleich die Messergebnisse der reinen Kaliumsalze  $\text{KSeCN}$  und  $\text{KOCN}$  aufgelistet.

Verbindung	CN-Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]	CN-Bande Vergleichssubstanz [ $\text{cm}^{-1}$ ]	CN-Bande Kaliumsalz [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]$	2060 -	2063 <sup>[65]</sup> 2073 <sup>[65]</sup>	2066
$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]$	2202 2169	2203 <sup>[66]</sup> 2188 <sup>[66]</sup>	2150 2012

Im IR-Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  ist die CN-Schwingungsbande des Selenocyanats bei 2060  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Diese Beobachtung steht im Einklang mit Untersuchungen der analogen Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCSe})_2]$ .<sup>[65,159]</sup> Die energetische Lage der Schwingungsbande deutet demnach auf eine Koordination des Selenocyanat-Anions an das Eisenzentrum hin. Die CN-Schwingungsbande des Cyanat-Liganden ist im Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  zu höherer Energie verschoben. Das Minimum der Schwingungsbande tritt bei 2202  $\text{cm}^{-1}$  auf. Ein Vergleich mit Literaturdaten der identischen Schwingung in der Vergleichsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{OCN})_2]$  zeigt eine identische Lage der Bande und weist auch in diesem Fall darauf hin, dass die Cyanat-

Anionen in der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  an das Metall-Kation koordiniert sind.<sup>[66]</sup>

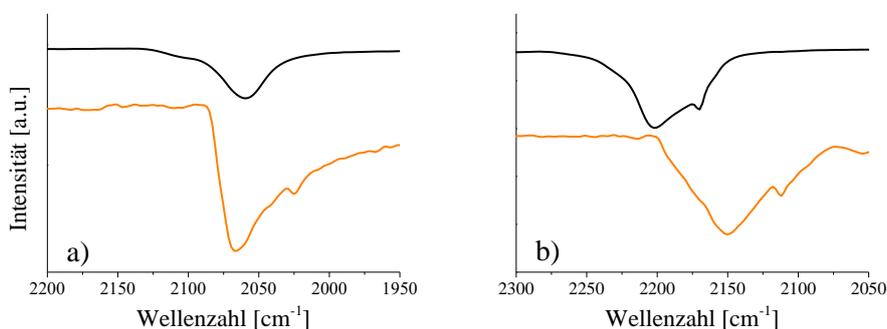


Abbildung 15: Vergleich der charakteristischen CN-Schwingungsbande der Pseudohalogenid-Anionen in den Komplexen (schwarz) a)  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]$  und b)  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]$  und den entsprechenden Kaliumsalzen (orange) a)  $\text{KSeCN}$  und b)  $\text{KOCN}$  im Messbereich von  $2200\text{ cm}^{-1}$  und  $2000$  bzw.  $1950\text{ cm}^{-1}$ .

Die Daten der durchgeführten Analysemethoden indizieren zusammenfassend eine erfolgreiche Synthese der Koordinationsverbindungen mit der allgemeinen Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{A})_2]\cdot x\text{Py}$ . Die Ergebnisse der Massenspektrometrie und der IR-Spektroskopie bestätigen die koordinative Bindung sowohl der dpp-Liganden als auch der Pseudohalogenid-Anion an das Eisenzentrum. Die zusätzlich durchgeführten Elementaranalysen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff liefern außerdem ein Indiz dafür, dass die elementare Zusammensetzung der Angenommenen entspricht.

Zur weiteren Charakterisierung und zur Untersuchung der elektronischen Konfigurationen, die als Hauptaugenmerk dieses Abschnitts dieser Arbeit herausstechen sollen, wurden die Verbindungen weitergehend mit Hilfe der Mößbauer- und IR-Spektroskopie temperaturabhängig untersucht, um zum einen die Spin-Konfiguration und zum anderen deren temperaturabhängiges Verhalten zu untersuchen.

### 3.3.1.2 Elektronische Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$

Im Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  bei Raumtemperatur, das in Abbildung 16 dargestellt ist, sind zwei Signale zu erkennen. Diese wurden mit Lorentzfunktionen angefitet und die erhaltenen Parameter in Tabelle 2 zusammengefasst. Die beiden Signale deuten darauf hin, dass die Verbindung bei der gegebenen Temperatur zwei unterschiedliche Spin-Konfigurationen populiert. Die Zuordnung der Signale zu den jeweiligen elektronischen Zuständen erfolgt anhand des Vergleichs mit Spinzuständen bekannter Verbindungen ähnlicher Zusammensetzung.<sup>[69]</sup> Auf dieser Grundlage deuten die Ergebnisse darauf hin, dass die Verbindung größtenteils in der Eisen(II) Low-Spin Konfiguration stabilisiert ist (blaues Signale), aber auch eine partielle Besetzung des Eisen(II) High-Spin Zustands (rotes Signal) auftritt.

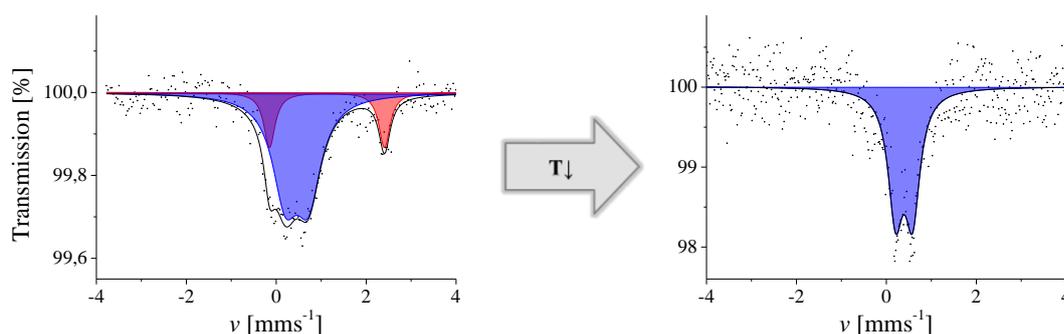


Abbildung 16: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  bei 297 K (links) und 77 K (rechts). Die Datenpunkte wurden als Dubletts mit Hilfe von Lorentzfunktionen angefitet. Der Gesamtfitt (schwarz) setzt sich aus den Fits für einen Eisen(II) HS (rot, A) und einen Eisen(II) LS (blau, B) Zustand zusammen.

Das temperaturabhängige Verhalten der Verbindung wird im Mößbauer-Spektrum bei 77 K deutlich. Wie in Abbildung 16 zu erkennen ist, können die Messdaten in diesem Fall mit nur einem Signal angepasst werden. Die errechneten Parameter dieses Signals (s. Tabelle 2) korrelieren mit denen des bei Raumtemperatur gemessenen Signals der Low-Spin Konfiguration. Die Messung ist ein Indiz dafür, dass die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  durch Temperaturniedrigung komplett in die Low-Spin Konfiguration übergeht. Es tritt eine temperaturabhängige Änderung der Besetzung der elektronischen Konfigurationen auf.

Tabelle 2: Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerieversch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	1,016	2,558	0,151	20,2
Dublett B	0,345	0,514	0,346	79,8
<b>77 K</b>				
Dublett A	0,393	0,378	0,202	100

Das temperaturabhängige Verhalten der Population der Spin-Konfigurationen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  kann durch die Messungen von IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigt werden. Diese Messungen sind in Abbildung 17 dargestellt und zeigen eine Abnahme bzw. Zunahme der Intensitäten der charakteristischen Banden bei  $2060\text{ cm}^{-1}$  (High-Spin) und  $2114\text{ cm}^{-1}$  (Low-Spin) um einen isosbestischen Punkt. Die Trends der Intensitätsverschiebung zeigen allerdings eine deutliche Diskrepanz zu den Mößbauer-Daten. Während die Verbindung bei Raumtemperatur laut Mößbauer-Spektrum nur zu etwa 20 % den High-Spin Zustand populiert und sonst hauptsächlich im Low-Spin Zustand stabilisiert ist, weisen die Daten

der IR-Spektroskopie nur auf eine geringe Population der Low-Spin Konfiguration hin. Die Intensität der High-Spin Bande ist dagegen größer, was darauf hindeutet, dass die Verbindung größtenteils in der High-Spin Konfiguration vorliegt.

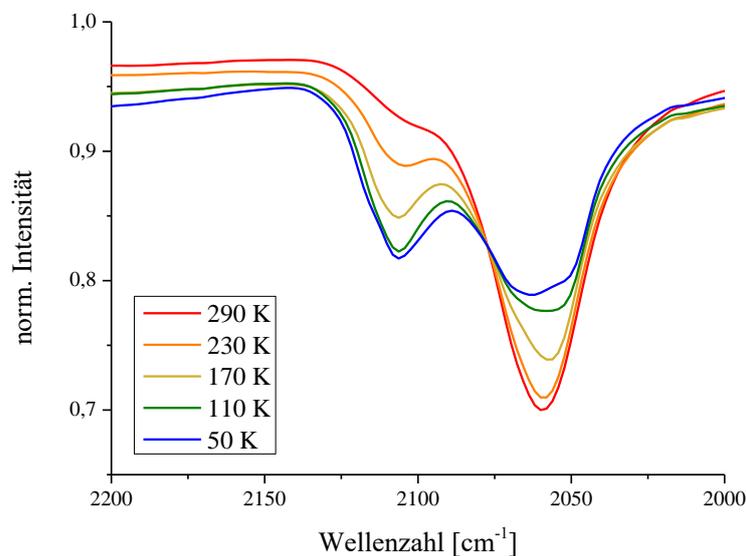


Abbildung 17: Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  im Wellenzahlbereich zwischen 2200 und 2000  $\text{cm}^{-1}$  bei Temperaturen zwischen 290 und 50 K.

Trotz der Diskrepanz der Ergebnisse der Mößbauer- und IR-Spektroskopie wurde, wie in 3.2.5 beschrieben, der Anteil der Verbindung, die den High-Spin Zustand populierte, in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt und in Abbildung 18 dargestellt. Aus den berechneten Daten lässt sich ableiten, dass die Low-Spin Konfiguration der Verbindung gegenüber der High-Spin Konfiguration stabilisiert ist. Bei Temperaturen unterhalb von 100 K liegt deswegen fast ausschließlich die Low-Spin Konfiguration der Verbindung vor. Bei höheren Temperaturen tritt ein unvollständiger Spinübergang von etwa 20 % der Verbindung in ihre High-Spin Konfiguration auf. Dieser Übergang findet graduell im Temperaturbereich zwischen 100 K und 300 K statt, eine Hysterese ist nicht zu erkennen.

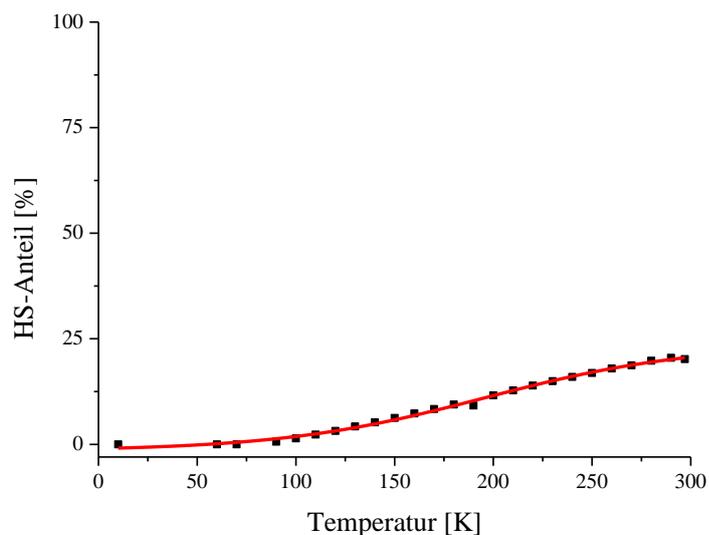


Abbildung 18: Anteil der High-Spin Konfiguration der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messdaten (schwarz) wurden mit einer Boltzmann-Verteilungskurve angefitet (rot).

### 3.3.1.3 Elektronische Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$

Die Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  bei 297 K und 77 K sind in Abbildung 19 dargestellt. Die Messsignale in beiden Spektren wurden mit jeweils zwei Dubletts angefitet. Die Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung, Halbwertsbreite und Flächenanteile der jeweiligen Signale sind in Tabelle 3 gezeigt.

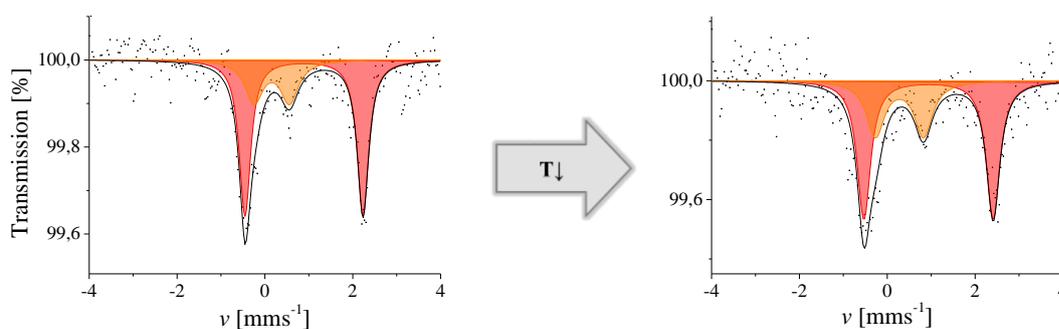


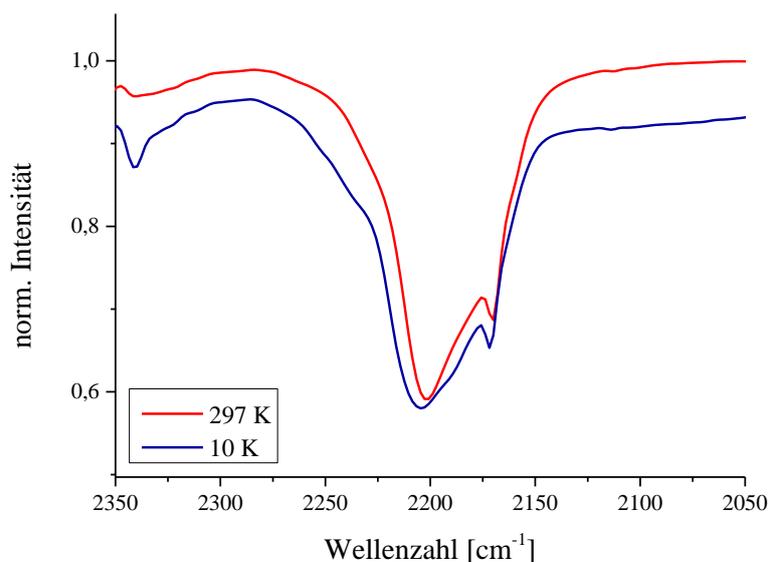
Abbildung 19: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  bei 297 K (links) und 77 K (rechts). Die Messpunkte wurden mit Lorentzfunktionen gefitet. Das rote Signal (A) kann jeweils einem Eisen(II) HS Zustand zugeordnet werden, die orange Kurve (B) wird einem Eisen(III) HS Zustand zugeordnet.

Die Parameter des jeweiligen Dubletts A deuten auf das Vorliegen eines Eisen(II) High-Spin Zustands hin. Die Zuordnung des zweiten Signals ist dagegen deutlich erschwert. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Spektren fällt eine deutlich vergrößerte Quadrupolaufspaltung des Signals bei ähnlichen chemischen Verschiebungen auf. In den bisher gezeigten Beispielen wurde das jeweilige zweite Dublett einem Eisen(II) Low-Spin Zustand zugeordnet.

Tabelle 3: Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerieversch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,890	2,687	0,159	70,4
Dublett B	0,156	0,81	0,249	29,6
<b>77 K</b>				
Dublett A	0,940	2,942	0,186	65,3
Dublett B	0,279	1,092	0,249	34,7

Die deutliche Vergrößerung der Quadrupolaufspaltung, sowie die Tatsache, dass sich die Flächenanteile zwischen den beiden Dubletts nur geringfügig unterscheiden, was auf die Änderung der Debye-Waller Faktoren bei verschiedenen Temperaturen zurückzuführen ist, lässt nicht auf die Existenz eines Eisen(II) Low-Spin Zustands schließen. Stattdessen deuten die Parameter der Fits in diesem Fall auf die Bildung eines Eisen(III) High-Spin Zustands hin. Diese partielle Oxidation liefert außerdem eine Erklärung für die starke Abweichung der Ergebnisse der CHN-Elementaranalyse und wird durch den Vergleich der prozentualen Abweichungen der Elementaranalyse mit den hier gezeigten Flächenverhältnissen bestätigt. Das Auftreten einer temperaturabhängigen Veränderung der Spin-Konfiguration kann dagegen nicht beobachtet werden.



v

Abbildung 20: Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  bei 297 K (rot) und 10 K (blau).

Auch die Messungen von IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen bestätigen diese Beobachtung. In Abbildung 20 sind die Spektren bei 297 K (rot) und 77 K (blau) im charakteristischen Bereich der CN-Streckschwingungsbande der Cyanat-Liganden gezeigt. Die charakteristische Schwingungsbande ist zu erkennen, eine Änderung der Bande in Abhängigkeit der Temperatur ist dagegen nicht zu beobachten. Die in beiden Spektren auftretende niederenergetische Schulter kann vermutlich auf die Bildung der oxidierten Form zurückgeführt werden.

Da durch die bisher gezeigten Untersuchungen kein thermisch induzierter Spinübergang zu erkennen ist, wird auf die Darstellung des HS-Anteils in Abhängigkeit der Temperatur verzichtet.

### 3.3.1.4 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse dieses Abschnitts zeigen die erfolgreiche Synthese der beiden genannten Verbindungen. Während die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  phasenrein synthetisiert werden konnte, wies die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  eine Verunreinigung durch signifikante Mengen an Eisen in seiner dreiwertigen Oxidationsstufe auf. Da eine Oxidation der im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Eisen-Koordinationsverbindungen ähnlicher Zusammensetzung auch nach mehrmonatiger Lagerung nicht zu beobachten war, wird davon ausgegangen, dass es schon im Laufe der Synthese oder Isolierung der Zwischenstufe zu einer partiellen Oxidation der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  gekommen ist. Das deckt sich mit Untersuchungen von LITTLE und LONG, die unter anderem die Tetrakis-Pyridin Eisen(II)-Komplexverbindungen  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ ,  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCSe})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCO})_2]$  und deren Tendenz zur Oxidation untersuchten. Demnach sinkt die Stabilität gegenüber Oxidationen von der Thiocyanat- über die Selenocyanat- bis hin zur Cyanat-Verbindung ab.<sup>[160]</sup> ENGELTER und THORNTON berichteten darüber hinaus, dass die Oxidation der Thiocyanat-Tetrakis-Pyridin-Verbindung wahrscheinlich zu einer Verbindung der Zusammensetzung der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{py})_3(\text{NCS})_3]$  führt.<sup>[161]</sup> Eine Oxidation der anderen Zwischenstufe konnte nicht beobachtet werden, ebenso ist die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  stabil gegenüber Luft und weist auch nach mehreren Monaten keine Oxidationsprodukte auf.

Die Spin-Zustände der synthetisierten Verbindungen wurden mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie untersucht. Die Untersuchungen zeigen, dass sich die Verbindungen unterschiedlich verhalten. Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  liegt bei Raumtemperatur in ihrer High-Spin Konfiguration vor und zeigt keine thermisch abhängige Veränderung der Besetzung der elektronischen Konfiguration. Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  besetzt dagegen bei 297 K zu etwa 20 % die High-Spin und zu 80 % die Low-Spin Konfiguration. Außerdem ist ein temperaturabhängiges Verhalten der Besetzung der Zustände zu beobachten, da die Verbindung bei 77 K

ausschließlich den Low-Spin Zustand populiert. Die Übergangstemperatur der Selenocyanat-Verbindung konnte nicht bestimmt werden, da diese bei Raumtemperatur zu 80 % in ihrer Low-Spin Konfiguration stabilisiert ist und Mößbauer-Spektroskopie bei höheren Temperaturen im Rahmen der experimentellen Ausstattung nicht möglich war. Auch eine Bestimmung per IR-Spektroskopie konnte aufgrund der Abweichungen der beiden Messmethoden in diesem Fall nicht durchgeführt werden. Außerdem konnte beim partiellen Übergang zwischen den Konfigurationen kein Hystereseverhalten festgestellt werden. Ein Vergleich der Spinzustände der synthetisierten Verbindung mit Daten anderer analoger Verbindungen (z. B.  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ <sup>[25–27]</sup>) und Daten der spektrochemischen Reihe decken sich mit den erhaltenen Beobachtungen. Da der Cyanat-Ligand ein relativ schwacher Ligand ist, ist der High-Spin Zustand als einzig stabile Konfiguration der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$  zu erwarten.

Tabelle 4: Elektronische Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen bei 297 K und 77 K und die jeweiligen Spinübergangstemperaturen im Vergleich mit den Literaturdaten der Ausgangssubstanz  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ <sup>[25–27]</sup>.

Verbindung	Spinzustand	Spinzustand	Spinübergangstemperatur
	RT	77 K	$T_{1/2}$ [K]
$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ <sup>[25]</sup>	HS <sup>[25]</sup>	LS <sup>[25]</sup>	163 $\uparrow$ <sup>[25]</sup>
			123 $\downarrow$ <sup>[25]</sup>
$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$	HS (20,2 %)	LS	(> 297 K)
	LS (79,8 %)		
$[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2]\cdot 0,2\text{Py}$	HS	HS	-

Da sich außerdem die Spinübergangstemperatur mit steigender Stärke der Liganden zu höheren Temperaturen verschiebt, war auch der Unterschied zwischen der literaturbekannten Thiocyanat- und der Selenocyanat-Verbindung zu erwarten. Während die Thiocyanat-Verbindung bei Raumtemperatur den High-Spin Zustand populiert, liegt die Selenocyanat-Verbindung hier hauptsächlich in der Low-Spin Konfiguration vor. Die Spinübergangstemperatur der Selenocyanat-Verbindung kann zwar nicht bestimmt werden, liegt aber – sofern ein vollständiger Übergang stattfindet – bei deutlich höherer Temperatur als die der Thiocyanat-Verbindung.

### 3.3.2 Untersuchungen der Verbindungen der Summenformel

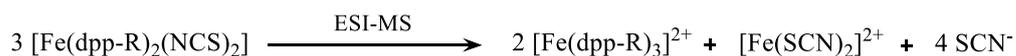
#### $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$

##### 3.3.2.1 Charakterisierung der Systeme

Zur Untersuchung des Einflusses von funktionellen Gruppen an Position 11 des dpp-Bidentatliganden wurden verschiedene Derivate synthetisiert (s. Abschnitt 3.2.3). Diese wurden mit Hilfe verschiedener spektroskopischer und spektrometrischer Methoden charakterisiert. Folgend werden die Ergebnisse der Elementaranalyse, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie diskutiert. Diese sind teilweise in Abschnitt 3.2.3 aufgeführt und in Anhang ausführlich dargestellt.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigen die experimentell bestimmten Anteile der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff an der Gesamtmenge der Verbindung und können mit theoretisch ermittelten Werten für die angenommenen Summenformeln verglichen werden. Die Untersuchungsergebnisse weisen eine Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Daten der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$ ,  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$  sowie  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$  auf und indizieren, dass es sich bei den synthetisierten Verbindungen um Koordinationsverbindungen der angenommenen Summenformel handelt. Die Ergebnisse der beiden Verbindungen, in denen Stickstoff-haltige Substituenten in die Bidentatliganden eingebracht wurden, weisen dagegen deutliche Abweichungen von der theoretisch berechneten Komposition ab. Diese Abweichungen können zum Beispiel auf eine Dreifachkoordination der Bidentatliganden hindeuten, oder durch verbliebendes Pyridins im Kristallgitter hervorgerufen werden.

Zur weiteren Untersuchung wurden die synthetisierten Verbindungen mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie untersucht. Alle Spektren weisen charakteristische Signale auf, die den dargestellten Verbindungen zuzuordnen sind. In Analogie zu dem in 3.3.1.1 beschriebenen Phänomen der Bildung von durch drei Bidentatliganden koordinierten Eisen-Spezies, sind auch in den Spektren der hier beschriebenen Verbindungen hauptsächlich Signale einer solchen Spezies zu finden. Die Verbindungen fragmentieren in der verwendeten Methode gemäß der allgemeinen Form:



Außnahmen bilden die Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ . Hier ist keine Bildung einer dreifach vom Bidentat-Liganden koordinierte Spezies zu erkennen. In diesen Fällen kann die Verbindung aber direkt über den jeweiligen Molekülpeak nachgewiesen werden. Darüber hinaus weisen die Spektren häufig die Signale des reinen Bidentat-Ligands auf, der durch komplette Fragmentierung der Verbindung entsteht und somit nachgewiesen werden kann. Die

Ergebnisse der Massenspektrometrie deuten zusammenfassend auf die Bildung von Eisen(II)-Spezies hin, die durch dpp-substituierte Liganden koordiniert sind und bestätigen die Bildung von Komplexen. Im Fall der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bestätigen die Spektren die Komposition der Verbindung. Da in den Spektren der anderen keine Fragmente gefunden werden konnten, die Thiocyanat-Anionen enthalten, kann die Bildung dieser drei Verbindungen mit den oben angegebenen Summenformeln nicht abschließend bestätigt werden.

Zur weiteren Untersuchung der Verbindung und dem Nachweis einer koordinativen Anbindung von Thiocyanat-Anionen in den synthetisierten Verbindungen wurden deswegen zusätzlich IR-Spektren gemessen. Der Vergleich dieser Spektren mit Spektren der reinen Bidentatliganden und des Kaliumsalzes des Thiocyanats, die im Anhang dargestellt sind, liefert wichtige Hinweise auf die Koordinationssphäre der Verbindungen. In allen Fällen treten die Schwingungsbanden der reinen dpp-substituierten Liganden in den Spektren der synthetisierten Verbindungen auf. Dabei sind charakteristische Schwingungen (s. 3.3.1.1 und BAER und PIKE<sup>[157]</sup>) zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung kann auf die koordinative Anbindung der Ringsysteme an das Eisen(II)-Zentrum zurückgeführt werden und bestätigt die Ergebnisse der Massenspektrometrie. Neben den genannten Signalen tritt in den Spektren von allen in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen eine intensive Schwingungsbande im Bereich um  $2060\text{ cm}^{-1}$  auf.

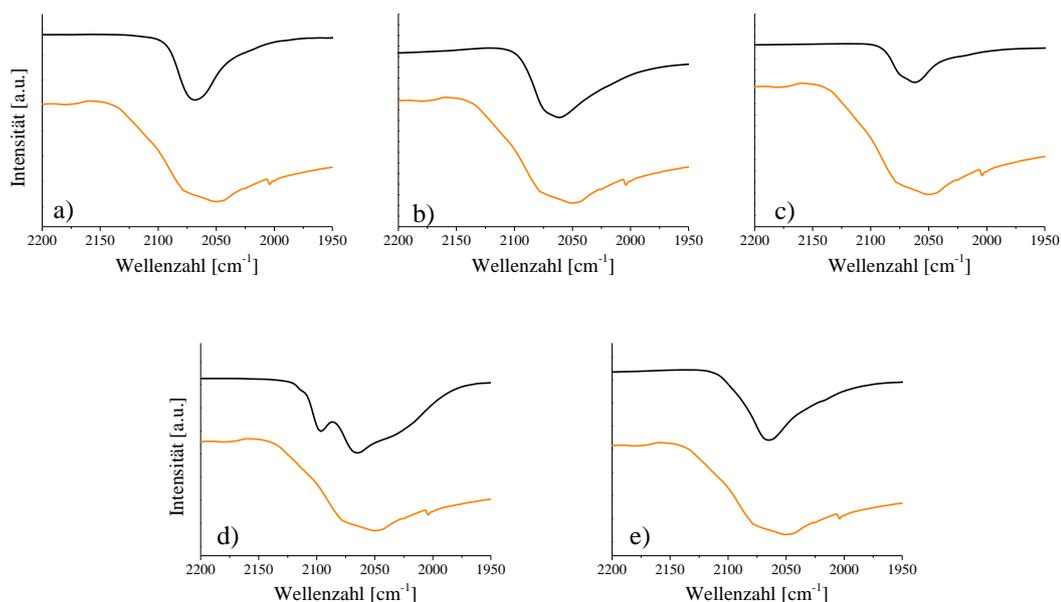


Abbildung 21: Vergleich der charakteristischen CN-Schwingungsbanden der Thiocyanat-Anionen in den Komplexen (schwarz) a)  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2(\text{NCS})_2)\cdot 2\text{Py}$ , b)  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$ , c)  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$ , d)  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$ , e)  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  und in KSCN (orange) im Messbereich von  $2200\text{ cm}^{-1}$  bis  $1950\text{ cm}^{-1}$ .

Diese kann CN-Streckschwingungsbanden in den Thiocyanat-Liganden zugeordnet werden. Der Vergleich der energetischen Lage dieser Bande im Vergleich mit der analogen Schwingungsbande im Spektrum des Kaliumthiocyanats liefert einen Ansatz zum Nachweis einer koordinativen Bindung der Monodentatliganden an das Eisen(II)-Zentrum. Deswegen sind die IR-Spektren der untersuchten Verbindungen und der Vergleichssubstanz im Bereich zwischen  $2200$  und  $1950 \text{ cm}^{-1}$  zur Veranschaulichung in Abbildung 21 dargestellt. In allen Spektren ist eine Verschiebung der charakteristischen Bande zu höheren Wellenzahlen, also größerer Energie, zu beobachten. Diese ist auf die veränderte Schwingungsabsorption der CN-Streckschwingung zurückzuführen, die durch eine Koordination der Thiocyanat-Anionen an das Metall-Zentrum zurückzuführen ist. Die Spektren indizieren in allen Fällen somit eine koordinative Anbindung der Thiocyanat-Liganden. Zusammenfassend sind die Messdaten der Spektren und die Lagen der jeweiligen Banden in Tabelle 5 gezeigt. Vergleichswerte einer Vergleichssubstanz aus der Literatur und die Messung des Kaliumsalzes sind bereits in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 5: Zusammenfassende Darstellung der Messergebnisse der IR-Spektroskopie für die synthetisierten Verbindungen mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$ . Es sind jeweils die spektroskopischen Daten der CN-Streckschwingungsbande der Monodentatliganden aufgeführt.

Verbindung	CN-Bande [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$	2068
$[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$	2061
$[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$	2062
$[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$	2064, 2095
$[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$	2064

Die Ergebnisse der vorgestellten und diskutierten Untersuchungsmethoden zeigen zusammenfassend, dass es sich bei den synthetisierten Verbindungen um die gewünschten Produkte handelt. In allen Fällen konnte sowohl die koordinative Bindung der Bidentatliganden als auch der Thiocyanat-Liganden nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte bestätigt werden, dass mit Ausnahme der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]$  phasenreine Koordinationsverbindungen isoliert werden konnten. Die genannten Verbindungen weisen dagegen einen nicht genauer charakterisierten Anteil an Verunreinigungen auf.

Die im Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegenden elektronischen Konfigurationen sowie etwaig auftretende Temperaturabhängigkeiten wurden mit Hilfe der Mößbauer- und IR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen folgen anschließend an diesen Teil fokussiert für jede Verbindung.

### 3.3.2.2 Elektronische Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$

Das Mößbauer-Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bei 297 K ist in Abbildung 22 (links) dargestellt. Durch Anpassung mit Hilfe von Lorentzfunktionen wurden dem Spektrum zwei Dubletts zugeordnet. Die aus den angepassten Messkurven berechneten Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung, die jeweilige Halbwertsbreite und das Anteil der Peakflächen sind in Tabelle 6 angegeben. Das Auftreten von zwei separaten Signalen im Spektrum deutet darauf hin, dass die Verbindung bei der gegebenen Temperaturen in zwei unterschiedlichen Zuständen vorliegt. Die Zuordnung der beiden Signale zu expliziten Zuständen erfolgt durch den Abgleich der Mößbauer-Parameter mit denen gängiger Eisen-Koordinationsverbindungen.<sup>[58,59,69]</sup> Das mit 65,4 % flächenmäßig größere Messsignal deutet aufgrund der Größe der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung auf die Population eines Eisen(II) High-Spin Zustands hin. Das flächenmäßig kleinere Dublett lässt sich aufgrund der kleinen Isomerieverschiebung und der ebenfalls kleinen Quadrupolaufspaltung einem Eisen(II) Low-Spin Zustand zuordnen. Das Spektrum induziert demnach die Population von Eisen(II) High- und Low-Spin Zustand, was auf eine Bistabilität der Verbindung hindeutet.

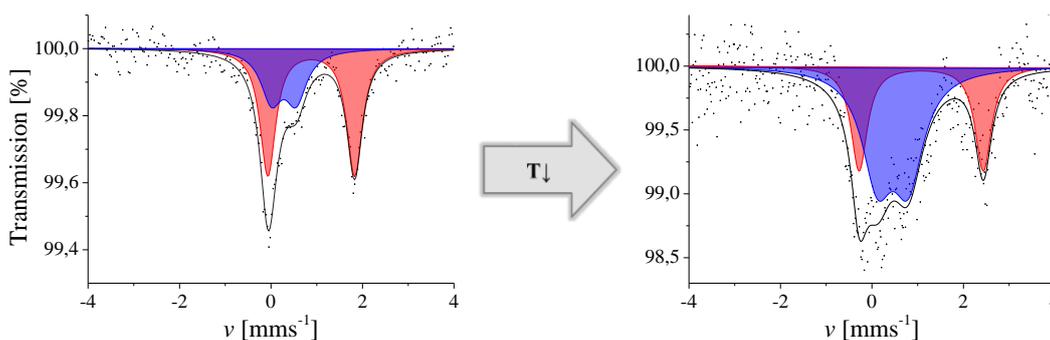


Abbildung 22: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bei 297 K (links) und 77 K (rechts). Die Datenpunkte wurden als Dubletts über Lorentzfunktionen angefitet. Der Gesamtfit (schwarz) setzt sich aus den Fits für eine Eisen(II) HS (rot, A) und Eisen(II) LS (blau, B) Konfigurationen zusammen.

Zur Untersuchung einer etwaig auftretenden temperaturabhängigen Bistabilität wurde ein weiteres Mößbauer-Spektrum bei 77 K gemessen und die Ergebnisse mit denen des oben diskutierten Spektrums verglichen. Das in Abbildung 22 dargestellte Tieftemperatur-Spektrum wurde ebenfalls mit zwei Dubletts durch Lorentzfunktionen angefitet. Die aus den angepassten Messdaten berechneten Mößbauer-Parameter sind in Tabelle 6 gezeigt.

Die Daten deuten ebenfalls die Existenz zweier benachbarter Zustände hin, die sich einem Eisen(II) High-Spin (rot) und einem Eisen(II) Low-Spin Zustand (blau) zuordnen lassen.

Tabelle 6: Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerieversch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,880	1,898	0,208	65,6
Dublett B	0,280	0,540	0,280	34,4
<b>77 K</b>				
Dublett A	1,078	2,715	0,218	34,6
Dublett B	0,457	0,672	0,410	65,4

Die Abweichungen der Isomerieverschiebung, die mit sinkender Temperatur ansteigt, lässt sich unter anderem durch den *second-order doppler shift* erklären. Die starke Vergrößerung der Quadrupolaufspaltung des dem High-Spin Zustand zugeordneten Signals lässt sich durch die erhöhte Symmetrie der Population der d-Orbitale bei höheren Temperaturen und einem daraus folgenden geringeren elektrischen Feldgradienten erklären und ist im Einklang mit Untersuchungen dieses Phänomens.<sup>[59,162–164]</sup> Auch im Signal der Low-Spin Konfiguration ist dieser Trend, wenn auch stark abgeschwächt, zu erkennen. Im Gegensatz zur High-Spin Konfiguration ändert sich die Aufspaltung des Low-Spin Signals aufgrund des deutlich kovalenteren Bindungsverhaltens nur geringfügig. Außerdem kommt es zu einer Veränderung der Flächenanteile. Der prozentuale Anteil der Low-Spin Konfiguration hat bei tieferer Temperatur deutlich zugenommen, wodurch die These der temperaturabhängigen Bistabilität bestätigt werden kann. Durch die bei unterschiedlichen Temperaturen gemessenen Mößbauer-Spektren konnte somit ein partieller Spinübergang der Verbindung vom High- in den Low-Spin Zustand bei Erniedrigung der Temperatur beobachtet werden. Dieser wird im Folgenden mit Hilfe der IR-Spektroskopie weitergehend charakterisiert.

Dazu wurden IR-Spektren der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen gemessen und die für einen Spin-Crossover charakteristischen Messsignale analysiert und diskutiert. Die in Abbildung 23 dargestellten Spektren zeigen nur einen eingeschränkten Messbereich, in dem das Auftreten der CN-Streckschwingungsbande des Thiocyanat-Liganden zu erkennen ist. Wie zu erwarten, wird diese Schwingung durch die temperaturabhängige Bistabilität beeinflusst. Während die Intensität der Bande bei 2060 cm<sup>-1</sup> mit absinkender Temperatur abnimmt, steigt die Intensität einer zweiten Bande bei 2115 cm<sup>-1</sup>. Alle Spektren durchlaufen hierbei einen isosbestischen Punkt bei etwa 2080 cm<sup>-1</sup> in dem die Intensität aller Kurven identisch ist.

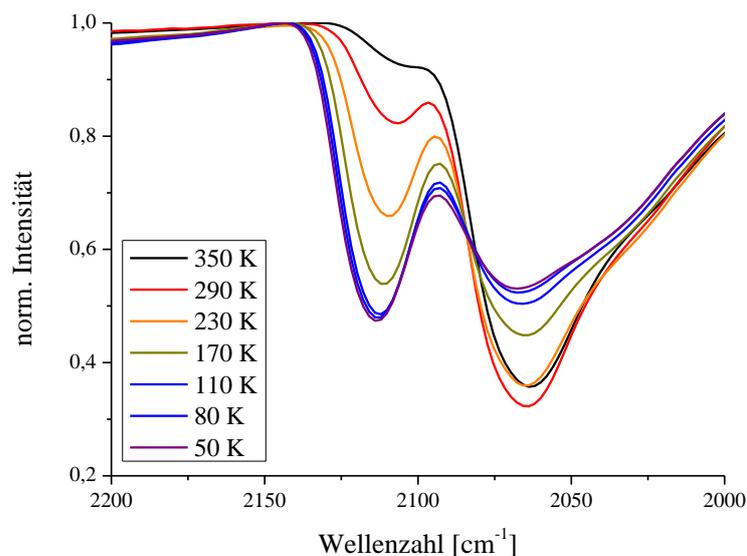


Abbildung 23: Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bei Temperaturen zwischen 350 und 50 K.

Die Zuordnung der Banden erfolgt wie oben beschrieben zur High-Spin ( $2060\text{ cm}^{-1}$ ) und Low-Spin Konfiguration ( $2115\text{ cm}^{-1}$ ), sodass die Intensitätsänderung auf die Änderung der elektronischen Konfiguration der Verbindung hinweist. Unterschiede der Spektren beim Aufheizen und Abkühlen der Probe konnte nicht gemessen werden. Deswegen wird davon ausgegangen, dass der Übergang zwischen den Konfigurationen ohne Hysterese verläuft.

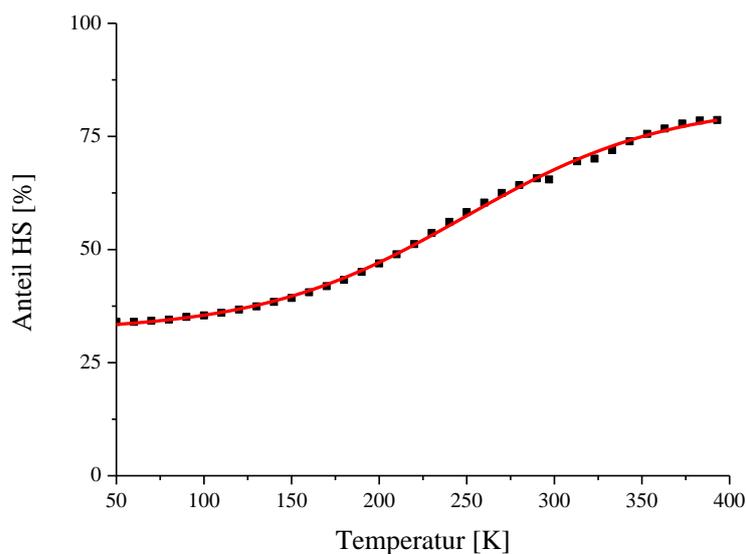


Abbildung 24: High-Spin Anteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messdaten (schwarz) wurden mit Hilfe einer Boltzmann-Verteilungsfunktion angefitet (rot).

Durch Integration der Bandenflächen nach der in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen Methode wurde eine Verteilungskurve berechnet, die in Abbildung 24 dargestellt ist und den prozentualen Anteil der Probe im High-Spin Zustand in Abhängigkeit der Temperatur zeigt.

Aus dem Kurvenverlauf kann ein gradueller, unvollständiger Spinübergang zwischen den beiden genannten Zuständen bei Temperaturänderung abgeleitet werden. Aufgrund der graduellen Übergangskurve wurde angenommen, dass der Übergang einem Verhalten nach Boltzmann folgt und die Kurve deswegen mit einer solchen Funktion angepasst. Aus der angepassten Kurve kann die Spinübergangstemperatur zu  $T_{1/2} = 214 \text{ K}$  berechnet werden.

### 3.3.2.3 Elektronische Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$

Die Untersuchungen der Spinkonfiguration der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  wurde mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie durchgeführt. Die Mößbauer-Spektren der Verbindung bei 297 K und bei 77 K sind in Abbildung 25 dargestellt. In beiden Spektren ist ein Dublett zu erkennen, welches mit Hilfe von Lorentzfunktionen angefitet wurde. Die angepassten Kurven sind in den Spektren in rot gezeigt.

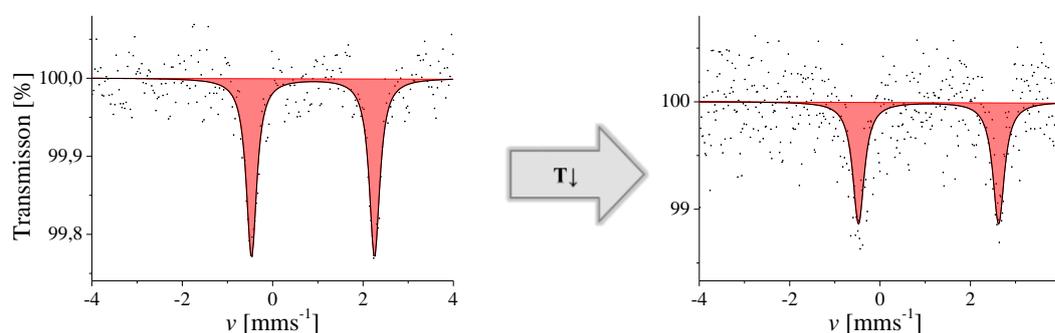


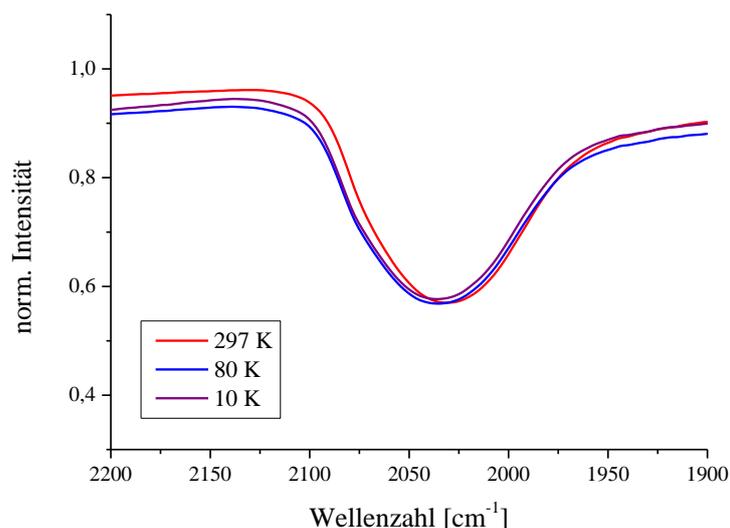
Abbildung 25: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bei 297 K (links) und 77 K (rechts). Die Messwerte wurden durch Lorentzfunktionen mit einem Dublett angepasst. Die Signale (A) in beiden Spektren deuten auf die Besetzung einer Eisen(II) HS Konfiguration hin.

Die aus den angepassten Kurven berechneten Mößbauer-Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite sind in Tabelle 7 gezeigt. In beiden Fällen deuten die berechneten Parameter auf die Population der Eisen(II) High-Spin Konfiguration hin. Die zwischen den Temperaturen auftretenden Unterschiede der berechneten Parameter sind zu erwarten und durch bekannte Phänomene zu erklären (s. Abschnitt 3.3.2.2). Zusammenfassend deuten die Mößbauer-Spektren und die zugehörigen, angepassten Dubletts darauf hin, dass die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  in der stabilen High-Spin Konfiguration vorliegt. Eine temperaturabhängige Bistabilität der elektronischen Zustände konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 7: Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerievorsch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,894	2,721	0,140	100
<b>77 K</b>				
Dublett A	1,074	3,100	0,155	100

Das thermische Verhalten der Verbindung wurde außerdem durch die Untersuchung mit Hilfe der IR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen charakterisiert. Die erhaltenen Spektren dieser Untersuchung sind in Abbildung 26 dargestellt und zeigen den charakteristischen Bereich der CN-Streckschwingungsbande der Thiocyanat-Liganden. Sowohl im Spektrum bei 297 K als auch bei 10 K ist diese Schwingungsbande intensiv ausgeprägt zu erkennen. Mit Abnahme der Temperatur ist in den Spektren lediglich eine Verschiebung des Minimums der genannten Absorptionsbande zu höheren Wellenzahlen zu erkennen.

Abbildung 26: Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bei 297 K (rot) und 10 K (blau).

Diese ist charakteristisch für temperaturabhängige Untersuchungen von Koordinationsverbindungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie und auf die Besetzung energieärmerer vibronischer Zustände bei tiefen Temperaturen zurückzuführen. Eine signifikante Änderung der Bandenform oder die Existenz eines zweiten Absorptionssignals, das einer weiteren Spin Konfiguration zugeordnet werden kann, sind dagegen nicht zu erkennen. Die Ergebnisse deuten dementsprechend auf eine einzige

stabile Spinkonfiguration der Verbindung hin, die keine thermische Abhängigkeit oder Instabilität aufweist und bestätigen die Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie.

### 3.3.2.4 Elektronische Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$

Die Untersuchungen der elektronischen Zustände der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  und deren Temperaturabhängigkeit erfolgten mit Hilfe der Mößbauer- sowie der IR-Spektroskopie. Die Mößbauer-Spektren der Verbindung bei 297 K und 77 K sind in Abbildung 27 gezeigt. Die Signale in beiden Spektren wurden mit Lorentzfunktionen angefitet und die erhaltenen Kurven ebenfalls in Abbildung 27 dargestellt. Aus den Daten der mathematischen Anpassung wurden die Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung und Halbwertsbreite berechnet und diese in Tabelle 8 dargestellt.

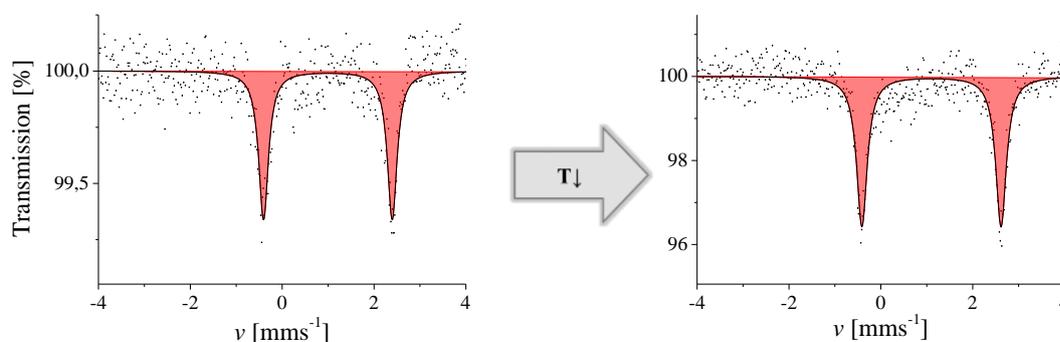


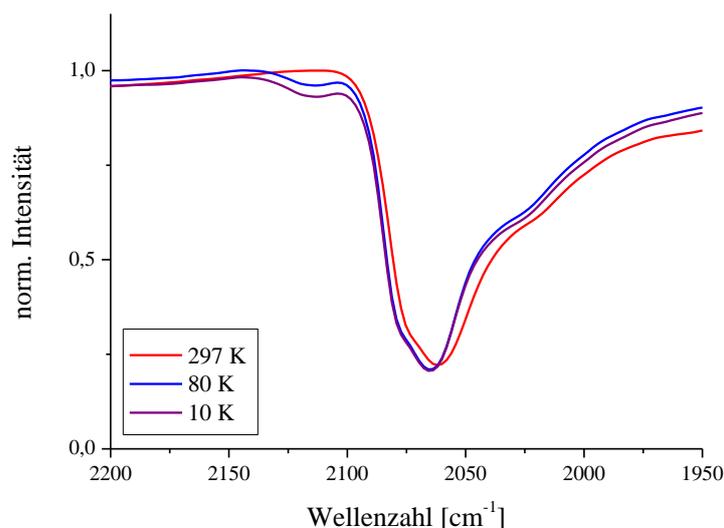
Abbildung 27: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K (links) und bei 77 K (rechts). Die Messpunkte wurden mit zwei Lorentzfunktionen gefittet. Die Signale (A) können Eisen(II) HS Zuständen zugeordnet werden.

Die Daten deuten in beiden Fällen auf das Vorliegen von Eisen(II)-Kernen hin, in denen diese in der High-Spin Konfiguration vorliegen. Die Vergrößerung der Parameter Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung im Spektrum bei tieferer Temperatur entsprechen den für Eisen(II)-High-Spin-Verbindungen erwarteten Änderungen. Da darüber hinaus keine weiteren Signale in den Spektren auftreten, kann davon ausgegangen werden, dass die Verbindung temperaturunabhängig in ihrer High-Spin Konfiguration stabilisiert ist. Ein elektronischer Zustandswechsel in den Low-Spin Zustand in Abhängigkeit der Temperatur kann nicht beobachtet werden.

Tabelle 8: Parameter des Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerieversch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,882	2,801	0,129	100
<b>77 K</b>				
Dublett A	1,098	3,029	0,141	100

Ein möglicher Übergang zwischen den Spin-Zuständen wurde außerdem durch temperaturabhängige IR-Spektroskopie untersucht. Die IR-Spektren bei 297 K, 80 K und 10 K sind im Bereich der CN-Streckschwingungsbande der Thiocyanat-Liganden in Abbildung 28 dargestellt. In diesen kann die beschriebene Bande jeweils nachgewiesen werden.

Abbildung 28: Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K (rot), 80 K (grün) und 10 K (blau).

Das Minimum der Absorptionsbande liegt bei Raumtemperatur bei  $2061\text{ cm}^{-1}$  und ist in Spektren tieferer Temperaturen entsprechend der Erwartung um etwa 4 Wellenzahlen zu  $2065\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Darüber hinaus ist in den Spektren bei 77 K und 10 K eine schwach intensive Bande bei  $2113\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, dessen Intensität mit sinkender Temperatur zunimmt. Das Auftreten dieser Bande deutet auf die partielle Population des Low-Spin Zustands der Verbindung bei tiefen Temperaturen hin. Diese Ergebnisse stehen im Widerspruch mit den aus den Mößbauer-Spektren erhaltenen Daten, nach denen bei 77 K keine Population dieser Konfiguration beobachtet werden kann. Die IR-Spektren deuten allerdings auf die Existenz eines solchen Zustands bei hinreichend geringen

Temperaturen hin. Die Berechnung des prozentualen Anteils der Verbindung in der Low-Spin Konfiguration ist nach der in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen Methode nicht möglich. Grund hierfür ist, dass die beiden aus den Mößbauer-Spektren abgeleiteten Vergleichspunkte die gleichen Werte annehmen. Da es sich bei dem Anteil der Low-Spin Konfiguration allerdings nur um wenige Prozent an der Gesamtmenge der Verbindung handelt, wird auf eine weitere Berechnung der temperaturabhängigen prozentualen Anteile der jeweiligen Konfiguration verzichtet.

### 3.3.2.5 Elektronischen Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$

Das thermische Verhalten der elektronischen Konfiguration der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  wurde mit Hilfe der Mößbauer- und IR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die Mößbauer-Spektren bei 297 K (links) und 77 K (rechts) sind in Abbildung 29 dargestellt. Die Messwerte deuten in beiden Spektren auf die Überlagerung mehrerer Signale hin. Deswegen wurden die Spektren mit zwei Dubletts mit Hilfe von Lorentzfunktionen gefittet und die erhaltenen Parameter für Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung, Halbwertsbreite und Flächenanteil in Tabelle 9 zusammengefasst. Die rot dargestellten Signale können jeweils dem Eisen(II) High-Spin Zustand zugeordnet werden, während die blauen Absorptionslinien auf die Existenz von Eisen(II) Low-Spin Zuständen hindeuten. Im Vergleich der beiden Spektren ist eine zu erwartende Vergrößerung der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung aller Signale bei Abnahme der Temperatur zu erkennen. Außerdem ist eine marginale Änderungen der Flächenanteile zwischen 297 K und 77 K zu erkennen.

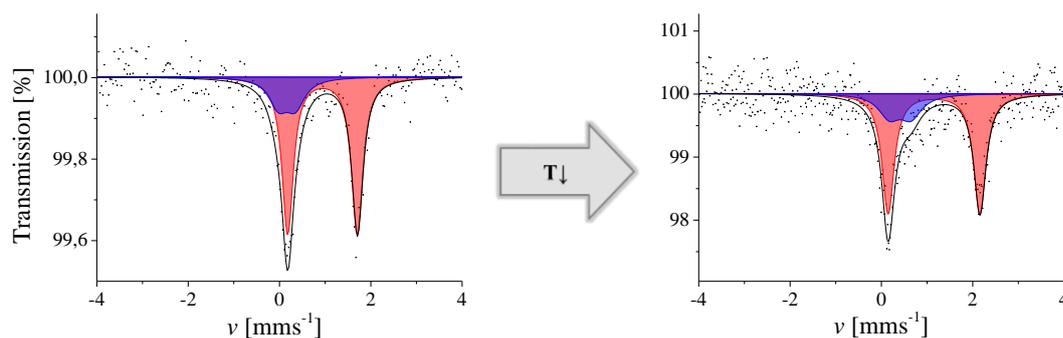


Abbildung 29: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K (links) und 77 K (rechts). Die Messpunkte wurden mit zwei Lorentzfunktionen gefittet. Die rot dargestellten Signale (A) können jeweils einem Eisen(II) HS Zustand zugeordnet werden, die blauen Kurven werden einem Eisen(II) LS Zustand zugeordnet.

Die Mößbauer-Spektren indizieren die Existenz von zwei nebeneinander vorliegenden Zuständen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$ . Diese besetzt bei Raumtemperatur hauptsächlich ihre High-Spin Konfiguration, liegt aber auch partiell im Low-Spin Zustand vor. Bei Abnahme der Temperatur verändert sich die Flächenanteile der beiden Konfigurationen geringfügig. Hierbei ist allerdings nicht davon auszugehen,

dass es sich um einen Spinübergang handelt. Vielmehr kann die Zunahme der Fläche des Signals des Low-Spin Zustands durch einen größeren Debye-Waller Faktor dieser Konfiguration bei tiefen Temperaturen und Messungenauigkeiten erklärt werden. Es findet demnach kein thermisch induzierter Spin-Crossover statt.

Tabelle 9: Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerievorsch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,943	1,526	0,151	77,0
Dublett B	0,162	0,370	0,260	23,0
<b>77 K</b>				
Dublett A	1,040	2,010	0,163	75,4
Dublett B	0,300	0,470	0,290	24,6

Die thermische Bistabilität der Verbindung wurde außerdem mit Hilfe der IR-Spektroskopie temperaturabhängig untersucht. Abbildung 30 zeigt die Spektren bei 297, 80 und 10 K im charakteristischen Energiebereich der CN-Streckschwingungsbande der Thiocyanat-Liganden.

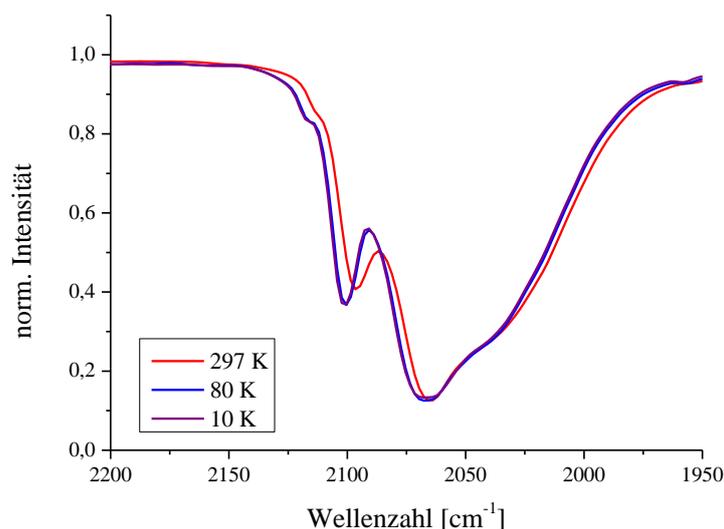


Abbildung 30: Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K (rot), 80 K (blau) und 10 K (lila).

In den Spektren sind jeweils zwei intensiv ausgeprägte Banden zu erkennen, deren Intensität mit Änderung der Temperatur variiert. Neben einer Bande bei  $2065\text{ cm}^{-1}$ , die in den Spektren niedriger Temperatur um bis zu  $4\text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen

verschoben ist, tritt eine Bande bei  $2096\text{ cm}^{-1}$  auf, die mit abnehmender Temperatur eine äquivalente Verschiebung erfährt. Eine Intensitätsänderung der niederenergetischen Bande in Abhängigkeit der Temperatur ist nicht zu erkennen. Die Intensität der hochenergetischen Bande steigt dagegen mit abnehmender Temperatur leicht an. Da kein gegensätzliches Verhalten der Intensitäten von High-Spin ( $2065\text{ cm}^{-1}$ ) und Low-Spin ( $2096\text{ cm}^{-1}$ ) Bande bei Temperaturänderung festgestellt werden kann, deuten die Ergebnisse darauf hin, dass kein Spin-Crossover stattgefunden hat und bestätigen die Untersuchungen mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie. Da der Wellenzahlunterschied zwischen den Minima beider Banden außerdem mit  $30\text{ cm}^{-1}$  vergleichsweise gering ist, wird vermutet, dass die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  im High-Spin Zustand vorliegt, aber nicht phasenrein synthetisiert werden konnte. Die in Abschnitt 3.3.2.1 gezeigten Abweichungen der Elementaranalyse bestätigen dieser Hypothese. Deswegen wird vermutet, dass das zweite Signal durch eine Verunreinigung der Verbindung, die Eisen(II) in ihrer Low-Spin Konfiguration enthält, verursacht wird. Es wird vermutet, dass es sich hierbei um dreifach durch den Bidentatliganden koordinierte Eisenkomplexe oder das Edukt ( $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ ) handelt.

### 3.3.2.6 Elektronische Konfiguration der Verbindung

#### $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$

Mittels Mößbauer-Spektroskopie und IR-Spektroskopie wurde die elektronische Konfiguration und deren temperaturabhängiges Verhalten der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  untersucht. Die Mößbauer-Spektren der Verbindung sind in Abbildung 31 dargestellt und weisen jeweils zwei Signale auf, die mit Hilfe von Lorentzfunktionen angepasst wurden. Die aus den Anpassungen erhaltenen Parameter Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung, Halbwertsbreite und Flächenanteil des jeweiligen Signals sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

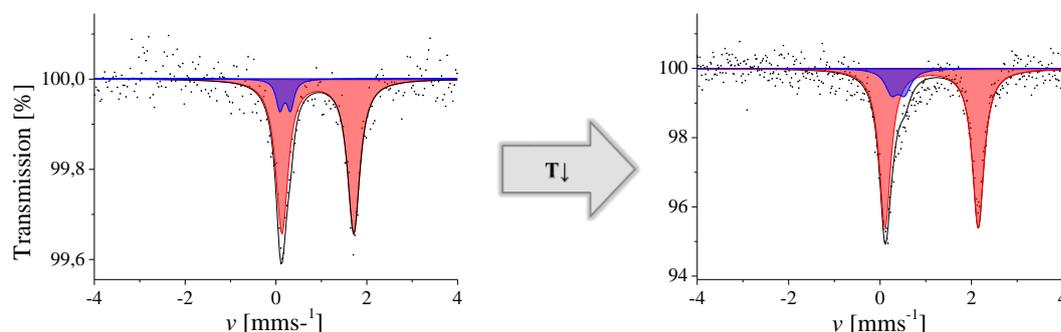


Abbildung 31: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  bei 297 K und 77 K. Die Messpunkte wurden mit zwei Lorentzfunktionen gefittet. Das rote Signal (A) kann einem Eisen(II) HS Zustand, das blaue (B) einem Eisen(II) LS Zustand zugeordnet werden.

Die beiden Signale im Spektrum bei 297 K deuten auf das Vorhandensein von zwei verschiedenen Eisen-Konfigurationen hin. Neben einer High-Spin Konfiguration (rot) kann auch das Vorliegen einer Eisen(II) Low-Spin Konfiguration beobachtet werden. Der Low-Spin Anteil ist mit etwa 10 % allerdings deutlich geringer als der der High-Spin Komponente. Im Spektrum bei 77 K treten beide Signale erneut auf. Dabei ist bei beiden Signalen eine Vergrößerung der Isomeriewerschiebung und der Quadrupolaufspaltung im Vergleich zum Spektrum bei Raumtemperatur zu erkennen.

Tabelle 10: Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomeriewersch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,923	1,581	0,164	89,9
Dublett B	0,200	0,230	0,100	10,1
<b>77 K</b>				
Dublett A	1,016	2,038	0,155	86,6
Dublett B	0,282	0,283	0,171	13,4

Die Änderung der Quadrupolaufspaltung ist, wie erwartet, größer als in der Low-Spin Komponente. Beide Änderungen sind charakteristisch für Signale von Eisen(II) Konfigurationen bei unterschiedlichen Temperaturen. Außerdem ist eine Änderung der Flächenteile um etwa 3 % zu erkennen. Diese kann in diesem Fall entweder durch einen partiellen Spin-Crossover der Verbindung von der High- in die Low-Spin Konfiguration oder durch die Zunahme der Fläche des Signals der Low-Spin Konfiguration im Spektrum bei tiefer Temperatur durch die unterschiedliche Veränderungen der Debye-Waller Faktoren der beiden Konfigurationen erklärt werden. Zur Überprüfung dieser Hypothesen wurden anschließend IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen, die in Abbildung 32 dargestellt sind.

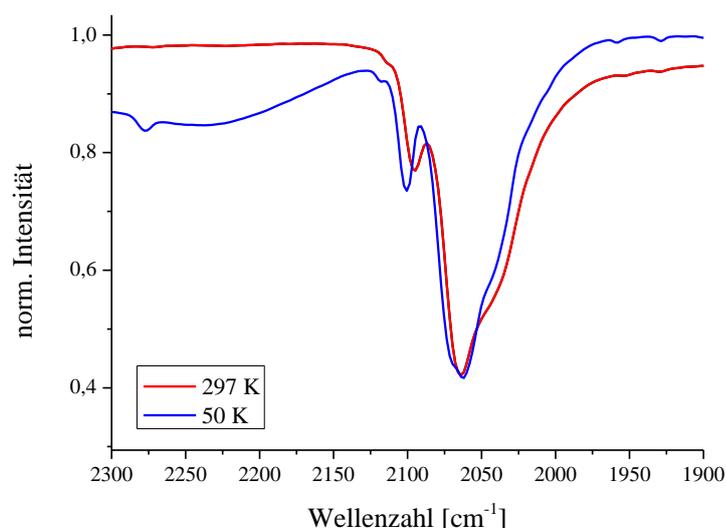


Abbildung 32: Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  bei 297 K (rot) und 50 K (blau).

Im IR-Spektrum bei Raumtemperatur sind eine intensive Bande bei einer Wellenzahl von  $2062\text{ cm}^{-1}$  und eine zweite Bande bei  $2095\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die niederenergetische Schwingungsbande kann einem Eisen(II) High-Spin Zustand zugeordnet werden. Die hochenergetische Bande deutet dagegen auf das Vorliegen einer Eisen(II)-Spezies in der Low-Spin Konfiguration hin. Im Spektrum bei 45 K ist eine Verschiebung des Maximums der hochenergetischen Bande zu einer höheren Wellenzahl zu erkennen. Außerdem ist eine leichte Vergrößerung der Intensität dieser Bande zu erkennen. Die Intensität und Lage der niederenergetischen Bande ist dagegen (bis auf eine leichte Veränderung die Linienform) nicht verändert. Diese Beobachtung deuten darauf hin, dass bei der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  kein thermisch induzierte Spinübergang zwischen den elektronischen Konfigurationen auftritt. Stattdessen wird angenommen, dass es sich bei dem Low-Spin Signal um die Detektion einer zweiten Eisen-Spezies handelt, die durch eine Verunreinigung der Probe hervorgerufen wird. In dieser liegt das Eisen(II) in seiner Low-Spin Konfiguration vor. Auch hier wird vermutet, dass es sich um dreifach durch den Bidentatliganden koordinierte Eisenkomplexe oder das Edukt ( $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$ ) handelt. Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  zeigt somit keinen Spin-Crossover im angegebenen Temperaturbereich.

### 3.3.2.7 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

In diesem Abschnitt wurden die Ergebnisse der Charakterisierung der Derivate mit der allgemeinen Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_2(\text{NCS})_2]\cdot x\text{Py}$  dargestellt und diskutiert. Im Vergleich mit der Ausgangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot 0,5\text{Py}$  zeichnen sich die Verbindungen durch die Substitution eines Protons des dpp-Liganden durch eine funktionelle Gruppe an der elften Position (vgl. Abbildung 8) aus. Als Substituenten kamen Methyl-, Chloro-, Nitro-, Amino- und Carboxyl-Gruppen zum Einsatz, wodurch gezielte Veränderungen der Verbindungen und deren Eigenschaften durch induktive und mesomere, aber auch sterische Effekte und damit einhergehende Veränderungen der intermolekularen Wechselwirkungen untersucht wurden.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse, Massenspektrometrie und der IR-Spektroskopie bestätigten das Vorliegen der gewünschten und formulierten Verbindungen. Zwar zeigen die Ergebnisse der Elementaranalyse teilweise Abweichungen von den berechneten Werten, im Zusammenspiel mit den Ergebnissen der anderen Analysemethoden können diese allerdings als Verunreinigung der synthetisierten Produkte identifiziert werden. Auffallend ist außerdem, dass in den Kristallgittern unterschiedliche molare Mengen des Lösemittels Pyridin eingelagert werden. Im Gegensatz zu den im vorherigen Abschnitt diskutierten Verbindungen (s. 3.3.1) konnte zudem bei keiner der Verbindungen eine partielle Oxidation der Eisen(II)-Spezies beobachtet werden.

Die Charakterisierung der elektronischen Konfiguration und deren thermisches Verhalten der jeweiligen Verbindung wurden mit Hilfe der Aufnahme von Mößbauer- und IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass mit Ausnahme der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  alle Verbindungen in ihrer High-Spin Konfiguration stabilisiert sind und keinen thermisch induzierten Spin-Crossover zeigen. Die Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  konnten außerdem vermutlich nicht phasenrein dargestellt werden, da die Ergebnisse auf die Existenz einer zweiten Eisen(II)-Spezies (vermutlich  $[\text{Fe}(\text{py})_4(\text{NCS})_2]$  oder  $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_3]^{2+}$ ) in ihrer Low-Spin Konfiguration hindeuten, allerdings keine temperaturabhängige Veränderung der Anteile beider Konfigurationen zu beobachten war. Die Spin-Zustände aller Verbindungen bei 297 K und 77 K, sowie – sofern eine thermische Abhängigkeit besteht – die Schalttemperatur  $T_{1/2}$  sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

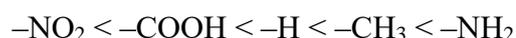
Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]$  zeigt einen thermisch induzierten, graduellen und unvollständigen Übergang von der High-Spin in die Low-Spin Konfiguration bei Abnahme der Temperatur. Aus den experimentellen Daten wurde die Spinübergangstemperatur zu  $T_{1/2} = 214$  K berechnet. Das Populationsverhältnis zwischen den beiden Zuständen wird dabei invertiert. Während bei Raumtemperatur etwa 65 % der Verbindung in der High-Spin Konfiguration vorliegen, reduziert sich dieser Anteil bei

77 K auf ca. 35 % und sinkt bei noch kleineren Temperaturen nur minimal ab. Der Anteil der High-Spin Konfiguration in Abhängigkeit der Temperatur steigt oberhalb von 77 K konstant an, wodurch sich eine graduell verlaufende Übergangskurve ergibt. Oberhalb der Raumtemperatur steigt der Anteil des High-Spin Zustands weiter an und läuft ab ca. 380 K in eine Sättigung von etwa 79 %. Eine Hysterese konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 11: Besetzung des elektronischen Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen der Summenformel [Fe(dpp-R)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·xPy bei 297 K und 77 K und die jeweiligen Spinübergangstemperaturen.

Verbindung	Spinzustand RT	Spinzustand 77 K	Spinübergangstemperatur <i>T</i> <sub>1/2</sub> [K]
[Fe(dpp-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·2Py	<b>HS</b> (65,6 %) <b>LS</b> (34,4 %)	<b>HS</b> (34,6 %) <b>LS</b> (65,4 %)	214
[Fe(dpp-Cl) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·2Py	<b>HS</b>	<b>HS</b>	-
[Fe(dpp-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·3Py	<b>HS</b>	<b>HS</b>	-
[Fe(dpp-NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·3Py	<b>HS</b> (77,0 %) <b>LS</b> (23,0 %)	<b>HS</b> (75,4 %) <b>LS</b> (24,6 %)	-
[Fe(dpp-COOH) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·7Py	<b>HS</b> (89,9 %) <b>LS</b> (10,1 %)	<b>HS</b> (86,6 %) <b>LS</b> (13,4 %)	-

Ein Vergleich der Beobachtungen mit theoretischen und experimentellen Daten zur Koordinationsfähigkeit der Liganden und deren Donor- bzw. Akzeptorstärke zeigt eine klare Tendenz. Nach ARANCIBIA *et al.* nimmt die Donorstärke der Substituenten nach folgender Reihenfolge zu:<sup>[148]</sup>



Diese Reihe ergibt sich aus der Eigenschaft der Substituenten, das aromatische System der dpp-R Liganden über mesomere und/oder induktive Effekte zu stabilisieren, bzw. zu destabilisieren. Der Chloro-Substituent kann in dieser Reihe aufgrund seiner schwach ausgeprägten positiven mesomeren Fähigkeit und des qualitativ deutlich stärkeren negativ induktiven Effekts vermutlich zwischen dem Proton -H und der Carboxylgruppe -COOH eingeordnet werden. Zwar sind die Auswirkungen auf die Donorstärke der Stickstoffatome gering, trotzdem wirken sich diese Änderungen direkt auf die elektronische Struktur der Komplexverbindungen und deren thermische Bistabilität aus. So konnte nur in der Verbindung [Fe(dpp-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·2Py ein thermisch induzierter Spin-Crossover nachgewiesen werden. In allen anderen Verbindungen, wurde die elektronische Struktur der Verbindungen so stark beeinflusst, dass diese ausschließlich in der High-Spin Konfiguration vorliegen.

Qualitativ kann mit steigender Donorstärke der Liganden eine Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltung vermutet werden. Dementsprechend wird die permanente Population des High-Spin Zustands der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$ ,  $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2]\cdot 7\text{Py}$  aufgrund der kleineren Ligandenfeldaufspaltung erwartet. Demnach kann außerdem für die Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  eine im Vergleich zur Ausgangssubstanz erhöhte Ligandenfeldaufspaltung angenommen werden. Diese Hypothese wird durch die erhöhte Schalttemperatur von  $T_{1/2} = 214 \text{ K}$  für die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  bestätigt. Da die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  allerdings keinen Spin-Crossover zeigt und ausschließlich in der High-Spin Konfiguration vorliegt, wird zudem ein struktureller Einfluss der eingebrachten funktionellen Gruppe angenommen. Solche Einflüsse sind ausführlich in der Literatur beschrieben.<sup>[75,146]</sup> Als Folge der Substitution in Position 11 der dpp-R Liganden durch sterisch große funktionelle Gruppen, kann es zu Abweichungen der idealen Oktaederstruktur der Koordinationsverbindungen kommen. Außerdem können die unterschiedlichen Mengen des eingelagerten Lösemittels Pyridin einen Einfluss auf die elektronische Konfiguration der Verbindung und die Struktur der Verbindung haben. Aufgrund der unterschiedlichen Struktur zeigt die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  vermutlich auch kein Hysterese. Da die Kristallisation der synthetisierten Verbindungen allerdings eine große Herausforderung darstellte und sich als durchweg schwierig erwies, waren keine kristallographisch aussagekräftigen Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie oder Einkristallstrukturanalyse möglich, sodass der strukturelle Einfluss auf die elektronische Konfiguration der Verbindungen nicht abschließend geklärt werden konnte.

### 3.3.3 Untersuchungen der Verbindungen der Summenformel

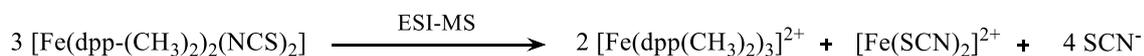
#### $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$

##### 3.3.3.1 Charakterisierung der Systeme

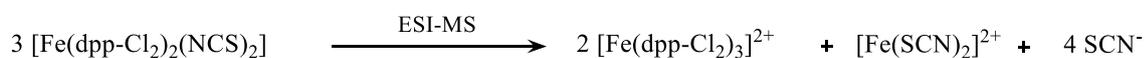
Die in diesem Abschnitt diskutierten Verbindungen wurden nach der Vorschrift in Abschnitt 3.2.4 synthetisiert und sind aus Eisen(II)-Kationen aufgebaut, die von zwei doppelt substituierten dpp-Bidentatliganden und zwei Thiocyanat-Anionen oktaedrisch koordiniert sind. Im Vergleich zu den oben gezeigten Verbindungen kamen in diesem Fall zweifach an den Positionen elf und zwölf substituierte Bidentatliganden auf Grundlage des Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzins zum Einsatz. Als Substituenten wurden jeweils zwei Methyl- bzw. Chloro-Substituenten verwendet. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse, der Massenspektrometrie und der IR-Spektroskopie. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden auf Grundlage der ausführlichen Überlegungen der Charakterisierung der nicht substituierten Verbindungen (vgl. 3.3.1.1) folgend kurz diskutiert.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse weisen darauf hin, dass es sich bei den synthetisierten Verbindungen um die angenommenen Produkte der aufgestellten Summenformeln handelt. Zwar sind in den Messungen beider Verbindung geringfügige Abweichungen von den berechneten Werten zu erkennen, diese sind aber aufgrund der kleinen prozentualen Differenz zum theoretischen Wert entweder auf geringe Verunreinigung der Probe oder Messungenauigkeiten zurückzuführen.

Die weitere Untersuchung der Verbindungen erfolgte mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie. Die erhaltenen Spektren sind in Anhang dargestellt und zeigen charakteristische Signale, die den synthetisierten Verbindungen zugeordnet werden können. Wie zu erwarten tritt im Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  ein Hauptsignal bei einem Masse/Ladungsverhältnis von 429,99 auf. Dieses Signal kann dem  $[\text{Fe}(\text{dpp}(\text{CH}_3)_2)_3]^{2+}$ -Kation zugeordnet werden, das analog zu den oben diskutierten Verbindungen im Zuge der Elektrospray-Ionisation entsteht:



Gleiches Verhalten ist auch bei dem Chloro-Analogon  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$  zu beobachten. Im Spektrum tritt das Signal der dreifach durch den Bidentatliganden koordinierten Form beim Masse/Ladungsverhältnis 553,80 auf, der folgend gebildet wird:



Weitere charakteristische Fragmente, z. B. Kationen in denen Thiocyanat-Anionen sowohl koordinierend als auch nicht-koordinierend nachzuweisen sind, konnten dagegen

nicht gefunden werden. Lediglich Signale der jeweiligen einfach protonierten Bidentatliganden konnten bei den Masse/Ladungsverhältnissen 311,02 bzw. 350,92 detektiert werden. Ein Vergleich mit den Analysen der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Verbindungen zeigt, dass sich die hier diskutierten Verbindungen identisch verhalten. Die Ergebnisse können deshalb als Indiz herangezogen werden, dass die dpp-R<sub>2</sub> Liganden in den untersuchten Verbindungen an Eisen-Zentren koordinativ gebunden sind. Wie schon in den vorherigen Abschnitten dargestellt, kann die Koordination der Thiocyanat-Monodentat-Liganden allerdings nicht nachgewiesen werden.

Aus diesem Grund wurden die Verbindungen außerdem IR-spektroskopisch untersucht. Die IR-Spektren der dpp-R<sub>2</sub> Liganden, der Eisenverbindungen der Summenformel  $[[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot x\text{Py}$  und des Kaliumthiocyanats sind jeweils gemeinsam in einer Abbildung in Anhang gezeigt. Beim Vergleich der Spektren der Bidentatliganden und der Koordinationsverbindungen ist zu erkennen, dass alle im Spektrum des dpp-R<sub>2</sub> Liganden auftretenden Banden auch im Spektrum der Komplexe auftreten. Die Minima der Schwingungsbanden sind – mit Ausnahme weniger Signale – dagegen jeweils um wenige Wellenzahlen zu höheren Energien verschoben. Diese Änderungen lassen sich durch die koordinative Bindung zum Eisen-Kation erklären, weshalb die Beobachtungen die Ergebnisse der Massenspektrometrie stützen.

Tabelle 12: Zusammenfassende Darstellung der Messergebnisse der IR-Spektroskopie für die synthetisierten Verbindungen mit der Summenformel  $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot x\text{Py}$ . Es sind jeweils die spektroskopischen Daten der CN-Streckschwingungsbande der Monodentatliganden aufgeführt. Diese werden mit Literaturdaten der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  verglichen. Außerdem sind als Vergleich die Messergebnisse des Kaliumsalzes KSCN aufgelistet.

Verbindung	CN-Bande [cm <sup>-1</sup> ]	CN-Bande Vergleichssubstanz [cm <sup>-1</sup> ]	CN-Bande Kaliumthiocyanat [cm <sup>-1</sup> ]
$[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$	2064	2057-2063 <sup>[66,153,165]</sup>	2038
	2110	-	
$[\text{Fe}(\text{dpp-Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$	2070, 2055	2057-2063 <sup>[66,153,165]</sup>	2038
	-	-	

Neben den Schwingungsbanden, die den Bidentatliganden zugeordnet werden können, treten auch die charakteristischen Absorptionsbanden der Thiocyanat-Anionen im Bereich zwischen 2200 und 2000 cm<sup>-1</sup> in den jeweiligen IR-Spektren auf. Diese Banden eignen sich ideal zur Identifizierung einer koordinativen Bindung zwischen Metall-Zentrum und Thiocyanat-Liganden, da die energetische Lage der CN-Streckschwingungsbande durch die Koordination unmittelbar in ihrer Absorptionsenergie beeinflusst wird und teilweise deutliche Abweichungen von der analogen

Schwingungsbande im Spektrum eines ionisch vorliegenden Thiocyanat-Anions hervorrufen (vgl. 3.3.1.1 und BAER und PIKE<sup>[157]</sup>). Die Lage der charakteristischen Schwingungsbande in den Spektren der hergestellten Verbindung sind deswegen in Tabelle 12 gegenübergestellt. Die CN-Streckschwingungsbande tritt im Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  bei  $2064\text{ cm}^{-1}$  auf und ist damit im Vergleich zur Referenzmessung des Kaliumthiocyanats zu höheren Wellenzahlen und somit höherer Energie verschoben. Die Beobachtungen indizieren somit eine koordinative Anbindung der Monodentatliganden an das Eisenzentrum. Außerdem ist eine zweite intensive Schwingungsbande bei  $2110\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Auch diese kann der benannten Streckschwingung zugeordnet werden, deutet allerdings auf das Auftreten eines Low-Spin Zustands hin und wird deswegen im Rahmen der Untersuchungen der Spinkonfiguration der Verbindung weiter unten intensiv diskutiert. Im Spektrum der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  ist die charakteristische Schwingungsbande aufgespalten und zeigt zwei Minima bei  $2070\text{ cm}^{-1}$  und  $2055\text{ cm}^{-1}$ , was auf das Vorliegen zwei verschiedener Konfigurationen hindeutet. Ein Vergleich der Daten mit denen des Spektrums des Kaliumthiocyanats deutet aber auch hier auf eine koordinative Verbrückung zwischen Eisen-Kation und den Thiocyanat-Anionen hin. Die charakteristischen Bereiche der IR-Spektren, die zur Veranschaulichung in Abbildung 33 dargestellt sind, indizieren zusammenfassend sowohl die koordinative Anbindung der dpp-R<sub>2</sub> Bidentatliganden als auch der Thiocyanat-Anionen an des Eisenzentrum.

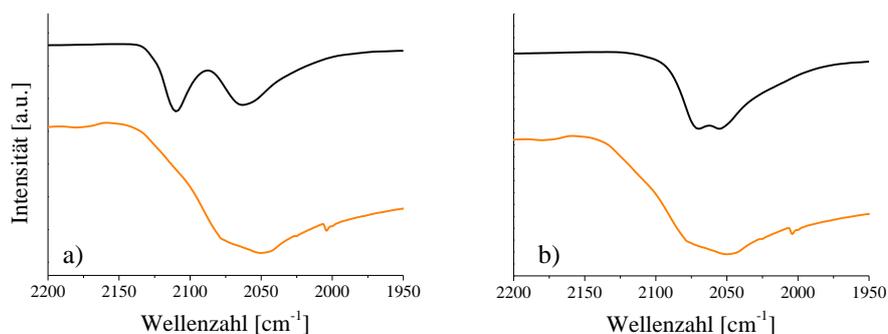


Abbildung 33: Vergleich der charakteristischen CN-Schwingungsbande der Thiocyanat-Anionen in den Komplexen (schwarz) a)  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$ , b)  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  und in KSCN (orange) im Messbereich von  $2200\text{ cm}^{-1}$  bis  $1950\text{ cm}^{-1}$ .

Zusammenfassend deuten die Ergebnisse der durchgeführten Charakterisierungsmethoden darauf hin, dass die gewünschten Verbindungen erfolgreich synthetisiert werden konnten. Durch ESI-Massenspektrometrie konnte eine koordinative Bindung zwischen Metall-Zentrum und den Bidentatliganden indiziert werden. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie zeigen darüber hinaus, dass auch die Thiocyanat-Anionen an das Metall-Zentrum koordinieren. Das Zusammenspiel dieser Ergebnisse mit den Daten der

Elementaranalyse lassen darauf schließen, dass es sich bei den hergestellten Verbindungen um  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2(\text{NCS})_2]$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$  handelt.

Die Untersuchungen der elektronischen Konfiguration und die Besetzung verschiedener Spin-Zustände der Verbindungen werden im folgenden Abschnitt detailliert beschrieben.

### 3.3.3.2 Elektronischen Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$

Die Untersuchungen der elektronischen Konfiguration der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  und deren thermische Bistabilität erfolgten mit Hilfe der Mößbauer- sowie der IR-Spektroskopie bei verschiedenen Temperaturen. Der Spinzustand der Verbindung bei Raumtemperatur kann durch das in Abbildung 34 (links) dargestellte Mößbauer-Spektrum indiziert werden. Dieses weist zwei Signale auf, die jeweils als Dublett einer doppelten Lorentzfunktion angepasst wurden. Die aus den Fits berechneten Mößbauer-Parameter sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

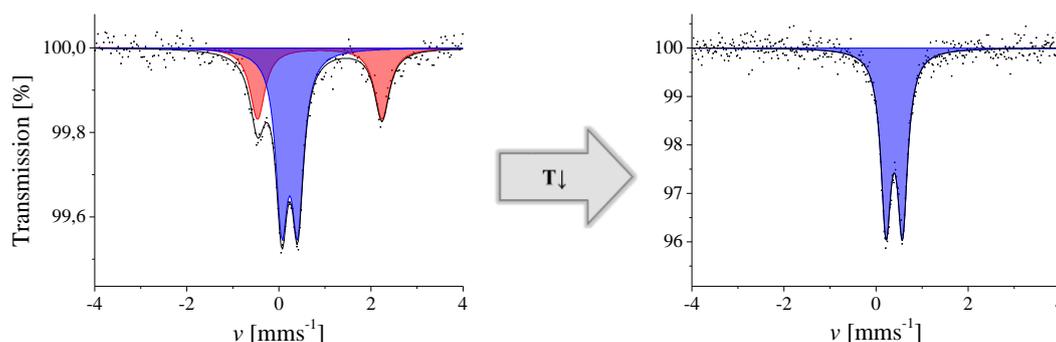


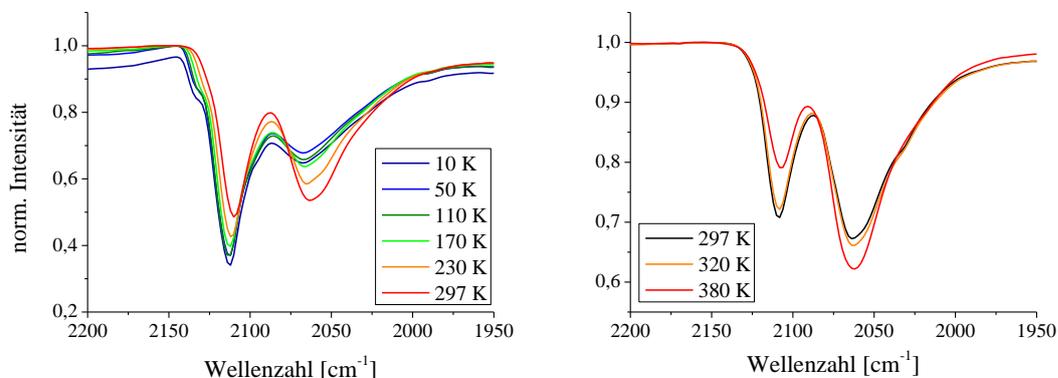
Abbildung 34: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  bei 297 K (links) und 77 K (rechts). Die Messpunkte wurden jeweils mit zwei Lorentzfunktionen gefittet. Das rote Signal (A) kann einem Eisen(II) HS Zustand zugeordnet werden, das blaue Signal (B) wird dem Eisen(II) LS Zustand zugeordnet.

Das Spektrum und die daraus berechneten Parameter deuten darauf hin, dass die Verbindung bei Raumtemperatur sowohl die High-Spin Konfiguration (rotes Dublett) als auch den Low-Spin Zustand (blaues Dublett) populiert. Aus dem Verhältnis der Peakflächen kann eine High-Spin/Low-Spin Verteilung von etwa 1:2 abgeleitet werden. Das im rechten Teil von Abbildung 34 dargestellte Mößbauer-Spektrum bei 77 K zeigt dagegen nur noch ein einziges Signal in Form eines Dubletts. Im Vergleich mit dem Raumtemperaturspektrum sowie den aus dem Fit berechneten Mößbauer-Parametern kann darauf geschlossen werden, dass die Verbindung bei tiefer Temperatur ausschließlich in ihrer Low-Spin Konfiguration vorliegt. Die Parameter der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung sind dabei gegenüber den Daten bei Raumtemperatur wie erwartet leicht vergrößert. Der Vergleich der Spektren und den aus den angepassten Kurven berechneten Parametern zeigt eine temperaturabhängige Bistabilität, sodass die Low-Spin Konfiguration bei tiefen Temperaturen reversibel durch thermische Stimulation in ihre High-Spin Variante angeregt werden kann.

Tabelle 13: Parameter des Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerievorsch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,887	2,703	0,197	35,6
Dublett B	0,235	0,346	0,157	64,6
<b>77 K</b>				
Dublett A	0,394	0,358	0,136	100

Diese thermische Abhängigkeit wurde durch die Messungen von IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen weitergehend untersucht. Dabei wurde die Probe sowohl abgekühlt als auch aufgeheizt. Da dafür zwei verschiedene Aufbauten genutzt wurden, sind die Spektren beim Abkühlen (links) und beim Aufheizen (rechts) in Abbildung 35 getrennt voneinander dargestellt. Es ist jeweils der Wellenzahlbereich von 2200 bis 1950 cm<sup>-1</sup> dargestellt, in dem die für die unterschiedlichen Spin-Zustände veränderlichen Schwingungsbanden der CN-Schwingungsbanden der Thiocyanat-Anionen erwartet werden.

Abbildung 35: Temperaturabhängige IR-Spektroskopie der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  beim Abkühlen im (links) und bei Aufheizen (rechts) im Bereich zwischen 380 und 10 K.

Sowohl die der Low-Spin Konfiguration Bande bei höherer Wellenzahl als auch die dem High-Spin Zustand Schwingung bei niedriger Wellenzahl sind im Spektrum bei Raumtemperatur (links) zu finden. Während bei einer Temperaturniedrigung die Intensität der hochenergetischen Bande zunimmt, wird die des niederenergetischen Signals kleiner. Diese Intensitätsänderungen gehen direkt mit der Änderung des Spinzustands der Verbindungen einher. Bei Temperaturen < 100 K liegt die Verbindung demnach zum größten Teil in ihrer Low-Spin Konfiguration vor. In den rechts gezeigten Spektren ist der aufgezeigte Trend aufgrund der Temperaturerhöhung genau gegenläufig. Eine vollständige Population des High-Spin Zustands ist dagegen nicht zu beobachten.

Ein unterschiedliches Verhalten beim Aufheizen und Abkühlen trat nicht auf, was dafür spricht, dass der Spinübergang ohne Hysterese verläuft.

Nach der in Abschnitt 3.2.5 beschriebenen Methode wurde der High-Spin-Anteil der Verbindung in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt und die Kurve in Abbildung 36 dargestellt.

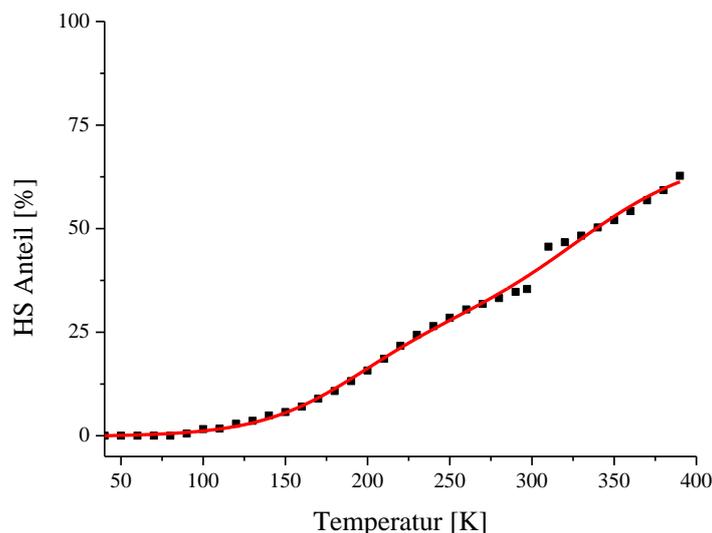


Abbildung 36: HS-Anteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messdaten (schwarz) wurden mit einer Verteilungsfunktion gefittet und die angepasste Kurve dargestellt (rot).

Der Spinübergang der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  verläuft graduell über einen großen Temperaturbereich von etwa 80 K bis 390 K. Außerdem ist ein inkompletter Übergang zu beobachten. Zwar besetzt die Probe bei tiefen Temperaturen ausschließlich die Low-Spin Konfiguration, bei hohen Temperaturen kann allerdings kein vollständiger Übergang in den High-Spin Zustand festgestellt werden. Das Verhalten der Besetzung der elektronischen Zustände oberhalb von 390 K konnte aufgrund des einsetzenden thermischen Zerfalls, der durch starke Verschiebungen der Schwingungsbanden erfasst werden konnte, nicht untersucht werden. Des Weiteren sind bei den Messdaten oberhalb von 300 K teils drastische Veränderungen der Besetzungsanteile berechnet worden. Diese können allerdings vermutlich systematisch durch den Wechsel der Messapparatur und dadurch entstandenen Ungenauigkeiten zustande gekommen sein. Die Messdaten wurden mit Hilfe der Software *OriginPro 8.5.1* mit einer Verteilungsfunktion angefitet und die Spinübergangstemperatur zu  $T_{1/2} = 338$  K bestimmt.

### 3.3.3.3 Elektronischen Konfiguration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$

Die Spinkonfiguration der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  und deren thermische Abhängigkeit wurde mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie untersucht. In Abbildung 37 sind die Mößbauer-Spektren bei 297 K und 77 K dargestellt. Das Spektrum bei

Raumtemperatur weist ein Signal auf, das zu einem Dublett aufgespalten ist und mit Lorentzfunktionen angepasst wurde. Die aus dieser Anpassung berechneten Mößbauer-Parameter sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Daten deuten darauf hin, dass die Verbindung bei Raumtemperatur ausschließlich die Eisen(II) High-Spin Konfiguration besetzt.

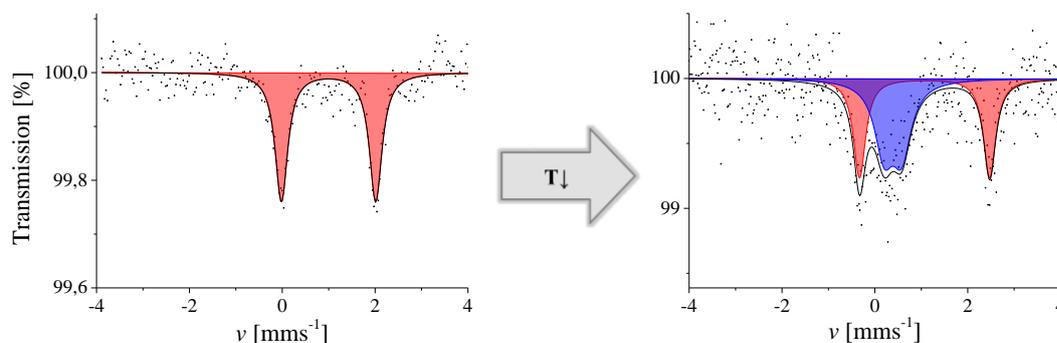


Abbildung 37: Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K (links) und 77 K (rechts). Die Messpunkte wurden mit Lorentzfunktionen gefittet. Die roten Signale (A) können Eisen(II) HS Zuständen und die blauen Signale (B) Eisen(II) LS Zuständen zugeordnet werden.

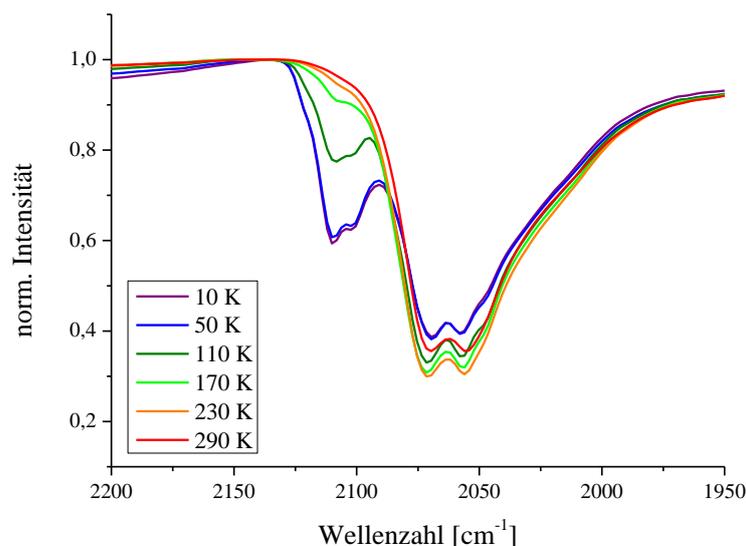
Im Spektrum der Verbindungen bei 77 K sind dagegen zwei Signale zu erkennen, die wiederum mit Lorentzfunktionen gefittet wurden und aus denen, die in Tabelle 14 gezeigten, Mößbauer-Parameter berechnet werden können. Es zeigt sich, dass neben dem schon bei Raumtemperatur besetzten High-Spin Zustand noch ein weiterer Zustand auftritt (blau). Dieser kann anhand der Parameter einem Eisen(II) Low-Spin Zustand zugeordnet werden. Des Weiteren ist eine deutlich vergrößerte Quadrupolaufspaltung des High-Spin Zustands zu erkennen. Das Verhältnis der beiden Zustände ergibt sich auf den Peak Flächen der im Spektrum angepassten Kurven und beträgt etwa 1:1.

Der Vergleich der Spektren lässt auf eine thermische Bistabilität der elektronischen Konfiguration der Verbindung schließen, die sich teilweise thermisch reversibel von der High- in die Low-Spin Konfiguration schalten lässt. Allerdings verbleiben etwa 48 % der Probe bei 77 K im High-Spin Zustand.

Tabelle 14: Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei 297 K und 77 K.

Signal	Isomerieversch. $\delta$ [mms <sup>-1</sup> ]	Quadrupolaufsp. $\Delta E_Q$ [mms <sup>-1</sup> ]	Halbwertsbreite $\omega$ [mms <sup>-1</sup> ]	Flächenanteil [%]
<b>297 K</b>				
Dublett A	0,997	2,031	0,166	100
<b>77 K</b>				
Dublett A	1,061	2,802	0,250	47,8
Dublett B	0,388	0,379	0,160	52,2

Das Temperaturabhängige Verhalten der Verbindung wurde außerdem mit Hilfe der Aufnahme von IR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen genauer charakterisiert. In Abbildung 38 sind die IR-Spektren der Verbindung bei verschiedenen Temperaturen in einem Wellenzahlbereich von 2200 bis 1950  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt.

Abbildung 38: Temperaturabhängige IR-Spektroskopie der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{Cl})_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  bei Temperaturen zwischen 290 und 10 K.

Im Spektrum bei Raumtemperatur ist eine Doppelbande bei 2055 und 2070  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen, die der CN-Streckschwingung in den Thiocyanat-Liganden der Verbindung in der High-Spin Konfiguration zugeordnet werden kann. Mit abnehmender Temperatur ist eine Abnahme der Intensitäten dieser Banden zu erkennen, während eine weitere Doppelbande bei 2102 und 2110  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, deren Intensität mit sinkender Temperatur ansteigt und die dem Low-Spin Zustand der Verbindung zugeordnet werden kann. Die experimentellen Beobachtungen bestätigen somit das aus den Ergebnissen der Mößbauer-Spektroskopie vermutete Verhalten der thermischen Besetzungsunterschiede der

Spin-Zustände. Sie deuten allerdings aufgrund der Doppelbande auf das Vorliegen zweier Konfigurationen der Verbindung hin.

Abschließend wurde der prozentuale Anteil der Verbindung in ihrer High-Spin Konfiguration in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt und die berechneten Daten zusammen mit der mathematischen Anpassung in Abbildung 39 dargestellt.

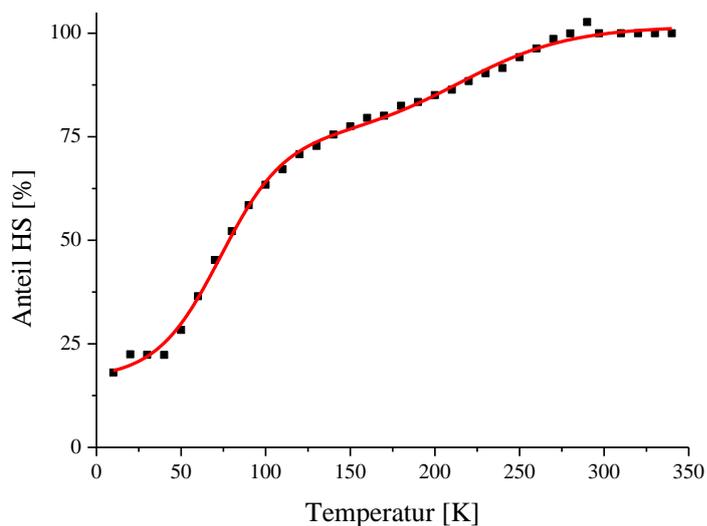


Abbildung 39: High-Spin Anteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{Cl})_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messdaten (schwarz) wurden mit einer Verteilungsfunktion angefitet und die angepasste Kurve dargestellt (rot).

Aus dieser Darstellung ist ein gradueller inkompletter Spinzustandswechsel zu erkennen. Während der Anteil der High-Spin Konfiguration mit abnehmender Temperatur ebenfalls kontinuierlich abnimmt, kommt es ab etwa 100 K zu einer steilen Abnahme des Anteils dieses Zustands. Dieser rapide Abfall der prozentualen Population verläuft bis etwa 50 K. Darauf folgt eine kontinuierliche, deutlich graduellere Abnahme des High-Spin Anteils. Bei 10 K liegen allerdings immer noch knapp 20 % der Probe in ihrer High-Spin Konfiguration vor. Somit deuten die Messdaten auf das Vorliegen von zwei getrennt voneinander ablaufenden Übergängen hin. Während zunächst ein steilerer Anstieg des High-Anteils zwischen 50 und 100 K zu beobachten ist, ist ein zweiter Wendepunkt im Bereich zwischen 100 und 250 K zu erkennen. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse der IR-Spektroskopie und indiziert das Vorliegen zweier schaltbarer Konfigurationen der Verbindung. Die berechneten Daten des HS-Anteils in Abhängigkeit der Temperatur wurden mit Hilfe einer doppelten Verteilungsfunktion angefitet und über die Daten der angepassten Kurve die Spinübergangstemperatur des gesamten Systems zu  $T_{1/2} = 78 \text{ K}$  berechnet.

### 3.3.3.4 Zusammenfassung in Interpretation der Ergebnisse

Die im vorliegenden Abschnitt dargestellten und diskutierten Untersuchungen sind Verbindungen gewidmet, die sich im Vergleich zur Ausgangsverbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·Py<sup>[25–27]</sup> durch die zweifache Substitution der Bidentatliganden an den Positionen elf und zwölf auszeichnen (vgl. Abbildung 8). Dabei wurden die Verbindungen [Fe(dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] und [Fe(dpp-Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3Py dargestellt und der Einfluss der Substituenten auf die elektronische Konfiguration und das Spin-Crossover Verhalten untersucht.

Mit Hilfe der Ergebnisse der Elementaranalyse, Massenspektrometrie und der IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass es sich bei den synthetisierten Stoffen um die Verbindungen gewünschter Zusammensetzung handelte. Es ist allerdings festzustellen, dass in der Verbindung [Fe(dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] kein Pyridin in das Kristallgitter eingebaut wurde, während die Verbindung [Fe(dpp-Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3Py drei Mol Pyridin pro Formeleinheit aufweist. Die Verbindungen wurden unter Luft gelagert und zeigten auch nach längerer Exposition keine partielle Oxidation.

Es konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass beide Verbindung eine thermische Abhängigkeit der Besetzung der Spin Konfigurationen aufweisen. Während die Verbindung [Fe(dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] bei Raumtemperatur hauptsächlich in der Low-Spin Konfiguration vorliegt und durch Abkühlen komplett in diese überführt werden kann, besetzt die Verbindung [Fe(dpp-Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3Py bei Raumtemperatur ausschließlich den High-Spin Zustand und kann durch Abkühlen partiell in die Low-Spin Konfiguration überführt werden. In beiden Fällen ist allerdings ein gradueller, unvollständiger Spinübergang ohne Hysterese zu erkennen. Die Besetzungsverteilung der Zustände bei unterschiedlicher Temperatur sowie die Spinübergangstemperatur der jeweiligen Verbindung sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Besetzung der elektronischen Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen der Summenformel [Fe(dpp-R<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·xPy bei 297 K und 77 K und die jeweiligen Spinübergangstemperaturen.

Verbindung	Spinzustand RT	Spinzustand 77 K	Spinübergangstemperatur <i>T</i> <sub>1/2</sub> [K]
[Fe(dpp-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	<b>HS</b> (35,6 %) <b>LS</b> (64,4 %)	- <b>LS</b>	338
[Fe(dpp-Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·2Py	<b>HS</b> (100 %) -	<b>HS</b> (47,8 %) <b>LS</b> (52,2 %)	78

Nach der Betrachtung von ARANCIBIA *et al.* (vgl. Abschnitt 3.3.2.7) wird durch die Substitution der Bidentatliganden deren Fähigkeit als Elektronenpaar-Donator zu wirken verändert.<sup>[148]</sup> Demnach führt das Einbringen von Methyl-Gruppen zu erhöhter Donorstärke und somit stärkeren Liganden, während die Donorstärke durch die

Einführung von Chloro-Gruppen abnimmt und die Liganden schwächer sind. Dementsprechend ist für die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$  eine größere Ligandenfeldaufspaltung als in der Ausgangsverbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ <sup>[25-27]</sup> und der einfach substituierten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{CH}_3)_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  zu erwarten. Diese Hypothese wird durch die deutlich höhere Spinübergangstemperatur der Verbindung von  $T_{1/2} = 338 \text{ K}$  bestätigt. Bei der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl}_2)_2(\text{NCS})_2]\cdot 3\text{Py}$  ist aufgrund der schwächeren Liganden eine kleinere Ligandenfeldaufspaltung zu erwarten, was sich in der deutlich abgesenkten Spinübergangstemperatur von  $T_{1/2} = 78 \text{ K}$  zeigt. Da im Gegensatz zur einfach substituierten Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{Cl})_2(\text{NCS})_2]\cdot 2\text{Py}$  (vgl. Abschnitt 3.3.2.3 ein thermischer induzierter Übergang zwischen den Spin Zuständen auftritt, wird die elektronische Konfiguration der Verbindungen und deren thermische Abhängigkeit vermutlich außerdem durch strukturelle Veränderungen beeinflusst. Diese können sowohl molekular, durch Abweichungen von der idealen Oktaedergeometrie, als auch makromolekular, durch Veränderungen der Struktur und der daraus resultierenden kooperativen Wechselwirkungen, auftreten und Auswirkungen auf die Konfigurationen der Verbindungen haben. So kann erklärt werden, dass keine Hysteresen auftraten. Die strukturellen Einflüsse konnten aufgrund von Problemen bei der Kristallisation der Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit keine Beachtung finden und eröffnen ein interessantes Forschungsthema für weitere Arbeiten.

### 3.4 Ausblick

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass die Modifizierung der Eisen-Koordinationsverbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ <sup>[25-27]</sup> durch Derivatisierung möglich ist. Das Einbringen verschiedener funktioneller Gruppen und die Substitution von Liganden führen zur Veränderung der elektronischen Eigenschaften der Verbindungen und haben einen Einfluss auf die Besetzung der elektronischen Konfigurationen. So zeigen nur wenige Verbindungen einen thermisch induzierten Spin-Crossover. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass die Spinübergangstemperatur in den schaltenden Verbindungen durch stärkere Liganden zu höheren Temperaturen und schwächere Liganden zu niedrigeren Temperaturen verschoben werden konnte. In allen schaltbaren Verbindungen treten graduelle und unvollständige Übergänge zwischen den Konfigurationen ohne Hystereseverhalten auf. Die Gründe für dieses Verhalten können strukturelle Gründe haben, die im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnten. Deshalb sind weitere Forschungsarbeiten nötig, in denen die Kristallisation der Verbindung untersucht wird und eine Strukturaufklärung über Einkristallsysteme erfolgen kann. Diese kann einen wichtigen Beitrag zum Gesamtverständnis der vorgestellten Systeme liefern und die Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Schalttemperatur für den Einsatz in technischen Anwendungen abschließend klären. Die Messung von graduellen und unvollständigen Übergängen können teilweise auch durch

die angewendeten Messmethoden begründet sein. Die Charakterisierung der Spin-Zustände stützt hauptsächlich auf Ergebnisse der Mößbauer- und IR-Spektroskopie. Vor allem letztere weist allerdings einen sehr hohen systematischen Fehler auf, da die Verbindungen im Rahmen der Probenpräparation zerkleinert und in eine Gast-Matrix eingebracht werden. Diese Vorgänge haben direkte Auswirkungen auf die mikroskopische Struktur der Verbindungen und somit auch auf die Besetzung der elektronischen Konfigurationen und deren thermische Bistabilität. Die angegebenen Werte für die experimentell bestimmten Spinübergangstemperaturen sollten deswegen in einer weiteren Arbeit durch andere Messmethoden, wie SQUID-Magnetometrie, überprüft und gegebenenfalls angepasst werden. Die verwendeten Messmethoden schränken zudem die Untersuchung etwaig auftretender Hystereseverhalten stark ein, weshalb auch diese Eigenschaft in weiteren Messmethoden Beachtung finden sollten.

Abschließend bieten die vorgestellten Eisen-Koordinationsverbindungen einen interessanten Ansatz für die chemische Modifikation von Spin-Crossover Verbindungen. Diese können gezielt verändert und somit das Schaltverhalten beeinflusst werden, um die Verbindung für bestimmte Anwendungen „maßzuschneidern“. Außerdem liefern die Ergebnisse einen ersten Eindruck zur Realisierung einer chemischen Anbindung der Verbindung an Oberflächen. Diese könnte zum Beispiel in der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$  oder  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$  durch Kondensation der unter Bildung von Peptidbindungen realisiert werden. Die Ergebnisse zeigen allerdings auch, dass jegliche Veränderung der Verbindung direkte Eigenschaftsänderungen zur Folge hat, weshalb die Möglichkeit der chemisch kovalenten Anbindung in jedem Einzelfall erneut untersucht werden muss und eine große Herausforderung darstellt.

## 4 Integration von Spin-Crossover Verbindungen in elektrogenesponnene Polymerfasern

### 4.1 Aufgabe/Herangehensweise

Das Ziel der im zweiten Teil dieser Promotionsschrift beschriebenen Forschungsarbeiten ist die Entwicklung von Kompositmaterialien, welche die Eigenschaften von Spin-Crossover Verbindungen und Polymerfasern vereinen sollen und somit einen innovativen Ansatz zur Darstellung nanoskopischer Sensormaterialien liefern können. Die Motivation dieser Herangehensweise resultiert aus der Betrachtung der technischen Anwendungsmöglichkeiten von gängigen Spin-Crossover Verbindungen. Diesem Thema ist in Abschnitt 2.1.4 ein eigener Abschnitt gewidmet, in dem gezeigt wird, dass eine technische Anwendung des Spin-Crossover Phänomens zwar seit vielen Jahren diskutiert und erforscht wird, mit Ausnahme einiger Beispiele und Modellsysteme allerdings nur wenige Anwendungen bekannt sind.<sup>[24]</sup> Als vielversprechende Möglichkeiten zur anwendungsbezogenen Implementierung des Schalteffekts wird die Verwendung dieser Materialien in Datenspeichersystemen, in der Sensorik, in haptischen Displays uvm. diskutiert.<sup>[79,80,83]</sup> Die Änderung der Materialeigenschaften durch den Übergang zwischen den elektronischen Konfigurationen, die in allen Fällen ausgenutzt werden soll, kann aber auch in der Membrantechnik, in der Entwicklung von Aktuatoren oder in Medizintechnik genutzt werden. Besonderer Vorteil des Einsatzes solcher Materialien ist, dass der Schaltvorgang auf molekularer Ebene stattfinden kann und somit eine Miniaturisierung von Bauteilen für oben genannte Anwendungen möglich erscheint.<sup>[83]</sup>

Das Ziel dieser Arbeit war deswegen die Entwicklung eines Kompositsystems, das den Spin-Crossover Effekt auf nanoskopischem Level für Anwendungen in der Sensorik zugänglich macht. Um dieses Ziel zu erreichen, wurden Kompositfasern, zusammengesetzt aus gängigen Spin-Crossover Verbindungen und Polymerfasern, entwickelt. Diese Idee wurde schon in den vergangenen Jahren für zwei verschiedene Systeme in der Literatur beschrieben.<sup>[20,166,167]</sup> Die im Rahmen dieser Arbeiten hergestellten Fasern weisen allerdings Durchmesser im Mikrometer Maßstab auf.<sup>[20,166,167]</sup> Die Polymerfasern sollen zum einen als Matrix für die Verbindungen dienen und diese somit zum Beispiel vor Oxidation schützen und zum anderen als Lichtleiter genutzt werden können (vgl. Abschnitt 2.2). Durch die Nutzung als Lichtleiter wird die direkte Ansteuerung der Moleküle, eingebracht in den Leiter, ermöglicht. Ein solches Kompositmaterial kann durch geschickte Verwendung mikroproduktionstechnischer Methoden in einem miniaturisiertem Sensor-System verbaut und verwendet werden. Ein Vorteil dieser Systeme gegenüber gängigen Sensormaterialien kann neben dem nanoskopischen Maßstab auch das geringe Gewicht, die günstigen Herstellungskosten und die durch die große Oberfläche der Fasern bestimmte hohe Sensitivität sein. Durch

die Nutzung unterschiedlich stimulierbarer Spin-Crossover Verbindungen ist darüber hinaus auch eine hohe Selektivität zu erwarten.

Zur Realisierung dieser Idee werden drei verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung der Kompositmaterialien diskutiert, die in Abbildung 40 dargestellt sind. Zum einen können die schaltbaren Verbindung in die Fasern integriert werden (I) und zum anderen physikalisch oder chemisch an die Oberfläche der Fasern adaptiert werden (II).

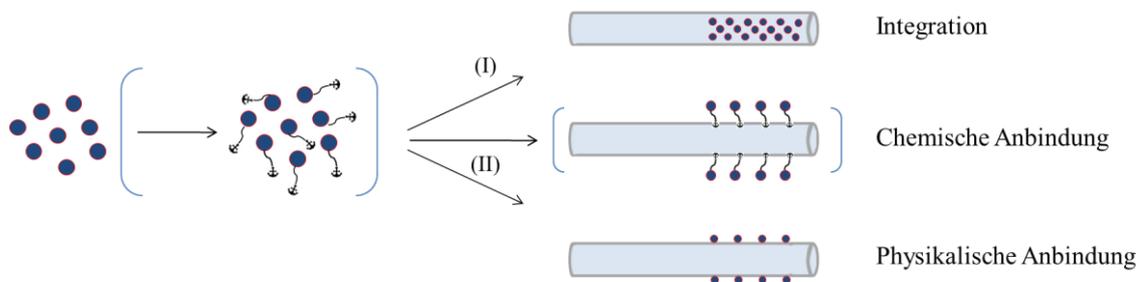


Abbildung 40: Schematische Darstellung der diskutierten Möglichkeiten zur Herstellung von Kompositfasern. Die schaltbaren Materialien sind als blaue Kreise dargestellt. Neben der Integration der schaltbaren Verbindung (I) ist auch die chemische und physikalische Oberflächenanbindung (II) an die Polymerfasern möglich. Im Falle der chemischen Anbindung ist darüber hinaus das Einbringen von chemischen Anker-Gruppen nötig (s. Klammern).

Der Fokus dieser Forschungsarbeit liegt auf der Entwicklung und Untersuchung von Systemen, in denen die Spin-Crossover Verbindungen in die Polymerfasern integriert wurden. Dazu wurde eine Reihe von Systemen auf Polyacrylnitril-Basis hergestellt, in denen die Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  integriert wurde. Ähnliche Arbeiten von ECHEVERRIA *et al.* zeigten 2015 erstmals die erfolgreiche Integration von Spin-Crossover Verbindungen in elektrogesponnene Polystyrolfasern und können somit als Vergleich herangezogen werden.<sup>[167]</sup>

Bei den Untersuchungen der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Fasern stand neben dem Einbringen der Verbindung in die Polymer-Matrix und der Charakterisierung des entstandenen Systems vor allem das charakteristische Schaltverhalten der Spin-Crossover Verbindung im Mittelpunkt. Außerdem wurde die Morphologie und Homogenität der Fasern, welche für die Lichtleitung essentiell ist, untersucht. Über die gezielte Manipulation der Fasern konnte zudem die molekulare Struktur des Komposits untersucht und teilweise aufgeklärt werden.

## 4.2 Experimentelle Arbeiten

Die im Folgenden vorgestellten Forschungsarbeiten wurden in einem Kooperationsprojekt zwischen dem Institut für Anorganische Chemie der Leibniz Universität Hannover und der Abteilung Werkstoffkunde an der Hochschule Hannover durchgeführt. Die experimentellen Arbeiten gliederten sich in zwei Schritte. Zunächst wurde die Spin-Crossover Verbindung synthetisiert und in ihrer Reinform charakterisiert.

Anschließend wurde die Verbindung zusammen mit Polyacrylnitril mit Hilfe des Electrospinnings zu Kompositfasern versponnen.

Alle verwendeten Chemikalien wurden bei der Firma Sigma-Aldrich Co. LLC. Kommerziell erworben und – sofern nicht explizit erwähnt – ohne weitere Bearbeitung verwendet.

#### 4.2.1 Synthese und Analyse von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$

Die Synthese der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  wurde in getrocknetem und desoxigeniertem Methanol bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre mit Hilfe von Schlenck-Techniken durchgeführt. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die von GANGULI *et al.* beschriebene Methode.<sup>[61]</sup> Kaliumthiocyanat (0,972 g, 10 mmol, 2 Äq.), Eisen(II)-chlorid Tetrahydrat (0,994 g, 5 mmol, 1 Äq.) und Ascorbinsäure (Spatelspitze, Kat.) wurden in 35 mL Methanol gelöst und eine Stunde gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert. Zum Filtrat wurde anschließend langsam und bei starkem Rühren 1,10-Phenanthrolin (1,802 g, 10 mmol, 2 Äq.), gelöst in 50 mL Methanol, zugegeben. Das Gemisch wurde eine weitere Stunde gerührt, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und dieser abschließend im Vakuum getrocknet.

IR (KBr) ( $\nu_{\text{max}}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2071, 2061, 1624, 1573, 1513, 1493, 1424, 1340, 1220, 1101, 847, 725, 636. Elementaranalyse HCN (% , kalk.): H: 2,84 (3,03), C: 58,38 (58,65), N: 15,42 (15,78).

#### 4.2.2 Integration von $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ in Polyacrylnitril

Die Faserkomposite wurden durch das Electrospinning-Verfahren hergestellt. Dazu wurde die schaltbare Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  und Polyacrylnitril in Dimethylformamid suspendiert, anschließend für 1 Minuten bei 50 W im Ultraschallbad dispergiert und für mindestens 4 Tage gerührt, um die Bestandteile vollständig zu lösen. Zum Electrospinning wurde die Lösung in eine Spritze aufgenommen und in die Electrospinning-Apparatur eingesetzt. Als Kollektor kam ein rotierender Trommelkollektor zum Einsatz. Die Geschwindigkeit der Trommel betrug etwa  $20 \text{ ms}^{-1}$ . Der Abstand zwischen Spritze und Kollektor wurde konstant auf 10 cm eingestellt und der Verschub der Lösung entsprach etwa 1 mL/h. Die Parameter

- Masse Polymer  $m_{\text{Polymer}}$
- Masse Koordinationsverbindung  $m_{\text{Komplex}}$
- Volumen Lösemittel  $V_{\text{LM}}$
- Spannung  $U$

wurden jeweils variiert. Eine Auflistung der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Systeme und deren variablen Parameter sind in Tabelle 16 dargestellt. Die jeweils

eingesetzte Spannung wurde dabei für jede Lösung individuell justiert. Außerdem wird jeweils das Massenverhältnis  $w_{\text{Komplex}}$  der Spin-Crossover Verbindung im Vergleich zum Polyacrylnitril aufgeführt.

Tabelle 16: Auflistung der variablen Parameter  $w_{\text{Komplex}}$ ,  $m_{\text{Polymer}}$ ,  $m_{\text{Komplex}}$ ,  $V_{\text{LM}}$ , und  $U$  zur Herstellung verschiedener Kompositfasern-Systeme.

Kompositsystem	$w_{\text{Komplex}}$ [%]	$m_{\text{Polymer}}$ [mg]	$m_{\text{Komplex}}$ [mg]	$V_{\text{LM}}$ [mL]	$U$ [kV]
1	1	200	2	3,0	22
2	5	200	10	3,0	23
3	7,5	200	15	3,0	25
4	10	200	20	3,0	21
5	25	200	50	3,0	23
6	50	200	100	3,0	22
7	75	200	150	3,0	22
8	100	200	200	3,0	22
9	5	200	10	2,0	25
10	5	200	10	2,5	23
11	4	250	10	3,0	24
12	3,33	300	10	3,0	24

#### 4.2.3 Verstreckung der synthetisierten Kompositfasern

Das System 2 wurde mechanisch gestreckt, um gegebenenfalls auftretende Ordnungsphänomene innerhalb der Faser und deren Einflüsse auf die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zu untersuchen. Dafür wurde eine Fasermatte von 2 cm Länge entlang der gesponnenen Faserausrichtung zwischen jeweils zwei Metallplatten (oben und unten) befestigt. Anschließend wurden die Fasern bei 100 °C für 24 h mit der oberen Seite in einem Ofen aufgehängt. Die Metallplatten an der unteren Seite wurden nicht befestigt, sodass die Fasern durch die Gewichtskraft auf die 1,5-fache Länge gestreckt wurden. Es wirkte insgesamt ein Gewicht von  $m = 18$  g auf eine Fasermatte mit einem Querschnitt  $d = 1$  cm und einer Länge von  $l = 3$  cm.

#### 4.2.4 Charakterisierung der synthetisierten Faserkomposite

Die Analyse der synthetisierten Systeme erfolgte mit Hilfe von elektronenmikroskopischen und spektroskopischen Methoden, die im Folgenden kurz dargestellt und erläutert werden sollen.

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde an der Hochschule Hannover an einem Zeiss LEO 1455 VP durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung bei allen Messung betrug 20 kV. Die Fasersysteme wurden für die durchgeführten Analysen direkt auf einen mit einer Kohlenstoffolie beklebten Träger aus Aluminium gesponnen oder die Fasern nach dem Spinnen auf diesen aufgeklebt. Alle Proben wurden in mit einer dünnen Schicht aus Gold und Palladium besputtert. Die Bearbeitung und Auswertung der REM-Aufnahmen, z. B. die Bestimmung der mittleren Durchmesser der Fasern, erfolgte mit der Software *ImageJ*. Bei der Bearbeitung wurden lediglich Helligkeit und Kontrast angepasst und Skalenbereiche eingefügt. Zur Bestimmung der Durchmesser wurden mindestens 25 Fasern vermessen und daraus der Mittelwert sowie die Standardabweichung bestimmt.

Die EDX Untersuchungen wurden in oben genanntem Rasterelektronenmikroskop mit Hilfe eines Röntgendetektors der Marke Oxford Instruments, Typ 7353 durchgeführt.

Hochvergrößerte Bilder wurden mit Hilfe eines Transmissionselektronenmikroskops der Marke FEI, TEM Tecnai G2 F20 TMP bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Dafür wurden die Fasersysteme direkt auf ein Kupfergitter gesponnen, das als Probenträger in das Mikroskop eingeführt wurde. Die Messungen erfolgten im Laboratorium für Nano- und Quantenengineering, Hannover.

Messungen mit Hilfe der IR-Spektroskopie wurden am Institut für Anorganische Chemie, Hannover an einem Bruker, Tensor 27 in Transmissionsgeometrie in Kaliumbromid-Matrix durchgeführt. Dafür wurden die Faserkomposite zwischen zwei Kaliumbromid-Schichten gepresst und vermessen. Zur Messung bei tiefen Temperaturen wurden die Proben in einem Close-Cycle Helium-Kryostaten abgekühlt. Untersuchungen mit polarisierter Strahlung wurden mit Hilfe eines KRS-5 Polarisators der Marke Thorlabs realisiert. Die Auswertung aller Spektren erfolgte mit Hilfe der Software OPUS 5.0.

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Lambda 650S der Firma PerkinElmer gemessen. Für feste Proben wurde dafür eine Reflektionsmethode unter Einsatz einer Ulbricht-Kugel verwendet. Die Messung der gelösten Verbindung erfolgte in Transmissionsgeometrie.

Die Bestimmung des HS-Anteils in Abhängigkeit der Temperatur wurde mit Hilfe der Daten der IR-Spektroskopie durchgeführt. Aus den Verhältnissen der Bandenflächen von High- und Low-Spin Zustand konnte der High-Spin Zustand bei der jeweiligen Temperatur bestimmt werden. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe der Software *OriginPro 8.5.1* auf Grundlage von Boltzmannfunktionen gefittet.

## 4.3 Ergebnisse & Diskussion

### 4.3.1 Untersuchung zur qualitativen und quantitativen Integration der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ in Polyacrylnitrilfasern

Die ersten Ergebnisse der ersten Untersuchungen beschränkten sich zunächst auf die Frage, ob und welche Menge der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in Polyacrylnitrilfasern integriert werden kann. Die Konzentration des Polyacrylnitrils in DMF betrug in allen Fällen 66 mg/mL. Die Konzentration der Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  wurde durch Zugabe unterschiedlicher Mengen zu der Polymerlösung variiert. Die hergestellten Fasersysteme wurden zunächst mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Diese Untersuchungen dienten vor allem zum Nachweis der Herstellung von Fasern und deren Morphologie. Außerdem können die Ergebnisse einen ersten Eindruck geben, ob die zugemischte Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in die Fasern integriert werden konnte oder diese außerhalb der Fasern auskristallisiert.

In Abbildung 41 sind REM-Bilder des Systems (1) mit einem Massenanteil von 1 % abgebildet. Die Bilder indizieren die erfolgreiche Herstellung von Fasern. Deren Durchmesser konnte durchschnittlich mit  $d = 60 \text{ nm}$  bestimmt werden. Bei beiden Vergrößerungen sind kugelförmige Partikel zu erkennen, die teilweise auf den Fasern liegen, partiell aber auch zwischen diesen eingeschlossen sind.

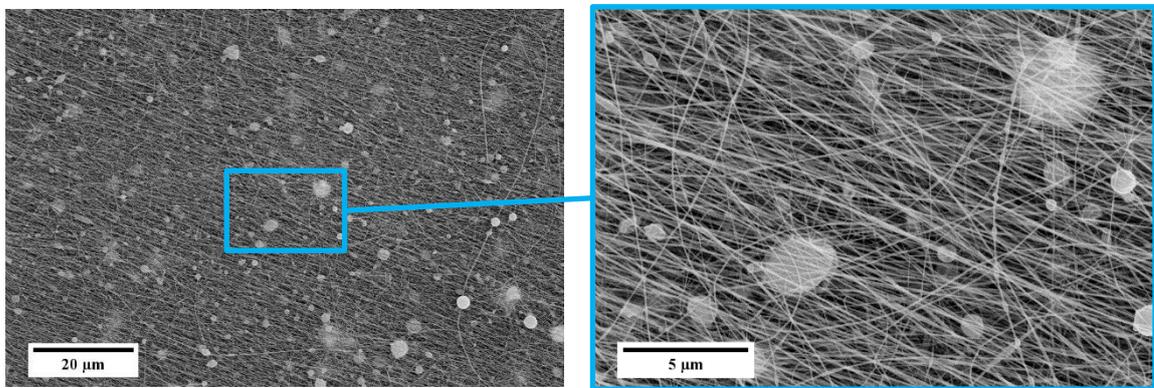


Abbildung 41: REM-Aufnahmen des Systems 1 mit einem Massenanteil von 1 % bei 1000-facher (links) Vergrößerung. Der blau umrahmte Abschnitt ist in 5000-facher Vergrößerung gezeigt (rechts).

Diese Kugeln deuten darauf hin, dass es beim Electrospinning-Prozess zu einem Konkurrenzprozess, dem Electro spraying, gekommen ist. Hierbei kollabiert der Taylor-Cone und es kommt zum unkontrollierten Spraysen der Lösung, wodurch sich hauptsächlich sphärische Polymerpartikel bilden.

Die in Abbildung 42 dargestellten Ergebnisse der EDX-Spektroskopie zeigen, dass die Elemente Eisen (blau) und Schwefel (grün) im Messbereich, der durch die REM-Aufnahme gezeigt ist, nachweisbar sind. Ein vermehrtes Auftreten bestimmter Elemente in den Fasern oder den sphärischen Partikeln ist allerdings nicht zu beobachten. Die

homogene Verteilung der beiden gezeigten Elemente über der gesamten Messbereich deuten darauf hin, dass die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  sowohl in den Fasern als auch in den sphärischen Partikeln vorliegt. Andernfalls wären deutliche, ortabhängige Konzentrationsunterschiede einzelner Elemente zu erwarten.

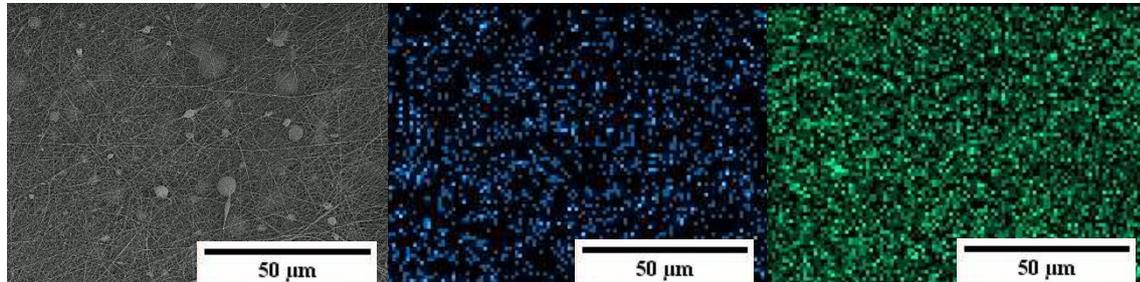


Abbildung 42: REM-Aufnahme und zugehörige EDX-Spektren des Systems **1** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 1 % hergestellt wurde. Die Elementverteilung der Elemente, Eisen (Mitte, blau) und Schwefel (rechts, grün) sind für den Bereich des REM-Bildes (links) gezeigt.

Die REM-Aufnahmen der Fasern (**2**) mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 % sind in Abbildung 43 gezeigt. Es sind Fasern mit einer homogenen Durchmesser-Verteilung zu erkennen, der durchschnittliche Durchmesser kann mit  $d = 225 \text{ nm}$  angegeben werden.

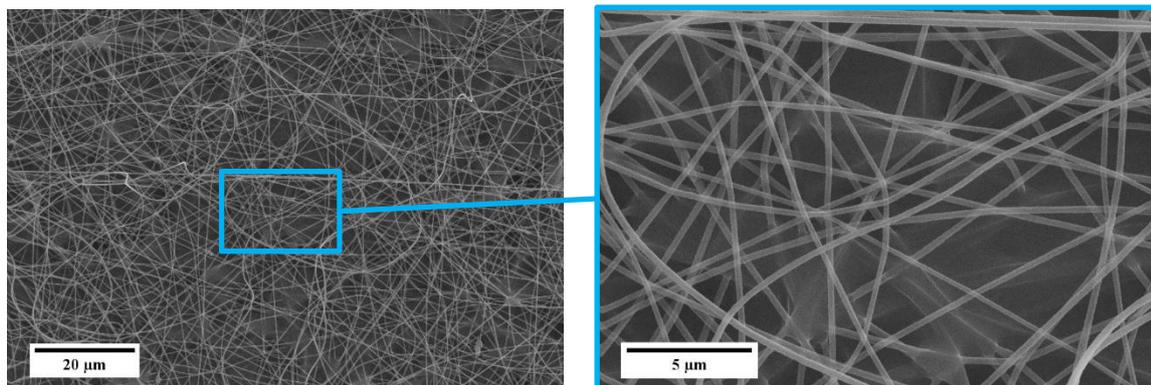


Abbildung 43: REM-Bilder des Fasersystems **2** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 % bei 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.

Im Gegensatz zu dem oben gezeigten System mit kleiner Massenkonzentration treten in diesem Fall keine kugelförmigen Partikel außerhalb der Fasern auf. Die Bilder deuten dementsprechend darauf hin, dass reine Fasersysteme entstanden sind. Da keine weiteren Verunreinigungen außerhalb der Faser vorliegen, deuten die Aufnahmen darauf hin, dass die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in die gesponnenen Fasern integriert wurde. Diese Fasern weisen eine homogene Durchmesser-Verteilung auf und sind nicht orientiert.

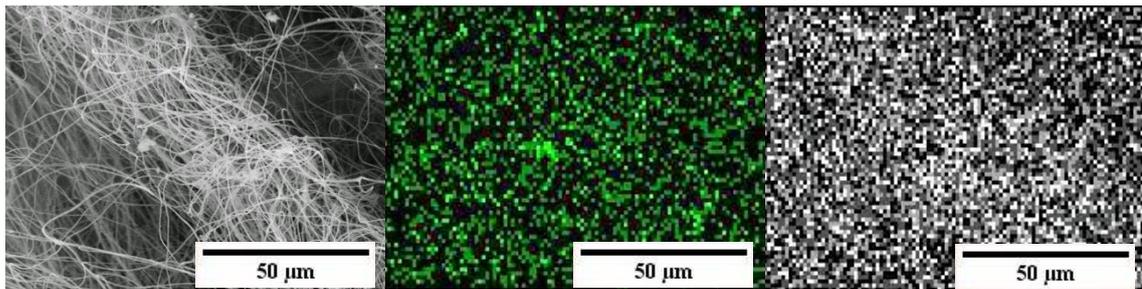


Abbildung 44: REM-Aufnahme und zugehörige EDX-Spektren des Systems **2** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 % hergestellt wurde. Die Elementverteilung der Elemente Eisen (Mitte, grün) und Schwefel (rechts, weiß) sind für den Bereich des REM-Bildes (links) gezeigt.

Die orts aufgelösten EDX-Spektren der Elemente Eisen und Schwefel dieses Systems sind in Abbildung 44 zusammen mit einem REM-Bild gezeigt und weisen die Existenz beider Elemente in diesem Ausschnitt nach. Alle untersuchten Elemente sind homogen über den untersuchten Bildausschnitt verteilt, örtliche Konzentrationsunterschiede sind nur geringfügig zu erkennen. Die Anordnung der Fasern, die im REM-Bild zu erkennen ist, kann in den orts aufgelösten EDX-Spektren nicht wiedergefunden werden. Grund hierfür ist vermutlich der geringe Durchmesser und die geringe Dichte der Fasern. Dadurch ergibt sich eine geringe Ortsauflösung, die vermutlich deutlich geringer ist als der Durchmesser der Fasern. Die Ergebnisse der EDX-Spektroskopie weisen somit zwar darauf hin, dass die für die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  charakteristischen Elemente Eisen und Schwefel im Fasersystem vorliegen, eine erfolgreiche Integration der Verbindung in die Fasern kann dagegen nicht nachgewiesen werden.

Bei den Systemen höheren Massenanteils der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  im Verhältnis zum Polyacrylnitril größer 5 % zeigt sich in den hergestellten Fasersystemen ein weiteres Phänomen. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 45, Abbildung 46 und Abbildung 47 REM-Bilder der Systeme **3**, **4** und **5** mit Massenanteilen von 7,5; 10 und 25 % dargestellt (die REM-Aufnahmen der Systeme **6-8** sind im Anhang zu finden).

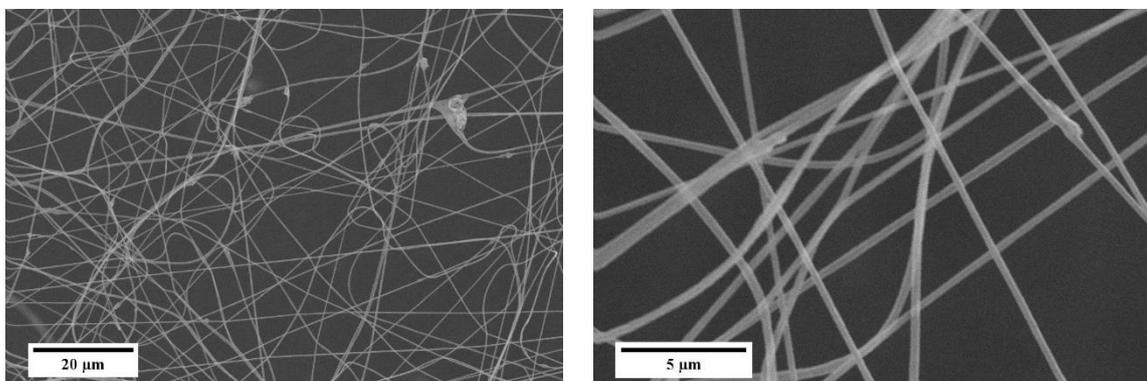


Abbildung 45: REM-Bilder des Fasersystems **3** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 7,5 % in 1000-facher Vergrößerung (links) und ein anderer Bildausschnitt in 5000-facher Vergrößerung.

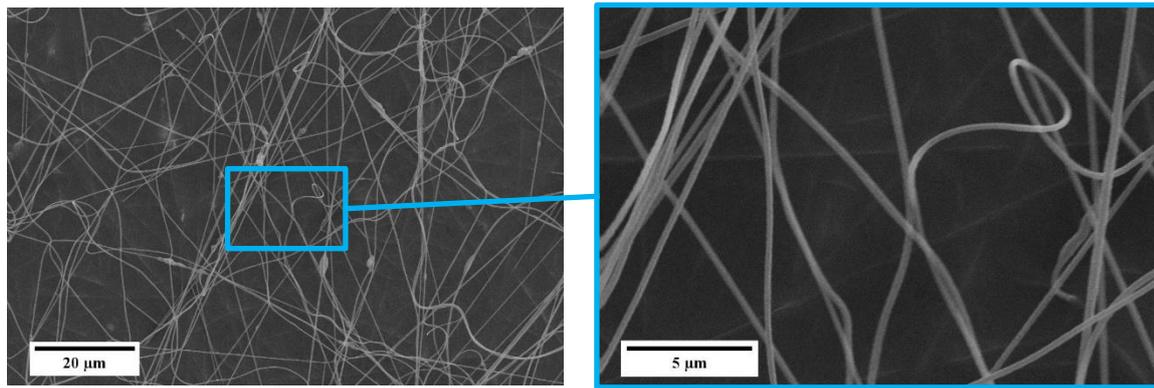


Abbildung 46: REM-Aufnahmen des Systems **4** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 10 % in 1000-facher Vergrößerung (links) und in 5000-facher Vergrößerung (rechts, Bildausschnitt durch blauen Rahmen gekennzeichnet).

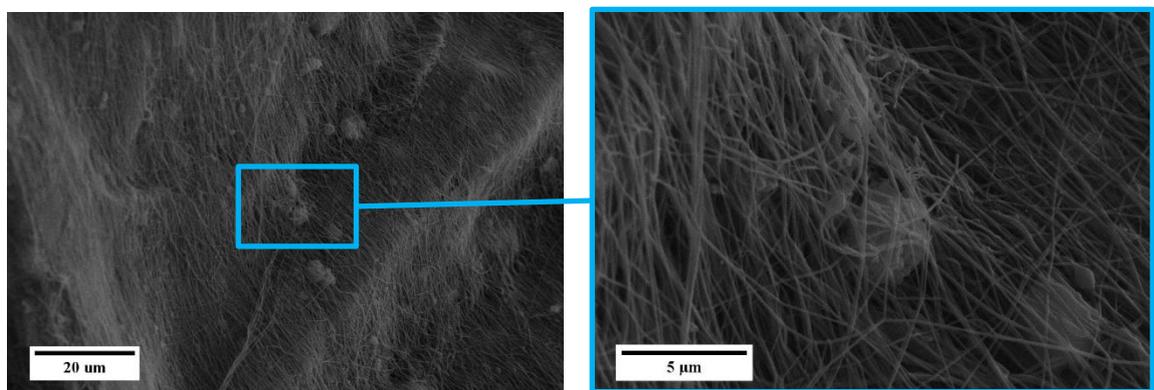


Abbildung 47: REM-Bilder einer Fasermatte des Systems **5** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 25 % in 1000-facher Vergrößerung (links). Der blau gerahmte Bildausschnitt ist außerdem in 5000-facher Vergrößerung dargestellt (rechts).

Neben Polymerfasern sind in allen Bildern Verunreinigungen der Fasern mit Partikeln verschiedener Formen zu erkennen. Die Größe und die Anzahl dieser Partikel pro Fläche nehmen mit steigendem Massenanteil der eingesetzten Koordinationsverbindung zu. Es wird vermutet, dass es sich bei diesen Partikeln um  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  handelt, welches während des Spinning-Prozesses auf und zwischen den Fasern auskristallisierte und somit nicht in die Fasern integriert wurde. Während in Abbildung 45 und Abbildung 46 nicht orientierte Fasern zu erkennen sind, die direkt während des Electrospinnings auf einen Probenträger gesponnen wurden, sind in Abbildung 47 orientierte auf dem Trommelkollektor abgelegte Fasern zu erkennen, die erst nach dem Spinning-Prozess auf den Probenträger gebracht wurden.

In Abbildung 48 ist eine weitere REM-Aufnahme des Fasersystems **5** mit dem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in PAN von 25 % zu sehen. Außerdem sind in der Abbildung die Ergebnisse der ortsaufgelösten EDX-Spektroskopie für die Elemente Eisen und Schwefel gezeigt. In der REM-Aufnahme sind Fasern und eine Vielzahl von Partikeln unterschiedlicher Größe zu erkennen.

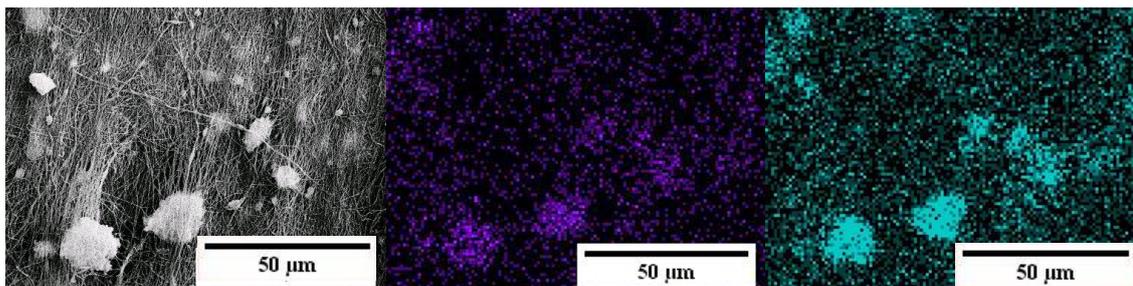


Abbildung 48: REM-Aufnahme und zugehörige EDX-Spektren des Systems **5** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 25 % hergestellt wurde. Die Elementverteilung der Elemente Eisen (Mitte, blau) und Schwefel (rechts, türkis) sind für den Bereich des REM-Bildes (links) gezeigt.

Die EDX-Messungen der Elemente Eisen und Schwefel zeigen, dass die Konzentration dieser Elemente in den Verunreinigungen deutlich größer ist als in den restlichen Bereichen. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass es sich bei den Verunreinigungen um eine Verbindung handelt, die unter anderem aus den Elementen Eisen und Schwefel besteht, und lassen eine Kristallisation der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  außerhalb der Polyacrylnitrilfasern vermuten. Da die charakteristischen Elemente Eisen und Schwefel auch in Bereichen der REM-Aufnahme auftreten, in denen nur Fasern zu erkennen sind, kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Eisenverbindung teilweise auch in die Fäden integriert wurde.

Zur weiteren Analyse der Fasersysteme und der auftretenden Verunreinigungen wurden diese mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie untersucht. Abbildung 49 zeigt die Diffraktogramme aller hergestellten Fasersysteme und das der reinen Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Es ist zu erkennen, dass einzig im Diffraktogramm des Fasersystems **2** mit einem Massenanteil von 5 %  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  keine Reflexe auftreten, was darauf hindeutet, dass die Verbindung in diesem Fall amorph vorliegt. In allen weiteren Diffraktogrammen sind charakteristische Reflexe der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zu erkennen. Die Intensität der Reflexe steigt mit Zunahme des Komplex/Polymer-Verhältnissen an. Während in den Systemen **1**, **3** und **4** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 1, 7,5 und 10 % nur relativ schwach ausgeprägte Signale zu erkennen sind, steigt deren Intensität bei größeren Massenanteilen deutlich an. Außerdem ist im Diffraktogramm des Systems mit dem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 1 % neben charakteristischen Reflexen der Koordinationsverbindung auch ein breites amorphes Signal bei etwa  $17^\circ 2\theta$  zu erkennen, welches dem Polyacrylnitril zugeordnet werden kann. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie bestätigen die durch REM-Aufnahmen und ortsaufgelöste EDX-Spektroskopie vermutete Kristallisation der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  außerhalb der Polymerfasern im Großteil der hergestellten Fasersysteme. Lediglich bei einem Massenanteil der Spin-Crossover Verbindung von 5 % konnte kein kristalliner Anteil der Verbindung detektiert werden. Auch diese Beobachtung deckt sich mit den Annahmen aus REM und EDX-Spektroskopie.

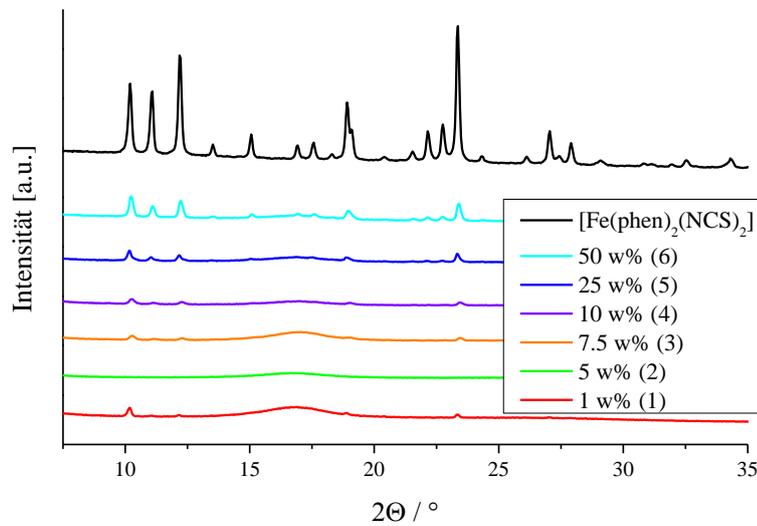


Abbildung 49: XRD-Diffraktogramme der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  (oben) und den Kompositsystemen. Von oben nach unten sind die Diffraktogramme der Systeme mit sinkendem Anteil der Koordinationsverbindung im Vergleich zum Polymer angeordnet.

Zusätzlich zu den bisher dargestellten Ergebnissen der Untersuchung der synthetisierten Kompositfasersysteme wurden die mittleren Durchmesser aller Systeme bestimmt und in Abbildung 50 in einem Balkendiagramm dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass vor allem die Systeme **2**, **3** und **4** vergleichsweise größere Durchmesser aufweisen als die anderen Fasersysteme. Da der Durchmesser der Fasern, wie in Abschnitt 2.2.2 gezeigt, von einer Vielzahl von Parametern abhängt, soll auf eine abschließende Erklärung der unterschiedlichen Faserdurchmesser aber verzichtet werden.

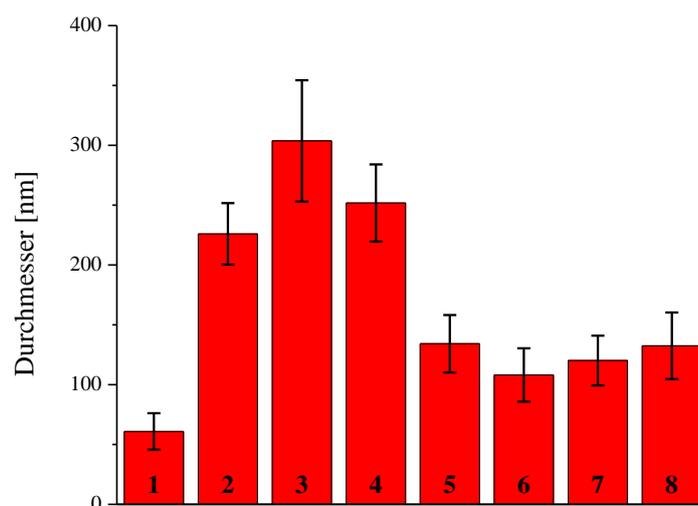


Abbildung 50: Darstellung der durchschnittlichen Durchmesser der hergestellten Fasersysteme bestimmt durch die Auswertung der REM-Aufnahmen. Die Säulen, mit charakteristischen Parametern des jeweiligen Systems beschriftet, entsprechen den durchschnittlichen Durchmessern. Zusätzlich sind die Standardabweichungen der gemessenen Durchmesser in Form von Fehlerbalken eingezeichnet.

Zusammenfassend indizieren die Ergebnisse der Untersuchung der im Rahmen dieser Forschungsarbeit synthetisierten Faserkomposite mit unterschiedlichen Massenanteilen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  im Bezug zum Polyacrylnitril, dass die Herstellung reiner Fasern nur bei einem Massenanteil von 5 % möglich ist. Bei abweichenden Massenanteilen kommt es zu starker Verunreinigungen der Fasersysteme. Dieser Wert steht in Einklang mit den Beobachtungen für die Herstellung von ähnliche Kompositfasern, die von ECHEVERRIA *et al.* beschrieben wurden.<sup>[167]</sup> Diese Verunreinigung kann durch vermehrtes Electrospinning bei zu niedrigem Massenanteil und durch die Kristallisation der Verbindung außerhalb der Fasern bei höherem Massenanteil erklärt werden. Außerdem konnten in allen Fasersystemen die charakteristischen Elemente Schwefel und Eisen nachgewiesen werden, die auf das Vorliegen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  hindeuten. Auf Grundlage des Systems **2** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 % wurde anschließend die Möglichkeit zur Beeinflussung des Durchmessers der Fasern untersucht. Dazu wurde bei der Herstellung der Fasern das Volumen des Lösemittels variiert. Die REM-Aufnahmen der Systeme **9** und **10**, die aus einer Lösung der Eisenverbindung und PAN in 2 bzw. 2,5 mL DMF gesponnen wurden, sind in Abbildung 51 und Abbildung 52 dargestellt.

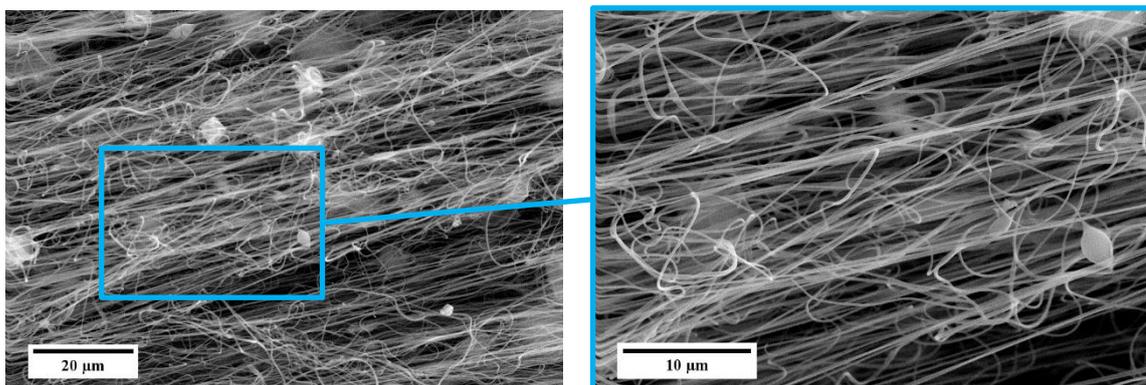


Abbildung 51: REM-Bilder des Fasersystems **9** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 %, gesponnen aus 2 mL DMF bei 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.

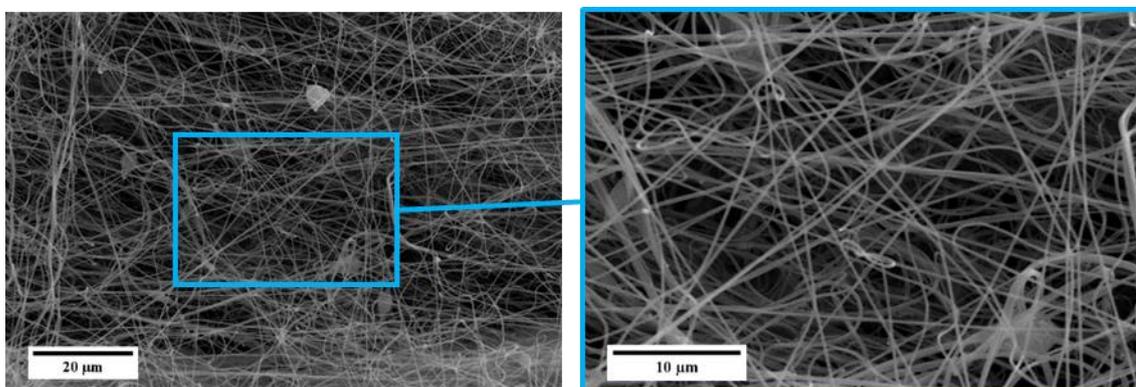


Abbildung 52: REM-Bilder des Fasersystems **10** mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 %, gesponnen aus 2,5 mL DMF bei 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.

In beiden Fasersystemen sind erneut Verunreinigungen zu erkennen, die auf das Kristallisieren der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  außerhalb der Faser hindeuten. Die in Abbildung 53 dargestellten Durchmesser zeigen darüber hinaus, dass die gezielte Beeinflussung des Durchmessers nicht möglich ist und alle Systeme ähnliche Durchmesser aufweisen.

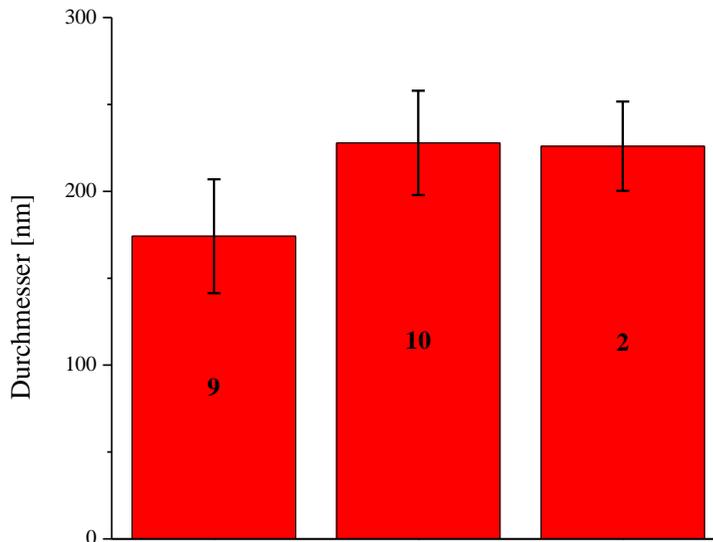


Abbildung 53: Darstellung der mittleren Durchmesser der Faserkomposite mit einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 % bei unterschiedlichen Volumina der Spinnlösung (2,0 (9); 2,5 (10); 3,0 mL(2)).

Deswegen wurde erneut auf Grundlage des Systems **2** mit einem Massenanteil von 5 %, das aus 3 mL DMF gesponnen wurde, eine Variation der Parameter vorgenommen. So wurde bei der Herstellung der Fasersysteme **11** und **12** die Masse des Polymers bei gleichbleibender Menge des Lösemittels variiert. Dabei wurden statt 200 mg, 250 und 300 mg des Polymers eingesetzt. Die REM-Aufnahmen der so synthetisierten Kompositfasern sind in Abbildung 54 und Abbildung 55 dargestellt.

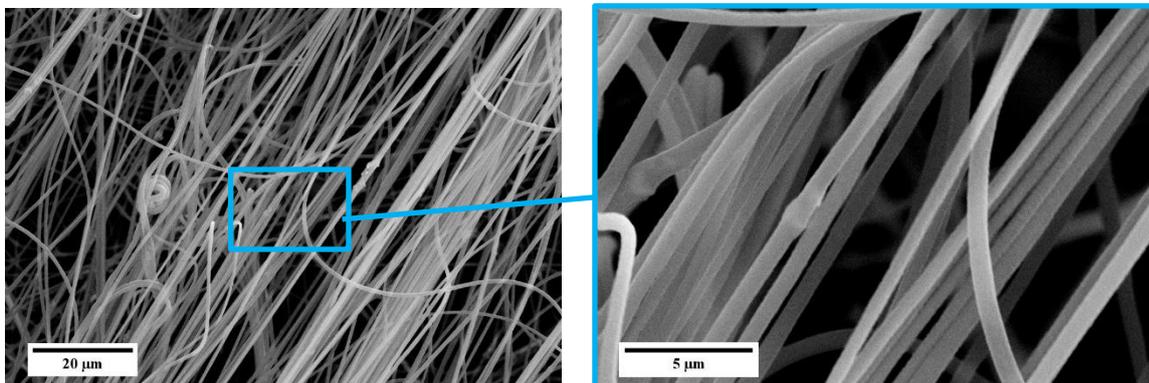


Abbildung 54: REM-Bilder des Systems **11** beim Einsatz von 250 mg PAN in 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.

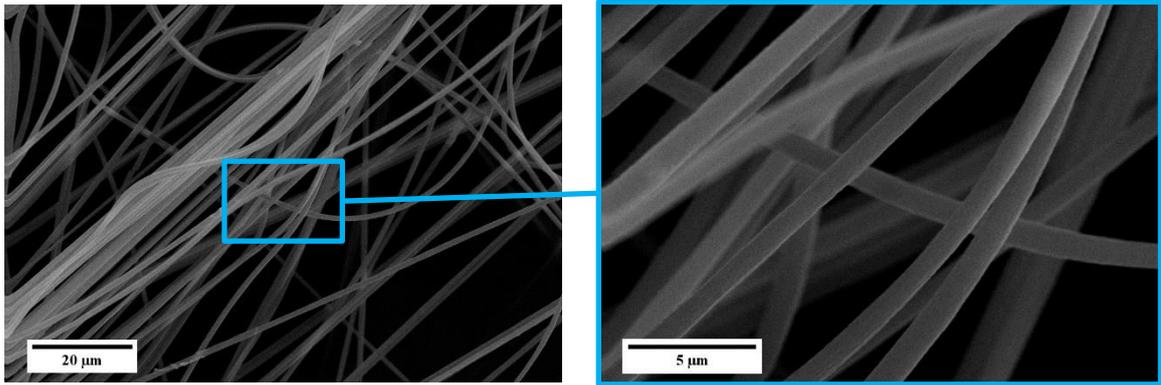


Abbildung 55: REM-Bilder des Systems **12** beim Einsatz von 300 mg PAN in 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.

In den Abbildungen ist zu erkennen, dass beim Electrospinning-Prozess Fasern hergestellt werden konnten, die eine homogene Größenverteilung und keine sichtbare Verunreinigung aufweisen. Diese Beobachtungen werden durch die Messung von Röntgenbeugungsdiffraktogrammen der jeweiligen Systeme bestätigt. Diese sind in Abbildung 56 dargestellt und zeigen neben den Diffraktogrammen der hier diskutierten Fasersysteme auch die Diffraktogramme des oben beschriebenen Fasersystems **2** mit einer Polymer-Konzentration von 200 mg/3mL und der reinen Koordinationsverbindung.

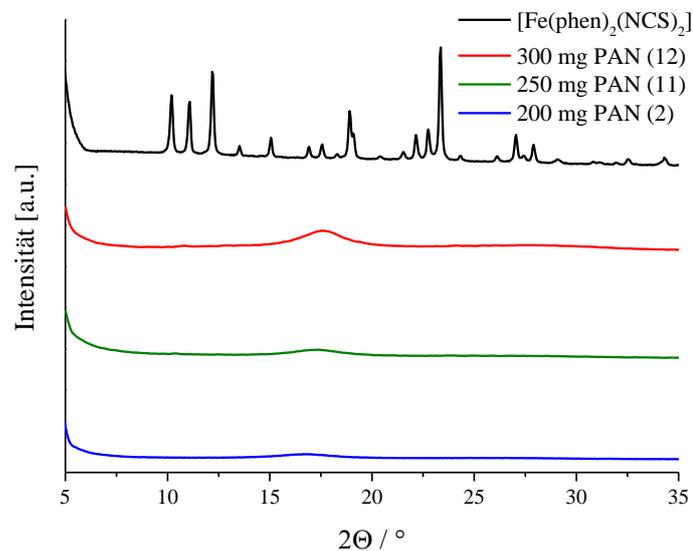


Abbildung 56: Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Systeme **2**, **11** und **12** phenFPAN in denen 300 mg (rot), 250 mg (grün) und 200 mg (blau) pro 3,0 mL DMF eingesetzt wurden. Das Diffraktogramm der Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  ist als Vergleich beigefügt (schwarz).

In keinem der Diffraktogramme der Fasersysteme sind Reflexe zu erkennen, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die Verbindung in allen Fasersystemen amorph vorliegt. Auffallend ist außerdem das auftretende amorphe Signale der PAN-Fasern bei

etwa  $17^\circ 2\theta$ , das mit der höheren eingesetzten Menge des Polymers im Verhältnis zum Lösemittel, deutlich zunimmt.

Die durchschnittlichen Durchmesser der Faserkomposite **2**, **11** und **12** sind in Abbildung 57 gezeigt. Es fällt auf, dass der Durchmesser der Fasern direkt mit der eingesetzten Menge des Polymers PAN korreliert. Durch den Einsatz einer höheren Polymerkonzentration ist es somit möglich deutlich dickere Fasern bis zu einem Durchmesser von etwa  $1\ \mu\text{m}$  herzustellen.

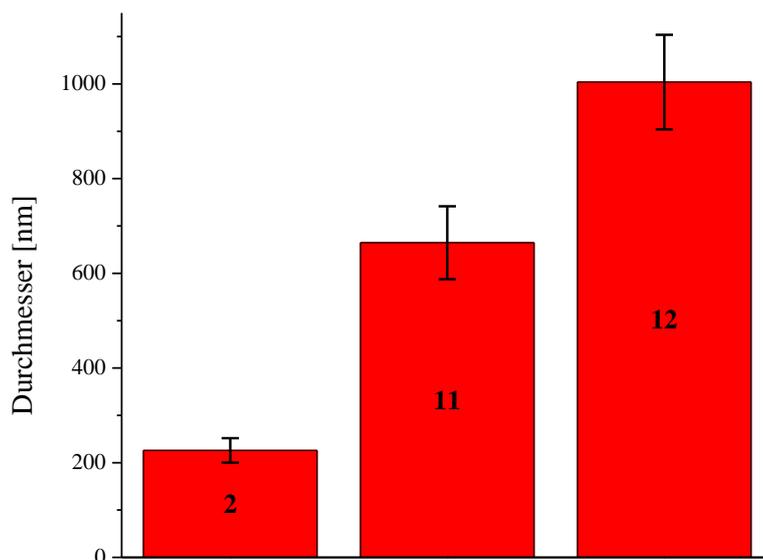


Abbildung 57: Darstellung der durchschnittlichen Durchmesser der Fasersysteme mit 200 (**12**), 250 (**11**) und 300 mg (**2**) PAN pro 3,0 mL DMF und einem Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 %.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Synthese von Faserkompositen, bestehend aus der Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  und Polyacrylnitril, vor allem vom Volumen des Lösemittels und somit von der Konzentration der Eisenverbindung im Vergleich zu diesem abhängt. Es konnte gezeigt werden, dass im Falle von einer Konzentration von 5 mg/3 mL DMF reine Fasern hergestellt werden konnten, in denen die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  vermutlich integriert ist. Durch Variation der Konzentration ist es zudem möglich, den Durchmesser der Fasern zu variieren, was für die Entwicklung von Sensorsystemen sehr wichtig ist, um die Fasern dem jeweiligen Zweck ideal anpassen zu können. Da die synthetisierten Kompositfasern außerdem relativ homogene Durchmesser aufweisen und auch die Durchmessererteilung klein ist, bieten die hier gezeigten Systeme auch das Potential als optische Fasern und Lichtleiter verwendet zu werden.

### 4.3.2 Untersuchung der nanoskaliger Kompositfasern

Die folgenden Untersuchungen konzentrieren sich auf das Fasersystem **2**, das einen Massenanteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von 5 % im Bezug zum Polyacrylnitril aufweist und aus einer Lösung von 3 mL DMF gesponnen wurde. Dieses Fasersystem eignet sich aufgrund seines mittleren Durchmessers von etwa 220 nm zu Herstellung eines nanoskopischen Sensorsystems.

Der Fokus der Untersuchungen liegt hier vorwiegend auf der in die Polymatrix integrierten Eisenverbindung. Neben der Charakterisierung der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  steht vor allem deren Schalteigenschaft nach Integration in die Polymerfasern im Mittelpunkt.

#### 4.3.2.1 Nachweise-Integration der Verbindung in PAN-Fasern

Zum Nachweis der Integration der Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in Polyacrylnitrilfasern wurden die Kompositfasern zunächst mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. Dazu sind in Abbildung 58 das Spektrum der Fasern, sowie die Spektren reiner PAN-Fasern und der Eisen-Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  gezeigt.

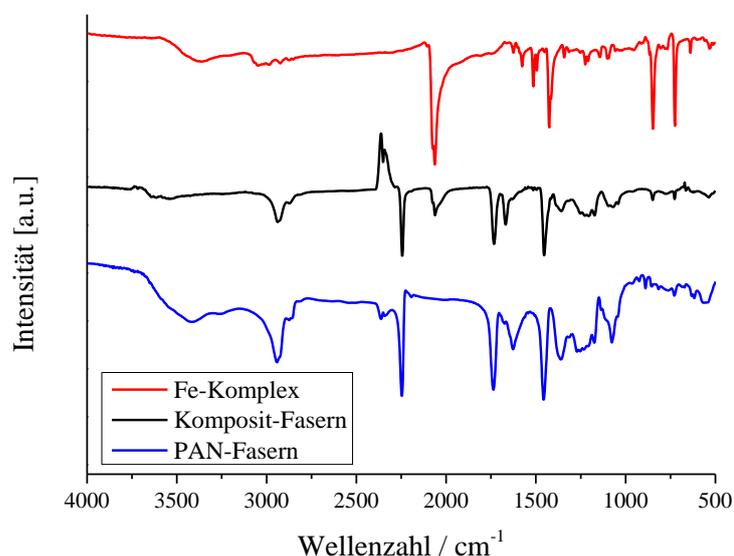


Abbildung 58: IR-Spektren  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  rein (rot), Kompositfasern (schwarz) und PAN-Fasern (blau).

Im Spektrum der Kompositfasern sind charakteristische Schwingungsabsorptionen beider Reinkomponenten zu erkennen. Die Banden, die der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zugeordnet werden können, weisen hierbei insgesamt eine geringere Intensität im Vergleich mit den Banden des Polymers auf. Diese Beobachtung kann durch die geringe Konzentration der Eisenverbindung in den PAN-Fasern erklärt werden kann. Dadurch wird allerdings auch ein Teil der charakteristischen Schwingungsbanden der

Eisenverbindung durch PAN-Banden überlagert. Zweifelsfrei können der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  die Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von  $\sim 2065 \text{ cm}^{-1}$  und  $\sim 2075 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$  und  $725 \text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden. Bei diesen Banden handelt es sich um charakteristische CN-Streckschwingungsbanden der Thiocyanat-Monodentatliganden bei höheren Wellenzahlen und Ringschwingungsbanden der 1,10-Phenanthrolin Bidentatliganden bei niedrigeren Wellenzahlen.<sup>[168]</sup> Vor allem die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingungsbanden, die der symmetrischen Streckschwingung bei niedriger und der asymmetrischen Streckschwingung bei höherer Wellenzahl zuzuordnen sind, sind ein charakteristisches Indiz für die Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ . Außerdem sind charakteristische Schwingungen des Polyacrylnitril zu erkennen. Als Beispiele seien C–H- ( $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Nitril- ( $\sim 2242 \text{ cm}^{-1}$ ) und C–C-Schwingungsbanden ( $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ) genannt.<sup>[169]</sup> Die Übereinstimmungen der Spektren deuten insgesamt darauf hin, dass die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  chemisch unverändert in die Polymer-Fasern eingebaut wurde.

Da die Verbindung wurde mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie die Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Verbindung untersucht. In Abbildung 59 sind die UV/Vis-Spektren des Faserkomposits, der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  als Feststoff und gelöst in Methanol in einem Wellenlängenbereich von 350 bis 800 nm dargestellt.

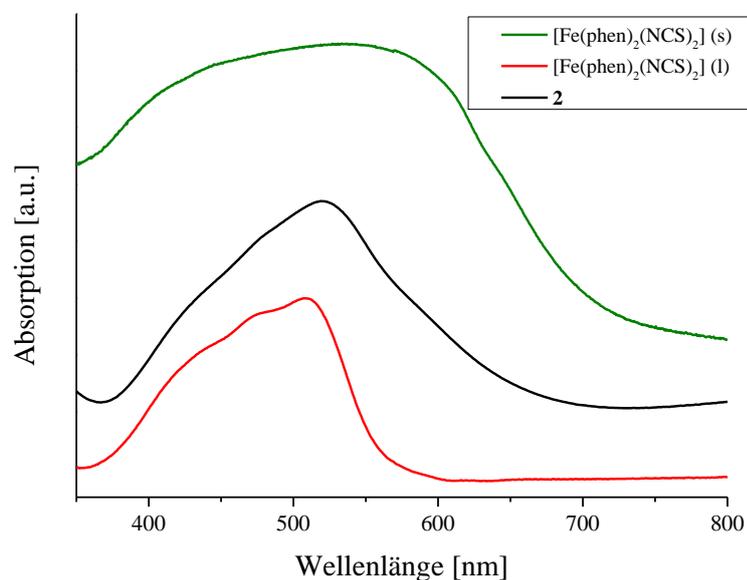


Abbildung 59: UV/Vis-Spektren des Faserkompositsystems (schwarz), der Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in fester Form (grün) und gelöst in Methanol (rot).

Im Spektrum des Fasersystems ist eine breite Bande mit einem Maximum bei 517 nm zu erkennen, die in Richtung niedrigerer Wellenlängen langsam abfällt und zwei Schultern aufweist. Die Signale können MLCT-Übergängen der Koordinationsverbindung zugeordnet werden, in der ein Elektronenübergang eines der d-Elektronen des

Eisenzentrums auf ein  $\pi^*$ -Orbital des 1,10-Phenanthrolin-Liganden angeregt wird. Die Anregung verschiedener vibronischer Zustände desselben Übergangs führt außerdem zur Ausbildung von Schultern.<sup>[170]</sup> Im Vergleich mit den Spektren der reinen Verbindung zeigt sich, dass das Absorptionsspektrum des Fasersystems große Übereinstimmung mit dem Spektrum des in Methanol gelöstem  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zeigt. Dabei sind die Maxima der Absorptionsbanden, die in Tabelle 17 zusammengefasst sind, leicht zu höheren Wellenlängen verschoben. Das Spektrum der festen Substanz zeigt dagegen deutliche Abweichungen zu dem des Fasersystems. Die Absorptionsbande des Festkörpers ist deutlich breiter und zeigt einen deutlich homogeneren Verlauf ohne das Auftreten weiterer Schultern. Somit indizieren die Spektren, dass das System als eine Lösung der Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in der Polyacrylnitril-Faser angesehen werden kann. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima kann durch die Abnahme der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Komplexmolekülen erklärt werden.<sup>[171]</sup> Diese sind durch den lösungsähnlichen Zustand der Verbindung in der PAN-Matrix deutlich schwächer als im festen Reinzustand der Verbindung.

Tabelle 17: Vergleich der Absorptionsmaxima der Anregung von *Metal-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)* Übergängen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  im festen Zustand, gelöst in Methanol und integriert in PAN-Fasern.

System	Wellenlänge Maximum [nm]
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ in PAN-Faser	519
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (s)	533
$[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (l) in MeOH	509

Um die Annahme zu überprüfen wurden mit Hilfe eines Transelektronenmikroskops (TEM) hochauflösende Aufnahmen des Fasersystems aufgenommen. In diesen Nahaufnahmen kann die Oberflächenstruktur genauer untersucht und gegebenenfalls auftretende Ordnungseffekte innerhalb der Faser beobachtet werden. Bei sehr starker Vergrößerung können außerdem evtl. auftretende kristallographische Domänen dargestellt werden. In Abbildung 60 sind TEM-Aufnahmen der Faserkomposite bei hoher Vergrößerung gezeigt. Der Ausschnitt über den kompletten Faserquerschnitt (links) deutet auf eine raue Oberfläche der Fasern hin. Bei noch höherer Vergrößerung (rechts) kommt diese inhomogene Oberfläche stärker zur Geltung. Da bei solchen Vergrößerungen bereits kristallographische Ebenen sichtbar gemacht werden können und diese in der Aufnahme nicht zu erkennen sind, kann darauf geschlossen werden, dass die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ , aber auch das Polymer, innerhalb der Faser ohne definierte (kristallographische) Anordnung vorliegt.

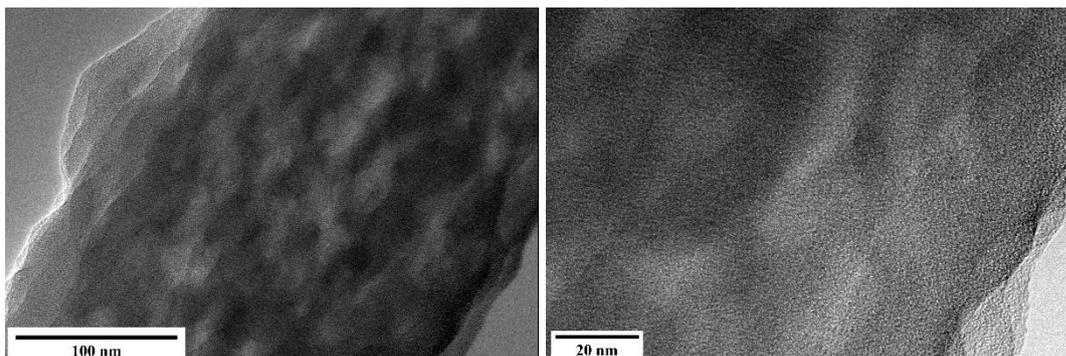


Abbildung 60: Nahaufnahme der synthetisierten Fasern aufgenommen am Transmissionselektronenmikroskop. Die Aufnahmen zeigen eine Faser über ihren kompletten Durchmesser (links) und einen stärker vergrößerten Ausschnitt von einer Grenzfläche (rechts).

#### 4.3.2.2 Untersuchung des Spin-Crossovers in Kompositfasern

Nachdem durch verschiedene Untersuchungen die Existenz der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in nanoskopischen Polyacrylnitrilfasern nachgewiesen werden konnte und als Lösung in der Polymermatrix beschrieben werden konnte, ist der nächste Abschnitt den Untersuchungen des thermisch induzierten Spinübergangs der Verbindung, integriert in Polymerfasern, gewidmet. Die Untersuchungen stützen sich auf den Ergebnissen der IR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen. In Abbildung 61 sind mehrere Spektren bei Temperaturen zwischen 290 K und 50 K im Wellenzahlbereich von 2140 bis 2040  $\text{cm}^{-1}$  gezeigt. Aufgrund starker Unterschiede der jeweiligen Grundlinie sind die Spektren zur besseren Veranschaulichung jeweils auf einen Punkt bei einer Wellenzahl von 2090  $\text{cm}^{-1}$  normiert.

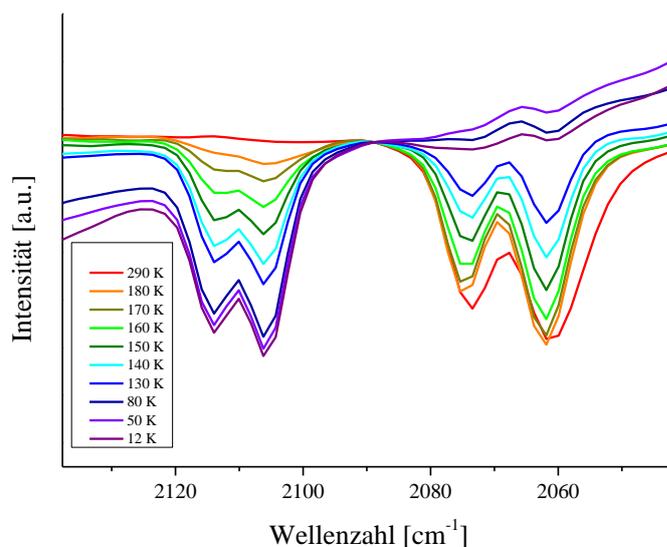


Abbildung 61: Temperaturabhängige IR-Spektren des Fasersystems **2** im Temperaturbereich zwischen 290 und 12 K.

In den Spektren sind bis zu vier Banden zu erkennen, deren Intensitäten sich temperaturabhängig verändern. Bei 290 K sind lediglich zwei Banden bei Wellenzahlen von etwa 2061 und 2075  $\text{cm}^{-1}$  zu erkennen. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Intensität dieser Banden auf Kosten zwei weiterer Banden bei Wellenzahlen von etwa 2106 und 2113  $\text{cm}^{-1}$  ab. Die Intensität der beiden letztgenannten Banden nimmt dagegen mit abnehmender Temperatur weiter zu. Im Spektrum bei 50 K hat eine fast vollständige Inversion der Intensitäten der Banden stattgefunden. Dieses Verhalten kann durch die Zuordnung der Banden zu charakteristischen Schwingungen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  erklärt werden. Diese weist im dargestellten Wellenzahlbereich charakteristische Absorptionen auf, die auf die Anregung von CN-Streckschwingungen in den Thiocyanat-Monodentatliganden der Verbindungen zurückzuführen sind.<sup>[157,168]</sup> Während die beiden Schwingungsbanden bei niedrigeren Wellenzahlen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der Verbindung in ihrer High-Spin-Konfiguration zugeordnet werden können, sind die beiden Banden bei höherer Wellenzahl auf deren Analoga im Low-Spin Zustand der Verbindung zurückzuführen.<sup>[142,159]</sup> Die Änderung der Intensitäten dieser Banden in Abhängigkeit der Temperatur zeigt einen kompletten Übergang der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  von ihrer High-Spin Konfiguration bei Raumtemperatur in den Low-Spin Zustand bei tiefen Temperaturen. Somit kann der Spin-Crossover der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  auch in den Kompositfasern beobachtet und nachgewiesen werden.

Durch Vergleich der Bandenflächen der für Low- bzw. High-Spin Zustand charakteristischen Banden, die durch Integration ermittelt wurden, kann der HS-Anteil der Verbindung in Abhängigkeit der Temperatur berechnet werden. Die errechneten Daten sind zusammen mit einer mathematischen Anpassung in Abbildung 62 dargestellt.

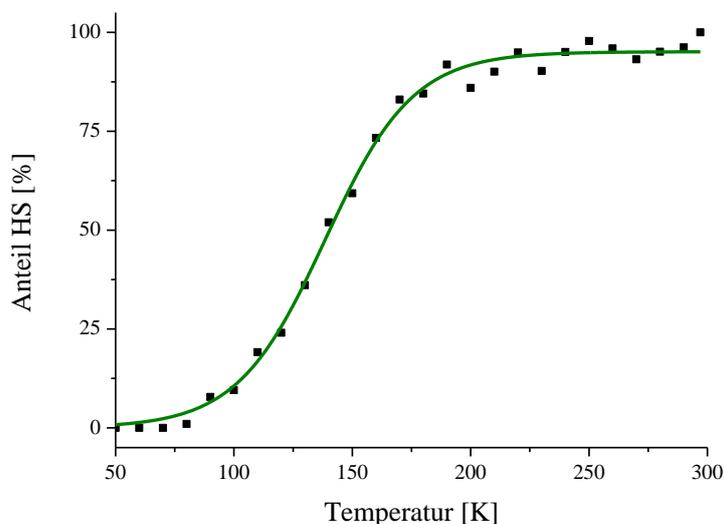


Abbildung 62: HS-Anteil der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  integriert in PAN-Fasern.

Wie oben gezeigt werden konnte, liegt die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in den PAN-Fasern amorph vor und zeigt Charakteristika der gelösten Form. Aus diesem Grund wurde bei der mathematischen Anpassung der Messdaten eine Boltzmann-Verteilung als Grundlage gewählt. Dabei wird von einem Verhalten ohne Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ausgegangen. Die angepasste Kurve spiegelt den Verlauf der Messpunkte in guter Näherung wieder. Zwar weicht das Verhalten bei hohen und niedrigen Temperaturen geringfügig vom realen Verhalten ab, der Bereich des Übergangs zwischen den Spin-Zuständen kann aber ausreichend genau abgebildet werden. Die Daten zeigen einen graduellen Übergang zwischen den elektronischen Konfigurationen im Bereich zwischen 180 und 90 K. Die Spinübergangstemperatur kann aus der ermittelten Anpassung zu  $T_{1/2} = 140$  K bestimmt werden.

Der Vergleich mit Literaturdaten der Verbindung zeigt einen deutlichen Sprung der Übergangstemperatur zu einer niedrigeren Temperatur. Außerdem ändert sich das Schaltverhalten der Verbindung. Während in der Reinform ein sehr abrupter Übergang innerhalb eines sehr schmalen Temperaturbereichs erfolgt, verläuft der Spinübergang in den Kompositfasern gradueller. Beide Unterschiede können durch das lösungsähnliche Verhalten der Verbindung in den Fasern erklärt werden. Wie schon durch die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie gezeigt, treten in den Kompositfasern deutlich geringere intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Molekülen der Eisenverbindung auf. Somit sinken auch die kooperativen Wechselwirkungen der Spinzentren untereinander. Als Folge wird der thermisch induzierte Spinübergang deutlich gradueller und verschiebt sich zu kleineren Temperaturen. Die Ergebnisse der temperaturabhängigen IR-Spektroskopie und die darauf berechnete Population der High-Spin Konfiguration in Abhängigkeit der Temperatur zeigen also einen Spinübergang der Verbindung und bestätigen darüber hinaus die in Abschnitt 4.3.2.1 dargestellten Ergebnisse.

#### **4.3.2.3 Untersuchungen zu Ordnungsphänomenen durch gezielte Anordnung der Fasern**

In vorherigen Abschnitten dieser Arbeit wurden die Forschungsergebnisse der Integration der Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in Polyacrylnitrilfasern gezeigt und diskutiert. Es konnte neben der erfolgreichen Integration der Verbindung auch das Auftreten des Spin-Crossover Phänomens in den Fasern bestätigt werden. Der folgende Abschnitt widmet sich der Frage, ob das Schaltverhalten der Verbindung innerhalb der Faser durch äußere Einflüsse auf die Faser beeinflusst werden kann. Dazu wurden die orientiert versponnenen Fasern des Systems **2** durch Anhängen eines Gewichts bei gleichzeitiger Erwärmung in Richtung der gesponnenen Orientierung in die Länge gezogen, um somit gegebenenfalls die Ordnung der Fasern zu erhöhen.

REM-Bilder der orientiert auf einen Trommelkollektor gesponnenen Kompositfasern (links) und der im Anschluss bei 100 °C auf die 1,5-fache Länge gestreckte Fasermatten (rechts) des Systems **2** sind in Abbildung 63 dargestellt.

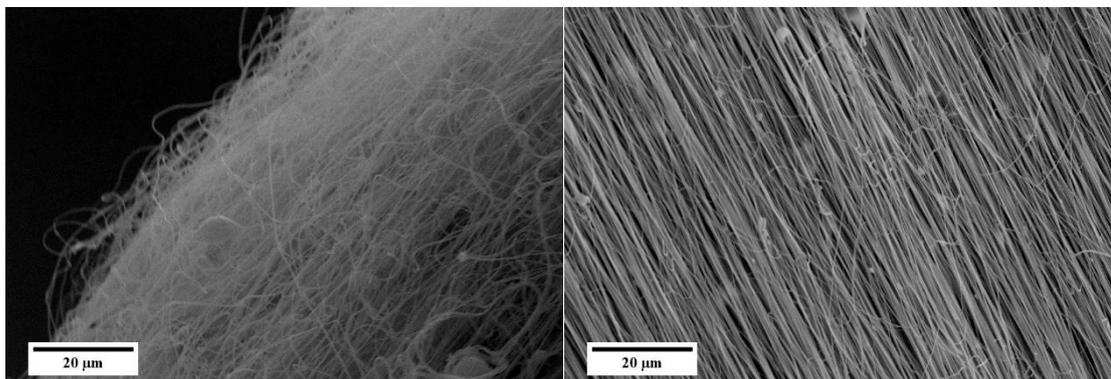


Abbildung 63: REM-Aufnahmen in 1000-facher Vergrößerung von Matten des Fasersystems **2** nach Streckung auf 1,5-fache Länge bei 100 °C (links) und nach dem orientierten Spinnen auf einen Trommelkollektor (rechts).

In den Bildern ist eine deutliche Ausrichtung der Fasern durch den Streckprozess zu erkennen. Während die Fasern nach dem orientierten Spinnen zwar eine gewisse Vorzugsrichtung aufweisen, insgesamt aber eher zufällig angeordnet sind, ist bei den gestreckten Fasern eine deutliche Anordnung entlang der Streckrichtung zu erkennen. Der mittlere Durchmesser der gestreckten Fasern konnte mit  $d = 185$  nm bestimmt werden und ist damit etwa 35 nm kleiner als bei den nicht gestreckten Fasern. Das Strecken führt somit zu einer makroskopischen Ausrichtung und Verjüngung der Fasern.

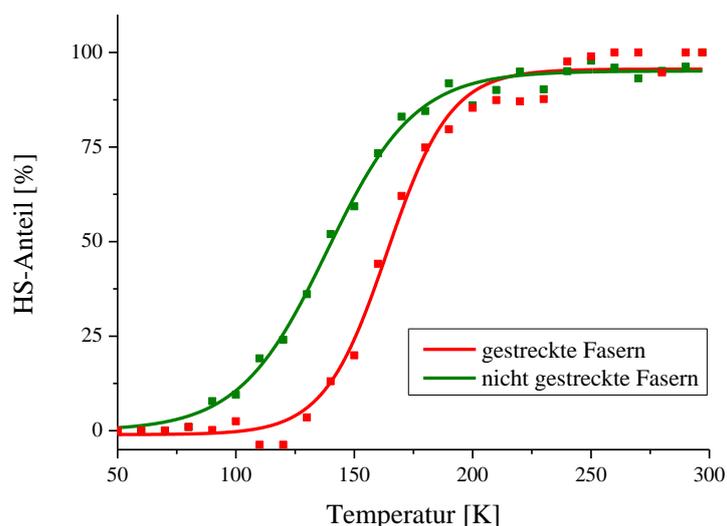


Abbildung 64: High-Spin Anteil der Koordinationsverbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in verschiedenen Varianten des Kompositensystems **2**. Neben der Übergangskurve der orientiert auf einen Trommelkollektor gesponnenen Fasern (grün) wurde diese für das verstreckte Fasersystem (rot) dargestellt.

Durch Messung von IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen (s. Abbildung 61 und Anhang) und Integration der Bandenflächen konnte der Anteil der High-Spin

Konfiguration in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt und ein Einfluss der Verstreckung auf das Spin-Crossover Verhalten der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  untersucht werden. Die erhaltenen Daten wurden mit Hilfe von Boltzmann-Funktionen angefügt und die erhaltene Spinübergangskurve zusammen mit der des nicht verstreckten Systems in Abbildung 64 dargestellt. In beiden Fällen ist ein Übergang zwischen den elektronischen Konfigurationen in Abhängigkeit der Temperatur zu erkennen. Im Gegensatz zum Spin-Crossover im nicht gestreckten Fasersystem ist der Spinübergang im gestreckten Fasersystem deutlich abrupter im Temperaturbereich von etwa 200 bis 130 K zu erkennen. Außerdem ist die Spinübergangstemperatur um etwa 25 K auf  $T_{1/2} = 165$  K erhöht. Diese Ergebnisse deuten auf eine Erhöhung der Ordnung und somit auf zunehmende intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Eisenverbindungen hin. Mögliche Erklärungen für dieses Phänomen sind eine molekulare Ausrichtung der Polymerketten und der Eisenverbindung in Folge der Elongation oder geringere intermolekulare Abstände der Eisen-Komplexe durch die Verjüngung der Faser.

Zur Klärung der Hypothese einer molekularen Orientierung durch verstrecken der Fasern wurden die Fasersysteme mit Hilfe von IR-Spektroskopie mit polarisiertem Licht untersucht. Dazu wurden die Fasern entlang ihrer makroskopischen Ausrichtung mit parallel ( $0^\circ$ ) und perpendicular ( $90^\circ$ ) polarisiertem Licht angeregt und die IR-Spektren gemessen. Außerdem wurde für die CN-Schwingungsbande des Polymers der Ausrichtungsfaktor als Quotient der durch Integration bestimmten Bandenflächen berechnet. In Abbildung 65 und Abbildung 66 sind jeweils charakteristische Schwingungsbanden in den IR-Spektren des gestreckten Fasersystems in Abhängigkeit der Polarisationswinkels dargestellt. Die in Abbildung 65 dargestellten Banden können Schwingungsabsorptionen des Polyacrylnitrils, die in Abbildung 66 gezeigten der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zugeordnet werden. Bei genauerer Betrachtung der Spektren in Abbildung 65 fällt auf, dass in den gezeigten Ausschnitten a), b), c) und d) die Intensität der Absorptionsbande bei einem Polarisationswinkel von  $90^\circ$  zunimmt. Die Banden in Ausschnitt d) zeigen dagegen gegenläufiges Verhalten. Diese Beobachtung kann auf die unterschiedliche räumliche Orientierung der unterschiedlichen Schwingungen in gestreckten Polymerketten zurückgeführt werden und ist charakteristisch für molekular ausgerichtetes Polyacrylnitril.

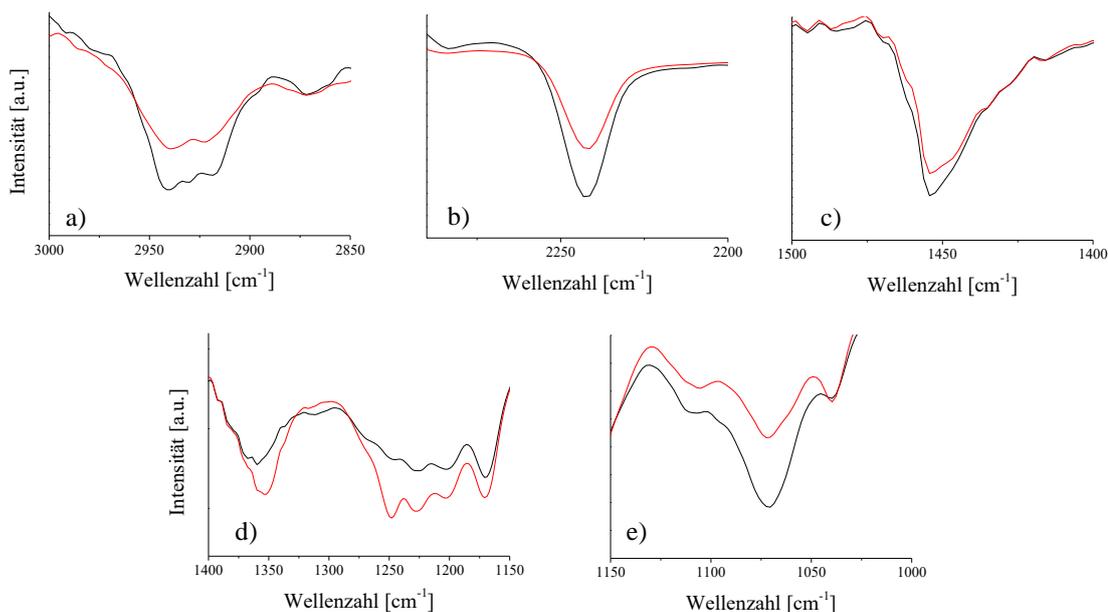


Abbildung 65: Darstellung der charakteristischen Banden des Polymeres in mit polarisierter Strahlung gemessenen IR-Spektren des gestreckten Faserkompositsystems. Die schwarzen Spektren sind mit senkrecht polarisierter Strahlung, also mit einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $90^\circ$ , im Vergleich zur Ausrichtung der orientiert gesponnenen Fasern gemessen. Die Messung der roten Spektren erfolgte bei einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $0^\circ$ , also parallel, zur Faserausrichtung. Die dargestellten Schwingungen können verschiedenen CH-; CC- (a,c,d,e) und CN-Schwingungen (b) zugeordnet werden.

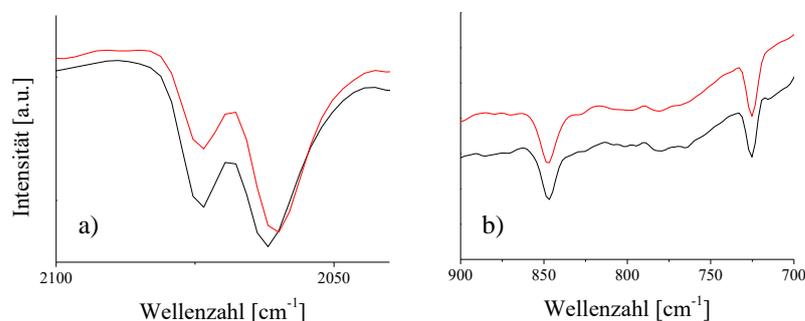


Abbildung 66: Darstellung der charakteristischen Banden der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  integriert in gestreckten PAN-Fasern in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung der IR-Strahlung. Die roten Spektren wurden mit einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $0^\circ$ , also parallel, zur Ausrichtung der orientiert gesponnenen Fasern gemessen. Die Messung der in schwarz dargestellten Spektren erfolgte mit einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $90^\circ$ , also senkrecht, zur Faserrichtung. Die dargestellten Schwingungsbanden sind charakteristisch für die CN-Streckschwingung der Thiocyanat-Liganden (a) und für Ringschwingungen der 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

Dieser Effekt wurde bereits 1958 von LIANG und KRIMM entdeckt und ausführlich beschrieben, weshalb für eine ausführliche Erklärung des Phänomens und der Zuordnung der Schwingungsbanden auf diese Arbeit verwiesen wird.<sup>[172]</sup> In den mit polarisierter IR-Strahlung gemessenen Spektren des nicht gestreckten Systems (s. Anhang) ist dieser Trend dagegen nicht erkennbar. In diesem Fall ist die Intensität der jeweiligen Schwingungsbande bei senkrechter Ausrichtung des eingestrahlt Lichts am größten.

Hierbei handelt es sich vermutlich um einen makroskopischen Effekt, der die makroskopische Orientierung der Fasern widerspiegelt. Eine mikroskopische Orientierung der Polymerfasern ist dagegen nicht zu erkennen.

Aus den Bandenflächen der CN-Schwingungsabsorption des Polymers bei einer Wellenzahl von  $2243 \text{ cm}^{-1}$  kann nach der Methode von NARAGHI *et al.* der Orientierungsfaktor  $f$  der Fasern bestimmt. Hierbei wird ein Quotient aus den Bandenflächen bei parallel  $A_{\text{parallel}}$  und senkrecht  $A_{\text{senkrecht}}$  polarisiertem Licht gebildet, der Winkel  $\alpha$  (idealer Winkel zwischen Faserausrichtung und dem Dipolmoment der Nitril-Schwingung des Polymers) mit  $70^\circ$  angenommen und über folgende Formel der Orientierungsfaktor bestimmt:<sup>[169,173,174]</sup>

$$f = \frac{(D-1)(D_0+2)}{(D_0-1)(D+2)} \quad (4)$$

$$\text{mit } D = \frac{A_{\text{parallel}}}{A_{\text{senkrecht}}} \quad \text{und} \quad D_0 = 2 \cot^2 \alpha$$

Der Orientierungsfaktor kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Je größer  $f$  ist, desto stärker sind die Polymerketten entlang der Faserrichtung ausgerichtet.

In Tabelle 18 sind die Orientierungsfaktoren des gestreckten und des nicht gestreckten Fasersystems dargestellt. Es zeigt sich, dass der berechnete Orientierungsfaktor des nicht gestreckten Fasersystems einen negativen Wert aufweist. Da nur Werte zwischen 0 und 1 möglich sind, zeigt sich hier vermutlich, dass keine Orientierung des Polymers auf molekularem Level vorliegt. Die Änderung der Quotienten der Bandenflächen  $D$  kann vermutlich auf die Messung einer makroskopischen Ausrichtung der Fasern durch die Ausrichtung durch Spinnen auf einen rotierenden Kollektor erklärt werden. Der Orientierungsfaktor des gestreckten Systems und die in Abbildung 65 gezeigte Asynchronität der Änderung der Bandenflächen weisen dagegen darauf hin, dass durch die Streckung bei erhöhter Temperatur eine Orientierung des Polymers erreicht werden konnte und sich die Polymerketten teilweise in Richtung der Faserrichtung ausrichten.

Tabelle 18: Orientierungsfaktoren  $f$  für das nicht gestreckte und gestreckte Fasersystem berechnet nach der Methode von ZHOU *et al.*<sup>[169]</sup>

Fasersystem	Orientierungsfaktor $f$
orientiert	(-0,35)
orientiert und gestreckt	0,43

Auf die Berechnung weiterer Orientierungsfaktoren über die Flächen anderer Schwingungsbanden soll hier aufgrund der schwierigen Bestimmung der Winkel zwischen Dipolmoment der Schwingung und ideal ausgerichteter Polymerkette verzichtet werden. Um das Verhalten der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  innerhalb der PAN-Fasern zu untersuchen, werden deshalb vereinfacht nur die Quotienten  $D$  betrachtet und verglichen. Diese sind für alle in Abbildung 65 und Abbildung 66 gezeigten Schwingungsbanden zusammengefasst in Tabelle 19 dargestellt.

Tabelle 19: Quotient der Bandenflächen  $D$  der Messung mit parallel  $A_{\text{parallel}}$  und senkrecht  $A_{\text{senkrecht}}$  zur Faserausrichtung polarisiertem Licht für die gestreckten und nicht gestreckten Fasersysteme.

Schwingung [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung Polymer/ [Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	Quotient der Bandenflächen $D$ gestreckte Fasern	Quotient der Bandenflächen $D$ nicht gestreckte Fasern
2943	PAN	0,78	1,45
2243	PAN	0,63	1,39
1454	PAN	0,96	1,38
1247	PAN	1,35	1,62
1070	PAN	0,80	1,44
2065	[Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	<b>0,85</b>	<b>1,69</b>
846	[Fe(phen) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	<b>1,28</b>	<b>1,49</b>

Die berechneten Daten zeigen, dass die Quotienten  $D$  für die unterschiedlichen Schwingungsbanden des gestreckten Fasersystems deutlich voneinander abweichen. Die bestimmten Quotienten für das nicht gestreckte System zeigen diesen Trend dagegen nicht. Es fällt zudem auf, dass die Quotienten des gestreckten Systems sowohl Werte größer, als auch kleiner eins aufweisen. Die Werte für das nicht gestreckte System zeigen dagegen nur Werte die größer als eins sind. Diese Feststellung bestätigt die qualitativen Beobachtungen der Untersuchung mit Hilfe der polarisationsabhängigen IR-Spektroskopie. Wie von LIANG und KRIMM beschrieben sind unterschiedliche Veränderungen der Fläche verschiedener Schwingungsbanden in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung der IR-Strahlung aufgrund verschiedener Ausrichtung einzelner Schwingungen im Vergleich zur Ebene der eingestrahlten Strahlung zu erwarten.<sup>[172]</sup> Somit lassen sich die Quotienten größer und kleiner eins in der Auswertung der Untersuchung der gestreckten Systeme erklären. Die Tatsache, dass alle Quotienten in der Untersuchung der nicht gestreckten Fasern eine Veränderung in die gleiche Richtung erfahren, deutet dagegen darauf hin, dass es sich bei den hier gemessenen Änderung der

Bandenflächen um einen makroskopischen Messeffekt und nicht um eine Ausrichtung auf molekularem Level handelt.

Zur Diskussion einer möglichen Ausrichtung der Eisenverbindungen durch Streckung der Fasern werden die in Tabelle 19 fett dargestellten Quotienten betrachtet. Diese Schwingungen können jeweils der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  zugeordnet werden. Während die Schwingungsbande bei  $2061\text{ cm}^{-1}$  eine charakteristische CN-Schwingung der Thiocyanat-Liganden darstellt, ist die Schwingung bei  $846\text{ cm}^{-1}$  den 1,10-Phenanthrolin Bidentatliganden zuzuordnen. Die berechneten Quotienten der Bandenflächen in Abhängigkeit der Polarisationssebene weisen für das gestreckte System einen Wert kleiner und einen Wert größer als eins auf. Diese Unterschiede deuten darauf hin, dass die Moleküle innerhalb der PAN-Fasern durch die Streckung ausgerichtet werden. Wie die Moleküle genau in der Faser ausgerichtet sind, kann aufgrund der Trends nur angenommen werden. Demnach ist zu erwarten, dass sich die Thiocyanat-Gruppen der Verbindung in ähnlicher Richtung wie die Nitril-Gruppen des Polymers ausrichten. Die 1,10-Phenanthrolin Bidentatliganden zeigen einen gegensätzlichen Trend und sind vermutlich in Faserrichtung angeordnet.

Abschließend deuten die Ergebnisse der polarisierten IR-Messungen aber auf eine Anordnung der Molekülketten des Polymers und der Komplex-Moleküle innerhalb der gestreckten PAN-Fasern hin. Die deutlich höhere Schalttemperatur  $T_{1/2}$  als auch der deutlich abruptere Verlauf des Spinübergangs der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  integriert in PAN-Fasern können auf Grundlage der Anordnung der Moleküle in der Faser erklärt werden.

#### 4.4 Ausblick

Insgesamt bietet das entwickelte, schaltbare Faserkomposit eine Basis für die Entwicklung eines nanoskopischen Sensorsystems auf Grundlage des Spin-Crossover Effekts. Ein solches Sensorsystem könnte wie in Abbildung 67 gezeigt aussehen und hoch sensibel und selektiv agieren. Die Polymerfaser kann in diesem Fall vorwiegend als Lichtleiter dienen, in die über verschiedene technische Ansätze der Mikroproduktionstechnik Licht eingekoppelt wird. Durch die integrierten, schaltbaren Spin-Crossover Verbindungen wird der Brechungsindex der Fasern beim Übergang zwischen den elektronischen Konfigurationen verändert, wodurch das aus der Faser austretende Signal verändert wird und das System als Sensor genutzt werden kann.

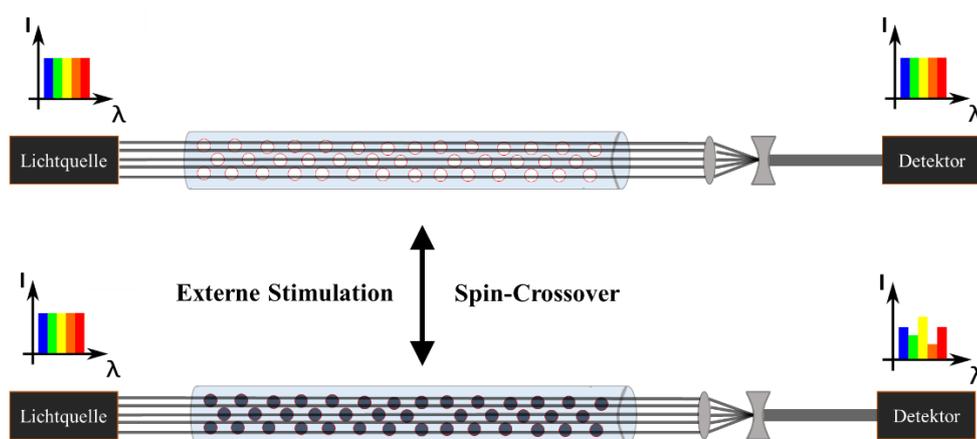


Abbildung 67: Schematische Darstellung eines Beispiels für ein Sensorsystem auf Grundlage der Kompositfasern. Eine Lichtquelle emittiert Licht, das in die Kompositfasern eingekoppelt wird. Am Ende der Faser tritt das Licht wieder aus, wird mit Hilfe eines Linsensystems gebündelt und mit Hilfe eines Detektors detektiert. Durch Änderungen des Spinzustands der Spin-Crossover Verbindung in der Faser ändert sich auch die Lichtleitung, sodass bei unterschiedlichen Konfiguration verschiedene Signale am Detektor zu erwarten sind.

Um die Kompositfasern als Lichtleiter nutzen zu können ist vor allem die Morphologie der Fasern entscheidend. Während die homogene Durchmesserverteilung entlang einzelner Fasern vielversprechend für eine Lichtleitung ohne größere Verluste ist, könnte die inhomogene Oberfläche der Fasern eine Herausforderung darstellen, welche in weiteren Forschungsarbeiten gelöst werden sollte. Interessant ist dagegen die Möglichkeit den Faserdurchmesser gezielt zu beeinflussen, sodass dieser ideal für die jeweilige Anwendung und Kontaktierung eingestellt werden kann. Da in dieser Arbeit nur der thermisch induzierte Spinübergang zwischen den elektronischen Konfigurationen der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  untersucht wurde, ist eine Überprüfung anderer Stimulationsmöglichkeiten, wie Licht, Druck oder ein Magnetfeld, nötig, um die Anwendungsmöglichkeiten des Sensormaterials für verschiedene Anwendungen zu erweitern. Da der thermische induzierte Spin-Crossover außerdem unterhalb von Raumtemperatur stattfindet, ist eine technische Anwendung der Systeme schwierig. Aus diesem Grund kann die Integration anderer Spin-Crossover Verbindungen mit einer

Schalttemperatur im Bereich von Standardbedingungen für zukünftige Forschungsarbeiten von Interesse sein. Für die weitere Entwicklung zur technischen Anwendung in Sensoren ist jedoch vor allem die mikroprozessentechnische Kontaktierung und Einkopplung von Licht entscheidend, sodass diese Herausforderung ein zukünftiger Meilenstein in der Entwicklung eines solchen Sensorsystems ist.

Neben dem technischen Interesse werfen die Untersuchungen des entwickelten Faserkomposits auch für die Grundlagenforschung eine Reihe von Fragen auf, die in zukünftigen Forschungsarbeiten untersucht werden können. So könnten sich weitergehende Arbeiten der Frage widmen, ob und in wie weit die prozentuale Verstreckung der Faser eine Ausrichtung der Moleküle und somit auf den Spinübergang zwischen den elektronischen Konfigurationen hat. Je nach Einsatzgebiet und der Möglichkeit der technischen Umsetzung der Materialien in Sensorsystemen können auch die in Abbildung 40 gezeigten Ideen zur chemischen oder physikalischen Anbindung der Spin-Crossover Verbindungen an Faseroberflächen untersucht werden, um das Anwendungsspektrum zu erweitern zu. Eine Grundlage dazu können die im ersten Abschnitt dieser Forschungsarbeit gezeigten Derivate der Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2] \cdot \text{Py}$  sein.

## 5 Zusammenfassung

Die vorgelegte Dissertationsschrift befasst sich mit schaltbaren Eisen-Koordinationsverbindungen und deren Weiterentwicklung für technische Anwendungen. Während zunächst die Derivatisierung einer Spin-Crossover Verbindung und die damit einhergehende Manipulation des Schaltverhaltens im Mittelpunkt stand, wurde im zweiten Teil die Implementierung schaltbarer Eisenverbindungen in Polymerfaserkomposite untersucht, welche zum Beispiel Anwendung in der Sensorik finden können.

Der erste Teil der Arbeit mit dem Titel *Derivatisierung der Spin-Crossover Verbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·Py* (dpp: Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin; Py: Pyridin)<sup>[25-27]</sup> zeigt die Untersuchungen zur Modifizierung der genannten, literaturbekannten Spin-Crossover Verbindung. Hierbei stand vor allem der Einfluss der chemischen Modifikationen auf das Schaltverhalten und die Verschiebung der Schalttemperatur auf Werte oberhalb von 273 K im Mittelpunkt. Außerdem wurde das Einbringen funktioneller Gruppen als Grundlage für eine zukünftige kovalente Anbindung der Koordinationsverbindungen an Oberflächen untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deswegen verschiedene Derivate der Spin-Crossover Verbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·Py synthetisiert. Dabei wurden verschiedene Monodentatliganden (Thiocyanat, Selenocyanat- und Cyanat-Anionen) eingesetzt und verschiedene, substituierte Bidentatliganden verwendet, die u.a. Methyl-, Chloro-, Nitro-, Amin- oder Carboxyl-Gruppen enthielten. Diese Modifikationen zeigten einen direkten Einfluss auf die elektronische Konfiguration der jeweiligen Derivate. Von den insgesamt neun im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Verbindungen waren fünf ausschließlich in der jeweiligen High-Spin Konfiguration stabilisiert und zeigten kein thermisch induzierten Spin-Crossover. Ein solcher Spinübergang wurde dagegen nur in vier der synthetisierten Derivate beobachtet. Die Übergänge zwischen den elektronischen Konfigurationen finden in allen Systemen graduell und ohne Hysterese statt. Außerdem weisen alle eine unterschiedliche Schalttemperatur auf, die durch die Art der Modifikation bewusst beeinflusst werden konnte. So wurde der Übergang durch den Einsatz starker Donor-Liganden zu höheren Temperaturen verschoben. Dieser Effekt konnte in den Verbindungen [Fe(dpp-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·2Py ( $T_{1/2} = 214$  K), [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]·0,5Py ( $T_{1/2} > 297$  K) und [Fe(dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] ( $T_{1/2} = 338$  K) gezeigt werden. Beim Einsatz schwächerer Donor-Liganden wurde die Spinübergangstemperatur dagegen, wie es am Beispiel der Verbindung [Fe(dpp-Cl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]·3·Py ( $T_{1/2} = 78$  K) zu erkennen ist, abgesenkt. Insgesamt konnte so eine Beeinflussung des Schaltverhaltens der Derivate durch die gezielte Modifikation bestätigt sowie eine Spin-Crossover Verbindung synthetisiert werden, die einen thermisch induzierten Spinübergang oberhalb von 273 K zeigt und deshalb für technische Anwendungen interessant ist. Aufgrund des graduellen Schaltverhaltens eignet sich die Verbindung zwar nicht für den Einsatz in haptischen

Displays oder in der Datenspeichertechnologie, kommt aber für den Einsatz in der Sensorik in Frage. Des Weiteren konnte am Beispiel der Verbindungen  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$  und  $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$  gezeigt werden, dass funktionelle Gruppen als Grundlage für die chemische Anbindung an Oberflächen in die Koordinationsverbindungen eingebracht werden können. Da diese Verbindungen allerdings ausschließlich in der High-Spin Konfiguration stabilisiert waren und keinen Spin-Crossover zeigten, stellt die kovalente Anbindung von schaltenden Koordinationsverbindungen dieser Klasse eine Herausforderung dar.

Im zweiten Teil der Dissertationsschrift wurde die Herstellung eines Polymerfaserkomposits durch Integration der Spin-Crossover Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in Polyacrylnitrilfasern untersucht. Dazu wurde die Eisenverbindung zusammen mit Polyacrylnitril aus einer Lösung in DMF mit Hilfe des Electrospinning-Verfahrens zu Fasern versponnen. Es konnte gezeigt werden, dass nanoskalige Faserkomposite hergestellt wurden, in denen die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in der Polymermatrix eingebaut wurde. Des Weiteren wurde ein Schwellenwert von 3,33 mg/mL DMF als optimal integrierbare Menge der Eisenverbindung ermittelt, der durch die Konzentration dieser im Lösemittel DMF bestimmt ist. Unter- und oberhalb der optimalen Konzentration traten starke Verunreinigungen der Fasersysteme durch Kristallisation der Komplexe außerhalb der Fasern auf. Außerdem war es möglich, den mittleren Durchmesser der Fasern durch die Variation der Konzentration des Polymers in DMF zwischen 220 nm und 1  $\mu\text{m}$  einzustellen. Insgesamt weisen die hergestellten Fasern über ihre Länge konstante Durchmesser auf und haben eine inhomogene Oberfläche. Die Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  konnte in den Kompositfasern nachgewiesen werden und liegt in diesen amorph vor. Es wird davon ausgegangen, dass sie in der Polymermatrix gelöst, also komplett ungeordnet und statistisch verteilt ist. Trotzdem konnte auch in dieser Form ein thermisch induzierter, reversibler Spin-Crossover zwischen der Low- und High-Spin Konfiguration der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  in den Polymerfasern nachgewiesen werden. Der Übergang zwischen den elektronischen Zuständen verläuft im Vergleich zum Bulk-Material der Eisenverbindung aufgrund der fehlenden Nahordnung allerdings deutlich gradueller und somit über einen größeren Temperaturbereich. Außerdem verschiebt sich die Spinübergangstemperatur  $T_{1/2}$  aufgrund der schwächeren intermolekularen Wechselwirkungen um 25 K auf  $T_{1/2} = 140$  K. Durch gezielte Manipulation, in diesem Fall eine Elongation der Fasern entlang ihrer gesponnenen Vorzugsrichtung um 50 %, wurden sowohl die Polymerketten als auch die Komplex-Moleküle innerhalb der Faser auf molekularem Level ausgerichtet. Dies hatte einen höheren Ordnungsgrad der Fasern zur Folge und bewirkte vermutlich die Ausbildung stärkerer intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den Komplex-Molekülen. Als Folge stieg die Spinübergangstemperatur auf  $T_{1/2} = 155$  K an und der Übergang zwischen den elektronischen Konfigurationen wurde abrupter. Insgesamt liefern die im zweiten

Teil der Forschungsarbeit gezeigten Ergebnisse eine Grundlage zur Entwicklung eines Faserkompositmaterials für technische Anwendung in Nanosensoren basierend auf dem Spin-Crossover Phänomen. Da außerdem die Möglichkeit der Manipulation des Schaltverhaltens und eine Vielzahl von Kombinationsmöglichkeiten sowie der Einsatz weiterer schaltender Verbindungen mit anderen Eigenschaften in diesen Kompositfasern möglich ist, ermöglichen die hier präsentierten Faserkomposite ein breites Spektrum möglicher Einsatzgebiete in der Sensorik.

Zusammenfassend zeigen die in dieser Dissertationsschrift offengelegten Arbeiten verschiedene Ansätze Spin-Crossover Verbindung für technische Anwendungen zugänglich zu machen. Zum einen konnte durch Modifikation einer literaturbekannten Spin-Crossover Verbindung ein Derivat synthetisiert werden, das eine Schalttemperatur oberhalb von 273 K bei graduellem Übergang zwischen den elektronischen Konfigurationen aufweist und sich somit für die Anwendung in der Sensorik eignet. Zum anderen wurde ein Faserkompositmaterial entwickelt, in dem eine Spin-Crossover Verbindung in Polymerfasern integriert wurde. Diese Kompositfasern bieten einen technischen Ansatz, wie schaltende Koordinationsverbindungen in nanoskopischen Sensoren implementiert werden können und sollen für weitere Forschungsarbeiten an auf diesen Kompositfasern basierenden Sensorsystemen motivieren.

## 6 Anhang

### 6.1 Literaturverzeichnis

- [1] S. E. Thompson, S. Parthasarathy, *Mater. Today* **2006**, 9, 20–25.
- [2] B. Rogers, J. Adams, S. Pennathur, *Nanotechnology: Understanding Small Systems*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2003**.
- [3] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *Nanodevices for the Life Sciences*, Wiley, Weinheim, **2006**.
- [4] H. Fecht, M. Werner, *The Nano – Micro Interface: Bridging the Micro and Nano Worlds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [5] A. Tiwari, H. Kobayashi, *Responsive Materials and Methods - State-of-the-Art Stimuli-Responsive Materials and Their Applications*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [6] Q. Li, *Intelligent Stimuli-Responsive Materials - From Well-Defined Nanostructures to Applications*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [7] J. S. Miller, M. Drillon, *Magnetism: Molecules to Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [8] G. Jiang, Y. Song, X. Guo, D. Zhang, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2008**, 20, 2888–2898.
- [9] L. Hu, Y. Duan, Z. Xu, J. Yuan, Y. Dong, T. Han, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, 5334–5341.
- [10] C. Ruan, K. Zeng, C. A. Grimes, *Anal. Chim. Acta* **2003**, 497, 123–131.
- [11] J. Linares, E. Codjovi, Y. Garcia, *Sensors* **2012**, 12, 4479–4492.
- [12] J. Sauvage, *Molecular Machines and Motors*, Springer, Berlin/Heidelberg/, **2001**.
- [13] H. J. Shepherd, I. A. Gural'skiy, C. M. Quintero, S. Tricard, L. Salmon, G. Molnár, A. Bousseksou, *Nat. Commun.* **2013**, 4, 2607.
- [14] C. de las Heras Alarcon, S. Pennadam, C. Alexander, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 276–285.
- [15] S. Mura, J. Nicolas, P. Couvreur, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 991–1003.
- [16] P. Gütllich, A. B. Gaspar, Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, 9, 342–391.
- [17] P. Gütllich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 581–591.
- [18] P. Gütllich, H. A. Goodwin, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. I*, **2004**, pp. 1–47.
- [19] P. Gütllich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chemie* **1994**, 106, 2109–2141.
- [20] V. Nagy, K. Halász, M. Carayon, A. Gural'skiy, S. Tricard, G. Molnár, A. Bousseksou, L. Salmon, L. Csóka, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, 456, 35–40.
- [21] I. Bräunlich, S. Lienemann, C. Mair, P. Smith, W. Caseri, *J. Mater. Sci.* **2015**, 50, 2355–2364.
- [22] A. Lapresta-Fernandez, M. P. Cuellar, J. M. Herrera, A. Salinas-Castillo, M. del C. Pegalajar, S. Titos-Padilla, E. Colacio, L. F. Capitan-Vallvey, *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 7292–7303.

- [23] M. Rubio, R. Hernández, A. Nogales, A. Roig, D. López, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 52–60.
- [24] G. Molnar, L. Salmon, W. Nicolazzi, F. Terki, A. Bousseksou, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 1360–1366.
- [25] Z. J. Zhong, J.-Q. Tao, Z. Yu, C.-Y. Dun, Y.-J. Liu, X.-Z. You, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *2*, 327–328.
- [26] J. Kusz, M. Zubko, A. Fitch, P. Gülich, *Zeitschrift für Krist.* **2011**, *226*, 576–584.
- [27] H. J. Shepherd, T. Palamarciuc, P. Rosa, P. Guionneau, G. Molnár, J.-F. Létard, A. Bousseksou, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 3910–4.
- [28] T. C. Lim, S. Ramakrishna, *Zeitschrift für Naturforsch. - Sect. A J. Phys. Sci.* **2006**, *61*, 402–412.
- [29] R. Bogue, *Sens. Rev.* **2009**, *29*, 310–315.
- [30] E. Rodríguez-Schwendtner, M. C. Navarrete, N. Díaz-Herrera, O. Esteban, A. González-Cano, *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *223*, 30–34.
- [31] A. Pospori, C. A. F. Marques, D. Sáez-Rodríguez, K. Nielsen, O. Bang, D. J. Webb, in *Proc. SPIE 9916, Sixth Eur. Work. Opt. Fibre Sensors*, **2016**, p. 99160E.
- [32] F. Patolsky, C. M. Lieber, *Mater. Today* **2005**, *8*, 20–28.
- [33] Y. Ishii, R. Kaminose, M. Fukuda, *J. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *433*, 1–5.
- [34] L. Cambi, L. Szegö, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1931**, *64*, 2591–2598.
- [35] L. Cambi, L. Malatesta, *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1937**, *70*, 2067–2078.
- [36] W. A. Baker, H. M. Bobonich, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1184–1188.
- [37] M. Nihei, T. Shiga, Y. Maeda, H. Oshio, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2606–2621.
- [38] J. Zarembowitch, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 589–593.
- [39] W. Klaui, W. Eberspach, P. Gülich, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3977–3982.
- [40] P. G. Sim, E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 241–243.
- [41] D. Unruh, P. Homenya, M. Kumar, R. Sindelar, Y. Garcia, F. Renz, *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 14008–14018.
- [42] M. Nihei, M. Ui, H. Oshio, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1718–1721.
- [43] R. Boča, I. Šalitroš, J. Kožíšek, J. Linares, J. Moncol, F. Renz, *Dalt. Trans.* **2010**, *39*, 2198–2200.
- [44] F. Renz, D. Hill, M. Klein, J. Hefner, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2325–2329.
- [45] G. A. Berezovskii, L. G. Lavrenova, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *103*, 1063–1072.
- [46] Y. Garcia, V. Niel, M. C. Muñoz, J. A. Real, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. I*, **2004**, pp. 229–257.
- [47] P. Gülich, Y. Garcia, H. A. Goodwin, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 419–427.
- [48] S. Decurtins, P. Gülich, C. P. Köhler, H. Spiering, *J. Chem. Sec., Chem. Commun.* **1980**, *430*, 147–153.

- [49] P. Homenya, L. Heyer, F. Renz, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 293–300.
- [50] P. Gütllich, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, **2004**, pp. 231–260.
- [51] G. Vankó, F. Renz, G. Molnár, T. Neisius, S. Kárpáti, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46*, 5306–5309.
- [52] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, **2004**, pp. 261–276.
- [53] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. D. Sönnichsen, F. Tuczek, *Science (80-. )*. **2011**, *445*, 445–449.
- [54] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Rabardel, J. A. K. Howard, A. E. Goeta, D. Chasseau, O. Kahn, *Inorg Chem* **1998**, *37*, 4432–4441.
- [55] F. Renz, *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *217*, 12022.
- [56] V. Ksenofontov, A. B. Gaspar, G. Levchenko, B. Fitzsimmons, P. Gütllich, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 7723–7727.
- [57] J. A. Real, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, *Dalton Trans.* **2005**, 2062–2079.
- [58] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2011**.
- [59] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman And Hall Ltd, London, **1971**.
- [60] J. A. Real, B. Gallois, T. Granier, F. Suez-Panama, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4972–4979.
- [61] P. Ganguli, P. Gütllich, W. E. Müller, W. Irier, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1981**, 441–446.
- [62] J. A. Real, A. B. Gaspar, V. Niel, M. C. Muñoz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *236*, 121–141.
- [63] A. B. Gaspar, V. Ksenofontov, M. Seredyuk, P. Gütllich, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2661–2676.
- [64] M. Sorai, S. Seki, *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 555–570.
- [65] E. J. Maclean, C. M. Mcgrath, C. J. O'Connor, C. Sangregorio, J. M. W. Seddon, E. Sinn, F. E. Sowrey, S. J. Teat, A. E. Terry, G. B. M. Vaughan, et al., *Chem. Eur. J.* **2003**, *921*, 5314–5322.
- [66] E. König, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 471–495.
- [67] K. Madeja, *Chem. Zvesti* **1965**, *19*, 186–191.
- [68] K. M. E. König, *Chem. Commun.* **1966**, 61–62.
- [69] H. A. Goodwin, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 293–325.
- [70] P. Gütllich, J. Jung, *J. Mol. Struct.* **1995**, *347*, 21–38.
- [71] E. König, G. Ritter, K. Madeja, A. Rosenkranz, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 2877–2886.
- [72] H. A. Goodwin, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, **2004**, pp. 23–47.
- [73] E. König, G. Ritter, W. Irlner, B. Kanellakopulos, *J. Phys. C Solid State Phys.* **1977**, *10*, 603–615.

- [74] E. König, G. Ritter, W. Irlner, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *66*, 336–339.
- [75] M. Halcrow, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4119–4142.
- [76] C. Atmani, F. El Hajj, S. Benmansour, M. Marchivie, S. Triki, F. Conan, V. Patinec, H. Handel, G. Dupouy, C. J. Gómez-García, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1559–1569.
- [77] P. Guionneau, M. Marchivie, G. Bravic, J.-F. Létard, D. Chasseau, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. II*, **2004**, pp. 97–128.
- [78] P. Gamez, G. Arom, *Dalt. Trans.* **2009**, 7845–7853.
- [79] A. Bousseksou, G. Molnár, L. Salmon, W. Nicolazzi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3313–3335.
- [80] J.-F. Létard, P. Guionneau, L. Goux-Capes, in *Spin Crossover Transit. Met. Compd. III*, **2004**, pp. 221–249.
- [81] A. Bousseksou, G. Molnár, P. Demont, J. Menegotto, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2069–2071.
- [82] J. Larionova, L. Salmon, Y. Guari, A. Tokarev, K. Molvinger, G. Molnár, A. Bousseksou, *Angew. Chemie* **2008**, *120*, 8360–8364.
- [83] O. Kahn, C. Jay Martinez, *Science (80-. )*. **1998**, *279*, 44–48.
- [84] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman, H. S. J. Van Der Zant, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 1–13.
- [85] I. Boldog, A. B. Gaspar, V. Martínez, P. Pardo-Ibañez, V. Ksenofontov, A. Bhattacharjee, P. Gütlich, J. A. Real, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2008**, *120*, 6433–6437.
- [86] B. E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, M. Monrabal-Capilla, J. García-Martínez, P. Pardo-Ibañez, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1359–1361.
- [87] T. Forestier, S. Mornet, N. Daro, T. Nishihara, S. Mouri, K. Tanaka, O. Fouché, E. Freysz, J.-F. Létard, *Chem. Commun.* **2008**, 4327.
- [88] J. R. Galán-Mascarós, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, M. Monrabal-Capilla, E. Pinilla-Cienfuegos, M. Ceolin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5706–5714.
- [89] M. Cavallini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 11867–11876.
- [90] H. J. Shepherd, G. Molnár, W. Nicolazzi, L. Salmon, A. Bousseksou, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 653–661.
- [91] S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2006**, *45*, 5786–5789.
- [92] A. B. Gaspar, M. Sereyuk, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *268*, 41–58.
- [93] A. Ruau-del-Teixier, A. Barraud, P. Coronel, O. Kahn, *Thin Solid Films* **1988**, *160*, 107–115.
- [94] G. Molnár, S. Cobo, J. A. Real, F. Carcenac, E. Daran, C. Vieu, A. Bousseksou, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2163–2167.
- [95] M. Gruber, V. Davesne, M. Bowen, S. Boukari, E. Beaurepaire, W. Wulfhekel, T. Miyamachi, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 1–9.

- [96] G. Agustí, S. Cobo, A. B. Gaspar, G. Molnár, N. O. Moussa, P. Á. Szilágyi, V. Pálfi, C. Vieu, M. Carmen Muñoz, J. A. Real, et al., *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6721–6732.
- [97] C. Bartual-Murgui, L. Salmon, A. Akou, N. A. Ortega-Villar, H. J. Shepherd, M. C. Muñoz, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 507–516.
- [98] G. J. Halder, C. J. Kepert, B. Moubaraki, K. S. Murray, J. D. Cashion, *Science* **2002**, *298*, 1762–1765.
- [99] T. G. Gopakumar, F. Matino, H. Naggert, A. Bannwarth, F. Tuczek, R. Berndt, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51*, 6262–6266.
- [100] L. Persano, A. Camposeo, D. Pisignano, *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *43*, 48–95.
- [101] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63*, 2223–2253.
- [102] Z. Zhang, F. Zhang, X. Jiang, Y. Liu, Z. Guo, J. Leng, *Fibers Polym.* **2014**, *15*, 2290–2296.
- [103] A. Camposeo, L. Persano, D. Pisignano, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 487–503.
- [104] H. Cho, S. Y. Min, T. W. Lee, *Macromol. Mater. Eng.* **2013**, *298*, 475–486.
- [105] A. Camposeo, M. Moffa, V. Fasano, G. Morello, L. Persano, D. Pisignano, in “*Electrospinning High Perform. Sensing*” *EHPS 2014 Int. Work. B. Abstr.*, **2014**, pp. 29–30.
- [106] Y. Jin, A. M Granville, *J. Biosens. Bioelectron.* **2016**, *7*, 1–11.
- [107] G. Brambilla, F. Xu, P. Horak, Y. Jung, F. Koizumi, N. P. Sessions, E. Koukharenko, X. Feng, G. S. Murugan, J. S. Wilkinson, et al., *Adv. Opt. Photonics* **2009**, *1*, 107–161.
- [108] X. Y. Wang, C. Drew, S. H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, L. A. Samuelson, L. A. Samuelson, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1273–1275.
- [109] D. Kalymnios, in *Proc. SPIE 17th Int. Conf. Opt. Fibre Sensors*, **2005**, pp. 1–4.
- [110] M. Moffa, V. Fasano, A. Camposeo, L. Persano, D. Pisignano, in *Proc. SPIE Org. Photonic Mater. Devices XVII*, **2016**, p. 97450S1-7.
- [111] L. Tong, R. R. Gattass, J. B. Ashcom, S. He, J. Lou, M. Shen, I. Maxwell, E. Mazur, *Nature* **2003**, *426*, 816–819.
- [112] H. Liu, J. B. Edel, L. M. Bellan, H. G. Craighead, *Small* **2006**, *2*, 495–499.
- [113] C.-L. Zhang, S.-H. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4423–4448.
- [114] A. Greiner, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 5670–5703.
- [115] K. Schaefer, H. Thomas, P. Dalton, M. Moeller, *Multifunct. Barriers ...* **2007**, 125–138.
- [116] D. Li, Y. Xia, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1151–1170.
- [117] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W. E. Teo, T. Yong, Z. Ma, R. Ramaseshan, *Mater. Today* **2006**, *9*, 40–50.

- [118] N. Bhardwaj, S. C. Kundu, *Biotechnol. Adv.* **2010**, *28*, 325–347.
- [119] D. H. Reneker, I. Chun, *Nanotechnology* **1996**, *7*, 216–223.
- [120] W.-E. Teo, R. Inai, S. Ramakrishna, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12*, 013002 1-19.
- [121] A. Theron, E. Zussman, A. L. Yarin, *Nanotechnology* **2001**, *12*, 384–390.
- [122] F. Renz, L. Rissing, R. Sindelar, C. Krüger, M. Wurz, B. Dreyer, *Unimagazin Leibniz Univ. Hann.* **2014**, *1/2*, 20–23.
- [123] D. Li, Y. Wang, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1167–1171.
- [124] D. Sun, C. Chang, S. Li, L. Lin, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 839–842.
- [125] M. M. Demir, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman, *Polymer (Guildf).* **2002**, *43*, 3303–3309.
- [126] I. S. Chronakis, S. Grapenson, A. Jakob, *Polymer (Guildf).* **2006**, *47*, 1597–1603.
- [127] J. Pu, X. Yan, Y. Jiang, C. Chang, L. Lin, *Sensors Actuators, A Phys.* **2010**, *164*, 131–136.
- [128] E. Atabey, S. Wei, X. Zhang, H. Gu, X. Yan, Y. Huang, L. Shao, Q. He, J. Zhu, L. Sun, et al., *J. Compos. Mater.* **2012**, *47*, 3175–3185.
- [129] A. C. Patel, S. Li, C. Wang, W. Zhang, Y. Wei, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1231–1238.
- [130] C. Shao, H. Y. Kim, J. Gong, B. Ding, D. R. Lee, S. J. Park, *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 1579–1584.
- [131] H. Jeesang, J. Muth, T. Ghosh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 2410–2417.
- [132] D. Zhang, A. B. Karki, D. Rutman, D. P. Young, A. Wang, D. Cocke, T. H. Ho, Z. Guo, *Polymer (Guildf).* **2009**, *50*, 4189–4198.
- [133] Y. Dror, W. Salalha, R. Khalfin, Y. Cohen, A. L. Yarin, E. Zussman, *Langmuir* **2003**, *19*, 7012–7020.
- [134] J. Zeng, X. Xu, X. Chen, Q. Liang, X. Bian, L. Yang, X. Jing, *J. Control. Release* **2003**, *92*, 227–231.
- [135] Y. Ner, J. G. Grote, J. A. Stuart, G. A. Sotzing, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 5134–5138.
- [136] Y. K. Luu, K. Kim, B. S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiargyrou, *J. Control. Release* **2003**, *89*, 341–353.
- [137] B. Ding, H. Kim, C. Kim, M. Khil, S. Park, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 532–537.
- [138] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 555–560.
- [139] X. Wang, Y. Kim, C. Drew, B. Ku, J. Kumar, L. A. Samuelson, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 332–334.
- [140] C. Drew, X. Liu, D. Ziegler, X. Wang, F. F. Bruno, J. Whitten, L. A. Samuelson, J. Kumar, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 143–147.
- [141] M. Bognitzki, H. Q. Hou, M. Ishaque, T. Frese, M. Hellwig, C. Schwarte, A. Schaper, J. H. Wendorff, A. Greiner, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 637–640.
- [142] W. A. Baker, G. J. Long, *Chem. Commun.* **1965**, *15*, 368–369.

- [143] D. Collison, C. D. Garner, C. M. Mcgrath, J. F. W. Mosselmans, M. D. Roper, J. M. W. Seddon, N. A. Young, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **1997**, 2, 4371–4376.
- [144] M. Marchivie, P. Guionneau, J. A. K. Howard, G. Chastanet, J. F. Létard, A. E. Goeta, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 194–195.
- [145] C. Krüger, P. Augustín, I. Nemeč, Z. Trávníček, H. Oshio, R. Boča, F. Renz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 902–915.
- [146] C. Krüger, P. Augustín, L. Dlháň, J. Pavlik, J. Moncol', I. Nemeč, R. Boča, F. Renz, *Polyhedron* **2015**, 87, 194–201.
- [147] A. J. Cunningham, J. E. Fergusson, H. K. J. Powell, E. Sinn, H. Wong, *Dalt. Trans.* **1972**, 2155–2160.
- [148] A. Arancibia, J. Concepción, N. Daire, G. Leiva, A. M. Leiva, Bár. Loeb, R. Del Río, R. Díaz, A. Francois, M. Saldivia, *J. Coord. Chem.* **2001**, 54, 323–336.
- [149] A. Kleineweischede, J. Mattay, *European J. Org. Chem.* **2006**, 947–957.
- [150] H.-L. Huang, Z.-Z. Li, Z.-H. Liang, Y.-J. Liu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 5538–5547.
- [151] S. Baskas, Synthese Und Charakterisierung von Eisen(II)-Spin-Crossover-Verbindungen, Leibniz Universität Hannover, **2016**.
- [152] Y. Suffren, F.-G. Rollet, O. Levasseur-Grenon, C. Reber, *Polyhedron* **2013**, 52, 1081–1089.
- [153] R. Herber, M. Casson, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 847–852.
- [154] C. V. Raman, *Ind. Acad. Sci.* **1949**, A29, 381–390.
- [155] E. W. Müller, H. Spiering, P. Gülich, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, 93, 567–571.
- [156] R. Kobetic, G. Gembarovski, Dubravka Baranovic, V. Gabelica, *J. Mass Spectrom.* **2008**, 43, 753–764.
- [157] C. Baer, J. Pike, *J. Chem. Educ.* **2010**, 87, 5–7.
- [158] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, 407–445.
- [159] E. König, K. Madeja, *Spectrochim. Acta* **1967**, 23A, 45–54.
- [160] B. F. Little, G. J. Long, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3401–3413.
- [161] C. Engelter, D. A. Thornton, *J. Mol. Struct.* **1977**, 42, 51–58.
- [162] R. Ingalls, *Phys. Rev.* **1964**, 133, A787–A795.
- [163] L. Dézsi, L. Keszthelyi, *Solid State Commun.* **1966**, 4, 511–512.
- [164] P. B. Merrithew, P. G. Rasmussen, D. H. Vincent, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1401–1406.
- [165] K.-U. Baldenius, A. K. Campen, H.-D. Höhnk, A. J. Rest, *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, 157, 295–299.
- [166] S. Rat, V. Nagy, I. Suleimanov, G. Molnár, L. Salmon, P. Demont, L. Csóka, A. Bousseksou, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 11267–11269.

- [167] C. Echeverria, M. Rubio, G. R. Mitchell, A. Roig, D. López, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 814–821.
- [168] G. Brehm, M. Reiher, S. Schneider, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 12024–12034.
- [169] M. Naraghi, S. N. Arshad, I. Chasiotis, *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52*, 1612–1618.
- [170] R. J. H. Clark, P. C. Turtle, D. P. Strommen, B. Streusand, J. Kincaid, K. Nakamoto, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 84–89.
- [171] N. Tsuchiya, A. Tsukamoto, T. Ohshita, T. Isobe, M. Senna, N. Yoshioka, H. Inoue, *J. Solid State Chem.* **2000**, *153*, 82–91.
- [172] C. Y. Liang, S. Krimm, *J. Polym. Sci.* **1958**, *31*, 513–522.
- [173] B. Jasse, J. L. Koenig, *J. Macromol. Sci. Part C* **1979**, *17*, 61–135.
- [174] Z. Bashir, A. R. Tipping, S. P. Church, *Polym. Int.* **1994**, *33*, 9–17.
- [175] B. Krishnakumar, R. Velmurugan, S. Jothivel, M. Swaminathan, *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 997–1002.
- [176] M. Shilpa, P. Nagababu, Y. P. Kumar, J. Latha, M. Reddy, K. Karthikeyan, N. Gabra, S. Satyanarayana, *J. Fluoresc.* **2011**, *21*, 1155–1164.

## 6.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vereinfachte Darstellung des Tanabe-Sugano-Diagramms für ein Ion der Konfiguration $[\text{Ar}]d^6$ . <sup>[57]</sup> .....	5
Abbildung 2:	Schematische Darstellung der Besetzung der im Ligandenfeld aufgespaltenen Orbitale für ein Metall mit einer $d^6$ -Konfiguration.....	6
Abbildung 3:	Schematische Darstellung der elektronischen Konfigurationen im Potentialtopfmodell.....	7
Abbildung 4:	Darstellung der unterschiedlichen Möglichkeiten des Spin-Crossover Übergangs. <sup>[19]</sup> .....	8
Abbildung 5:	Kristallographisch ermittelte Strukturen (oben) und temperaturabhängige magnetische Momente der Verbindung $[\text{Fe}(\text{btz})_2(\text{NCS})_2]$ (links), $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (mitte) und $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ (rechts) zur Veranschaulichung der strukturellen Einflüsse auf die Form des Spinübergangs. <sup>[57]</sup> .....	9
Abbildung 6:	Schematische Darstellung des Aufbaus des Electrospinning-Prozesses. <sup>[116]</sup> .....	14
Abbildung 7:	Schematische Darstellung des orientierten Spinnens von Polymerfasern durch Electrospinning mit Hilfe von <i>gap-spinning</i> (links) und auf eine rotierende Trommel (rechts). <sup>[122]</sup> .....	16
Abbildung 8:	Struktur des dpp-Bidentatliganden inklusive der Nummerierung der Atome (links) und Struktur der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ nach ZHONG <i>et al.</i> (rechts). <sup>[25]</sup> .....	19
Abbildung 9:	Messung der molaren magnetischen Suszeptibilität der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{Py}$ nach SHEPHERD <i>et al.</i> <sup>[27]</sup> .....	20
Abbildung 10:	Schematische Darstellung der Eisen-Koordinationsverbindungen mit der allgemeinen Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{R}_2)_2(\text{A})_2]\cdot\text{xPy}$ .....	23
Abbildung 11:	Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs der Synthese der modifizierten Bidentatliganden auf dpp-Basis.....	24
Abbildung 12:	Schematische Darstellung der Reaktionsführung zur Synthese der Koordinationsverbindungen der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{A})_2]\cdot\text{xPy}$ .....	27
Abbildung 13:	Schematische Darstellung der Synthese der Verbindungen mit der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{R})_2(\text{NCS})_2]\cdot\text{xPy}$ .....	28
Abbildung 14:	Schematische Darstellung der Synthese der Verbindungen mit der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp}-\text{R}_2)_2(\text{A})_2]\cdot\text{xPy}$ .....	31
Abbildung 15:	Vergleich der charakteristischen CN-Schwingungsbande der ..... id-Anionen in den Komplexen .....	37
Abbildung 16:	Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$ bei 297 K (links) und 77 K (rechts). .....	38
Abbildung 17:	Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2]\cdot 0,5\text{Py}$ im Wellenzahlbereich zwischen 2200 und 2000 $\text{cm}^{-1}$ bei Temperaturen zwischen 290 und 50 K. ....	39

Abbildung 18:	Anteil der High-Spin Konfiguration der Verbindung [Fe(dpp) <sub>2</sub> (NCSe) <sub>2</sub> ]·0,5Py in Abhängigkeit der Temperatur. ....	40
Abbildung 19:	Mößbauer-Spektren der Verbindung [Fe(dpp) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub> ]·0,2Py bei 297 K (links) und 77 K (rechts).....	40
Abbildung 20:	Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung [Fe(dpp) <sub>2</sub> (NCO) <sub>2</sub> ]·0,2Py bei 297 K (rot) und 10 K (blau). ....	41
Abbildung 21:	Vergleich der charakteristischen CN-Schwingungsbanden der Thiocyanat-Anionen in den Komplexen (schwarz).....	45
Abbildung 22:	Mößbauer-Spektren der Verbindung [Fe(dpp-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·2Py bei 297 K (links) und 77 K (rechts).....	47
Abbildung 23:	Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung [Fe(dpp-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·2Py bei Temperaturen zwischen 350 und 50 K. ....	49
Abbildung 24:	High-Spin Anteil der Verbindung [Fe(dpp-CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·2Py in Abhängigkeit der Temperatur.....	49
Abbildung 25:	Mößbauer-Spektrem der Verbindung [Fe(dpp-Cl) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·2Py bei 297 K (links) und 77 K (rechts).....	50
Abbildung 26:	Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung [Fe(dpp-Cl) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·2Py bei 297 K (rot) und 10 K (blau). ....	51
Abbildung 27:	Mößbauer-Spektrem der Verbindung [Fe(dpp-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·3Py bei 297 K (links) und bei 77 K (links).....	52
Abbildung 28:	Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung [Fe(dpp-NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·3Py bei 297 K (rot), 80 K (grün) und 10 K (blau).....	53
Abbildung 29:	Mößbauer-Spektrem der Verbindung [Fe(dpp-NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·3Py bei 297 K (links) und 77 K (rechts).....	54
Abbildung 30:	Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung [Fe(dpp-NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·3Py bei 297 K (rot), 80 K (grün) und 10 K (blau).....	55
Abbildung 31:	Mößbauer-Spektren der Verbindung [Fe(dpp-COOH) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·7Py bei 297 K und 77 K. ....	56
Abbildung 32:	Temperaturabhängige IR-Spektren der Verbindung [Fe(dpp-COOH) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·7Py bei 297 K (rot) und 50 K (blau). ....	58
Abbildung 33:	Vergleich der charakteristischen CN-Schwingungsbande der Thiocyanat-Anionen in den Komplexen (schwarz) a) [Fe(dpp-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ], b) [Fe(dpp-Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·3Py und in KSCN (orange) im Messbereich von 2200 cm <sup>-1</sup> bis 1950 cm <sup>-1</sup> .....	64
Abbildung 34:	Mößbauer-Spektrem der Verbindung [Fe(dpp-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] bei 297 K (links) und 77 K (rechts).....	65
Abbildung 35:	Temperaturabhängige IR-Spektroskopie der Verbindung [Fe(dpp-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] beim Abkühlen im (links) und bei Aufheizen (rechts) im Bereich zwischen 380 und 10 K.....	66
Abbildung 36:	HS-Anteil der Verbindung [Fe(dpp-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ] in Abhängigkeit der Temperatur. ....	67
Abbildung 37:	Mößbauer-Spektrem der Verbindung [Fe(dpp-Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]·3Py bei 297 K (links) und 77 K (rechts).....	68

Abbildung 38:	Temperaturabhängige IR-Spektroskopie der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp}(\text{Cl})_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ bei Temperaturen zwischen 290 und 10 K.....	69
Abbildung 39:	High-Spin Anteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp}(\text{Cl})_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ in Abhängigkeit der Temperatur. ....	70
Abbildung 40:	Schematische Darstellung der diskutierten Möglichkeiten zur Herstellung von Kompositfasern. ....	75
Abbildung 41:	REM-Aufnahmen des Systems <b>1</b> mit einem Massenanteil von 1 % bei 1000-facher (links) Vergrößerung. Der blau umrahmte Abschnitt ist in 5000-facher Vergrößerung gezeigt (rechts). ....	79
Abbildung 42:	REM-Aufnahme und zugehörige EDX-Spektren des Systems <b>1</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 1 % hergestellt wurde. ....	80
Abbildung 43:	REM-Bilder des Fasersystems <b>2</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 5 %.....	80
Abbildung 44:	REM-Aufnahme und zugehörige EDX-Spektren des Systems <b>2</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 5 % hergestellt wurde. ....	81
Abbildung 45:	REM-Bilder des Fasersystems <b>3</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 7,5 %.....	81
Abbildung 46:	REM-Aufnahmen des Systems <b>4</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 10 %.....	82
Abbildung 47:	REM-Bilder einer Fasermatte des Systems <b>5</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 25 %.....	82
Abbildung 48:	REM-Aufnahme und zugehörige EDX-Spektren des Systems <b>5</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 25 % hergestellt wurde. ....	83
Abbildung 49:	XRD-Diffraktogramme der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ (oben) und den Kompositssystemen. ....	84
Abbildung 50:	Darstellung der durchschnittlichen Durchmesser der hergestellten Fasersysteme bestimmt durch die Auswertung der REM-Aufnahmen.....	84
Abbildung 51:	REM-Bilder des Fasersystems <b>9</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 5 %, gesponnen aus 2 mL DMF. ....	85
Abbildung 52:	REM-Bilder des Fasersystems <b>10</b> mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 5 %, gesponnen aus 2,5 mL DMF. ....	85
Abbildung 53:	Darstellung der mittleren Durchmesser der Faserkomposite mit einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 5 % bei unterschiedlichen Volumina der Spinninglösung. ....	86
Abbildung 54:	REM-Bilder des Systems <b>11</b> beim Einsatz von 250 mg PAN. ....	86
Abbildung 55:	REM-Bilder des Systems <b>12</b> beim Einsatz von 300 mg PAN. ....	87

Abbildung 56:	Ergebnisse der XRD-Untersuchungen der Systeme <b>2</b> , <b>11</b> und <b>12</b> phenFPAN in denen 300 mg (rot), 250 mg (grün) und 200 mg (blau) pro 3,0 mL DMF eingesetzt wurden.....	87
Abbildung 57:	Darstellung der durchschnittlichen Durchmesser der Fasersysteme mit 200 ( <b>12</b> ), 250 ( <b>11</b> ) und 300 mg ( <b>2</b> ) PAN pro 3,0 mL DMF und einem Massenanteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ von 5 % . ....	88
Abbildung 58:	IR-Spektren $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ rein (rot), Kompositfasern (schwarz) und PAN-Fasern (blau).....	89
Abbildung 59:	UV/Vis-Spektren des Faserkompositsystems (schwarz), der Koordinationsverbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ in fester Form (grün) und gelöst in Methanol (rot).....	90
Abbildung 60:	..... Nahaufnahme der synthetisierten Fasern aufgenommen am Transmissionselektronenmikroskop. ....	92
Abbildung 61:	Temperaturabhängige IR-Spektren des Fasersystems <b>2</b> im Temperaturbereich zwischen 290 und 12 K.....	92
Abbildung 62:	HS-Anteil der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ integriert in PAN-Fasern. ....	93
Abbildung 63:	REM-Aufnahmen in 1000-facher Vergrößerung von Matten des Fasersystems <b>2</b> nach Streckung auf 1,5-fache Länge bei 100 °C (links) und nach dem orientierten Spinnen auf einen Trommelkollektor (rechts). ....	95
Abbildung 64:	High-Spin Anteil der Koordinationsverbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ in verschiedenen Varianten des Kompositsystems <b>2</b> .....	95
Abbildung 65:	Darstellung der charakteristischen Banden des Polymers in mit polarisierter Strahlung gemessenen IR-Spektren des gestreckten Faserkompositsystems.....	97
Abbildung 66:	Darstellung der charakteristischen Banden der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ integriert in gestreckten PAN-Fasern in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung der IR-Strahlung. ....	97
Abbildung 67:	Schematische Darstellung eines Beispiels für ein Sensorsystem auf Grundlage der Kompositfasern.....	101

### 6.3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zusammenfassung der Messergebnisse der IR-Spektroskopie für die synthetisierten Verbindungen mit der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{A})_2] \cdot x\text{Py}$ ..	36
Tabelle 2:	Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCSe})_2] \cdot 0,5\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	38
Tabelle 3:	Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp})_2(\text{NCO})_2] \cdot 0,2\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	41
Tabelle 4:	Elektronische Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen bei 297 K und 77 K und die jeweiligen Spinübergangstemperaturen. ....	43
Tabelle 5:	Zusammenfassende Darstellung der Messergebnisse der IR-Spektroskopie für die synthetisierten Verbindungen mit der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp-R})_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$ ..	46
Tabelle 6:	Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-CH}_3)_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	48
Tabelle 7:	Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl})_2(\text{NCS})_2] \cdot 2\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	51
Tabelle 8:	Parameter des Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-NO}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	53
Tabelle 9:	Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-NH}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	55
Tabelle 10:	Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	57
Tabelle 11:	Besetzung des elektronischen Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$ bei 297 K und 77 K und die jeweiligen Spinübergangstemperaturen. ....	60
Tabelle 12:	Zusammenfassende Darstellung der Messergebnisse der IR-Spektroskopie für die synthetisierten Verbindungen mit der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$ ..	63
Tabelle 13:	Parameter des Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-(CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$ bei 297 K und 77 K. ....	66
Tabelle 14:	Parameter der Fits der Mößbauer-Spektren der Verbindung $[\text{Fe}(\text{dpp-Cl}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ bei 297 K und 77 K. ....	69
Tabelle 15:	Besetzung der elektronischen Konfigurationen der synthetisierten Verbindungen der Summenformel $[\text{Fe}(\text{dpp-R}_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot x\text{Py}$ bei 297 K und 77 K und die jeweiligen Spinübergangstemperaturen. ....	71
Tabelle 16:	Auflistung der variablen Parameter $w_{\text{Komplex}}$ , $m_{\text{Polymer}}$ , $m_{\text{Komplex}}$ , $V_{\text{LM}}$ , und $U$ zur Herstellung verschiedener Kompositfasern-Systeme. ....	77
Tabelle 17:	Vergleich der Absorptionsmaxima der Anregung von <i>Metal-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)</i> Übergängen der Verbindung $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ im festen Zustand, gelöst in Methanol und integriert in PAN-Fasern. ....	91

---

Tabelle 18:	Orientierungsfaktoren $f$ für das nicht gestreckte und gestreckte Fasersystem berechnet nach der Methode von ZHOU <i>et al.</i> <sup>[169]</sup> ..... 98
Tabelle 19:	Quotient der Bandenflächen $D$ der Messung mit parallel $A_{\text{parallel}}$ und senkrecht $A_{\text{senkrecht}}$ zur Faserausrichtung polarisiertem Licht für die gestreckten und nicht gestreckten Fasersysteme..... 99

## 6.4 Abkürzungsverzeichnis

$^1\text{H-NMR}$	nuclear magnetic resonance
a.u.	atomic units
Äq	Äquivalente
btz	2,2'-Bithiazolin
$\text{CDCl}_3$	deutertes Chloroform
CVD	chemical vapour deposition
d	Dublett
$d$	Durchmesser
dd	doppettes Dublett
dpp	Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin
$Dq$	Ligandenfeldaufspaltungsenergie
EDX	Energie-dispersive Röntgenspektroskopie
<i>HAXIESST</i>	<i>Hard-X-Ray-Induced Excited Spin State Trapping</i>
HS	High-Spin Konfiguration
IR	Infrarot
kalk.	kalkuliert
Kat.	Katalysator
$k_B$	Boltzmann-Konstante
KBr	Kaliumbromid
<i>LIESST</i>	<i>Light-Induced Excited Spin State Trapping</i>
LS	Low-Spin Konfiguration
$m$	Masse
m	Multipllett
MB	Mößbauer
MS	Massenspektrometrie
phen	1,10-Phanenthrolin
ppm	parts per million
PVD	physical vapour deposition
Py	Pyridin

---

$r$	Metall-Ligand Abstand des High-Spin Zustands
REM	Rasterelektronenmikroskopie
$r_o$	Metall-Ligand Abstand des Low-Spin Zustands
SCO	Spin-Crossover Effekt
<i>SOXIESST</i>	<i>Soft-X-Ray-Induced Excited Spin State Trapping</i>
$T$	Temperatur
t	Triplett
$T_{1/2}$ oder $T_c$	Spinübergangstemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
UV/Vis	Ultraviolett/Visible
$v$	Geschwindigkeit
$V_{LM}$	Volumen des Lösungsmittels
$w_{Komplex}$	Massenanteil des Komplexes im Verhältnis zum Polymer
XRD	X-Ray Diffraction
$\gamma_{HS}$	Anteil der High-Spin Konfiguration
$\delta$	Isomerieverschiebung im Mößbauer-Spektrum oder chemische Verschiebung im NMR-Spektrum
$\Delta H$	Enthalpiedifferenz zwischen High- und Low-Spin Zustand
$\Delta S$	Entropiedifferenz zwischen High- und Low-Spin Zustand
$\nu_{max}$	maximale Frequenz
$\omega$	Halbwertsbreite
$\Delta E_{HL}$	Energiedifferenz der Schwingungsgrundniveaus der Potentialtöpfe
$\Delta E_Q$	Quadrupolaufspaltung

## 6.5 Ergänzende Informationen

### 6.5.1 Ergänzende Information zu Abschnitt 3

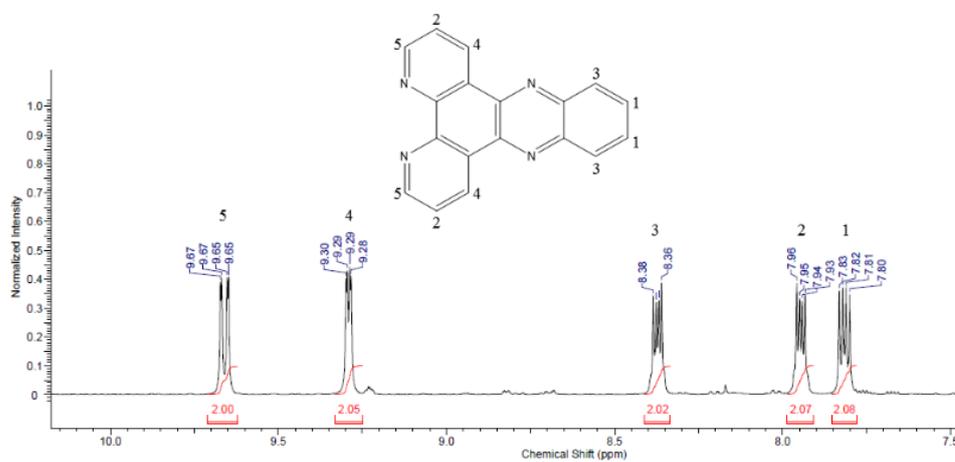


Abbildung A.1: NMR-Spektrum der Verbindung Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin.

Tabelle A.1: Signale der Verbindung Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin im NMR-Spektrum und Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturvergleich: Chemische Verschiebung [ppm] <sup>[175]</sup>
9,68	9,65
9,31	9,27
8,39	8,36
7,95	7,94
7,83	7,82

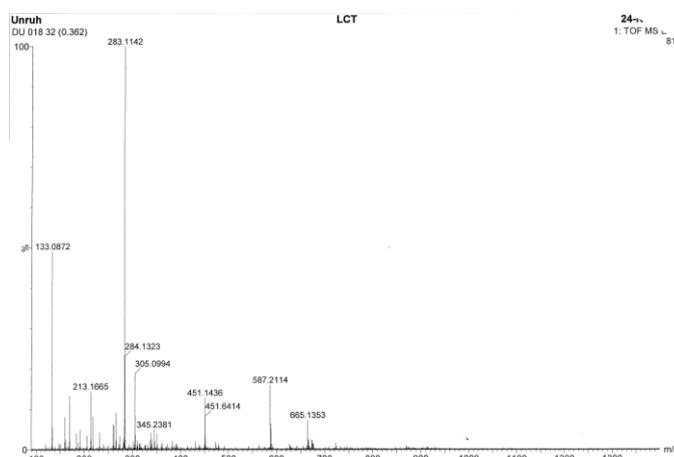


Abbildung A.2: ESI-Massenspektrum der Verbindung Dipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin.

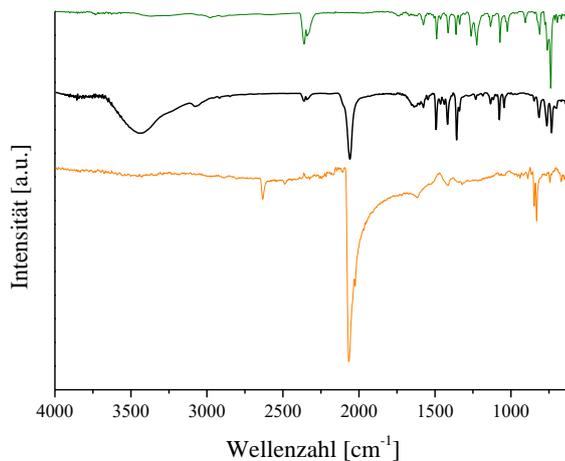
**[Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>]**

Abbildung A.3: Infrarot-Spektren der Verbindungen [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5Py (schwarz), dpp (grün) und KSeCN (orange) im Vergleich.

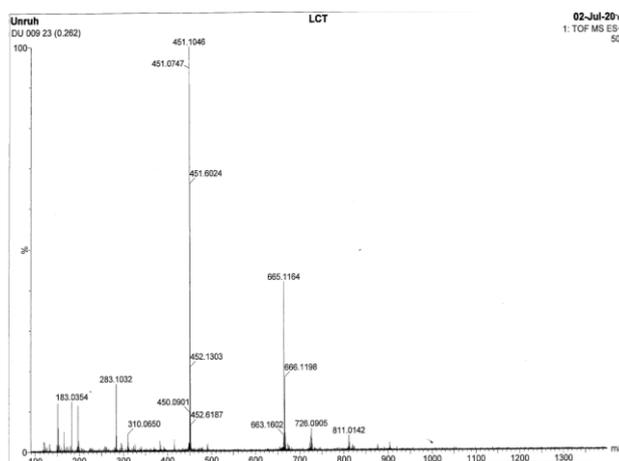


Abbildung A.4: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5Py.

OCI Spektroskopie  
Elementaranalyse CHN  
Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Fla.	Tages-Faktor
30	DU009/ACI	3.0230	N: 15.67 C: 53.48 H: 2.618	15866 38541 6045	0.9939 1.0048 0.9921
31	DU009/ACI	2.9920	N: 15.67 C: 53.51 H: 2.652	15698 38165 6058	0.9939 1.0048 0.9921

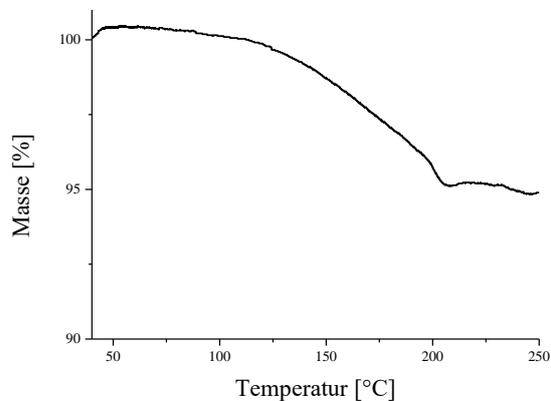


Abbildung A.5: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCSe)<sub>2</sub>] $\cdot$ 0,5Py.

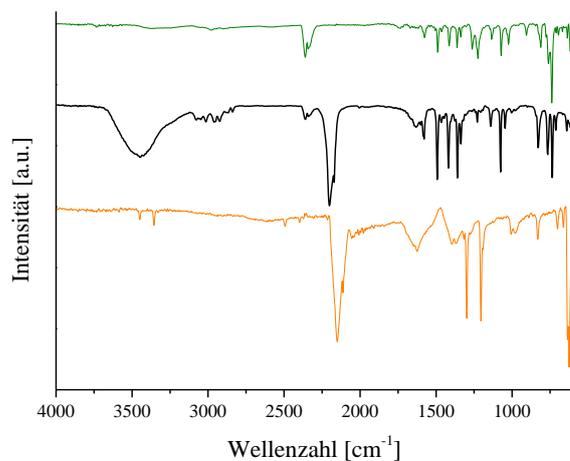
**[Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>]**

Abbildung A.6: Infrarot-Spektren der Verbindungen [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>]·0,2Py (schwarz), dpp (grün) und KOCN (orange) im Vergleich.

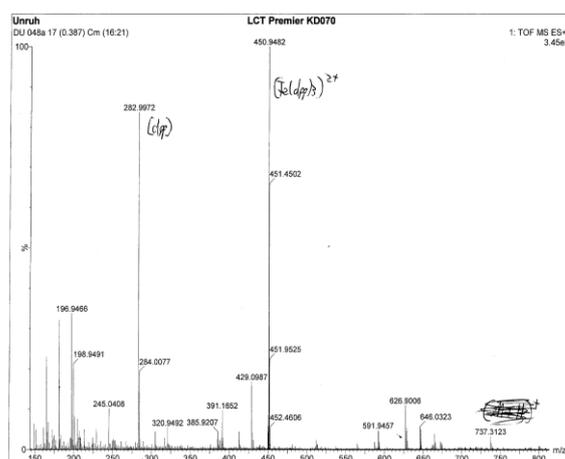


Abbildung A.7: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>]·0,2Py.

OCI Spektroskopie  
Elementaranalyse CHN  
Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
12	DUP01 (AC)	2.5620	N: 14.34 C: 55.51 H: 2.685	12389 34099 5264	0.9847 0.9992 1.0146
13	DUP01 (AC)	2.7830	N: 14.38 C: 55.75 H: 2.642	13503 37194 5569	0.9847 0.9992 1.0146

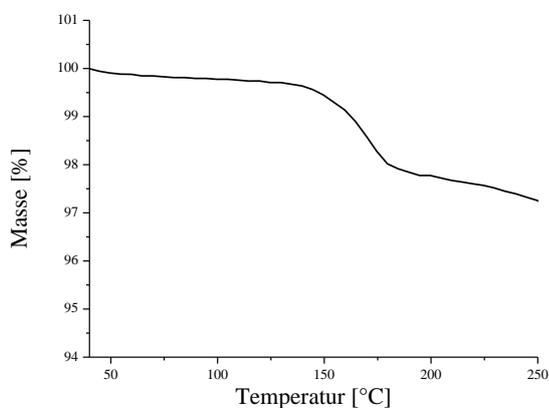


Abbildung A.8: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCO)<sub>2</sub>]·0,2Py.

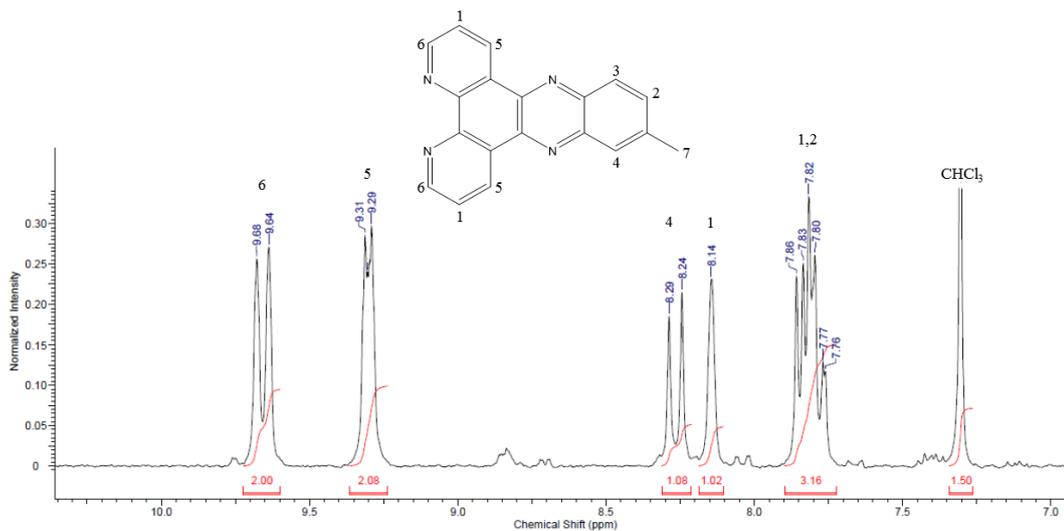
dpp-CH<sub>3</sub>

Abbildung A.9: NMR-Spektrum der Verbindung 11-Methyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin.

Tabelle A.2: Signale der Verbindung 11-Methyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin im NMR-Spektrum und Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturvergleich: Chemische Verschiebung [ppm] <sup>[148]</sup>
9,66	9,62
9,30	9,27
8,26	8,21
8,14	8,09
7,80	7,80, 7,78
2,75	-

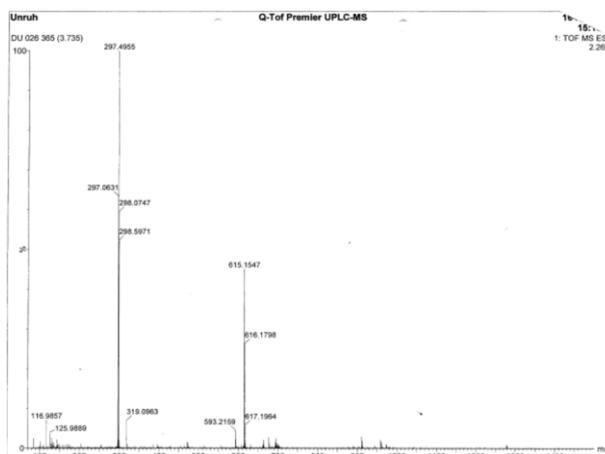


Abbildung A.10: ESI-Massenspektrum der Verbindung 11-Methyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin.

### [Fe(dpp-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]

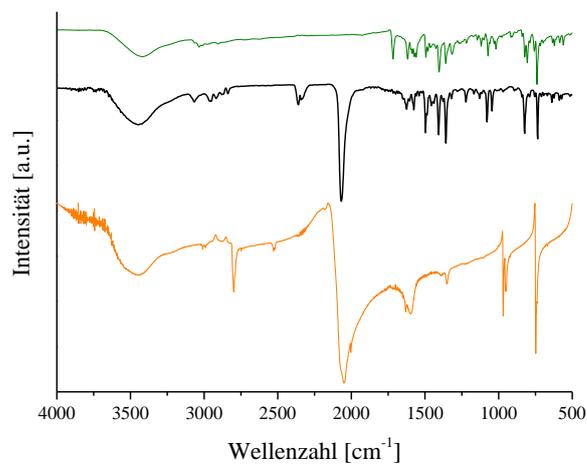


Abbildung A.11: Vergleich der IR-Spektren von dpp-CH<sub>3</sub> (grün), [Fe(dpp-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2Py (schwarz) und KSCN (orange) bei Raumtemperatur.

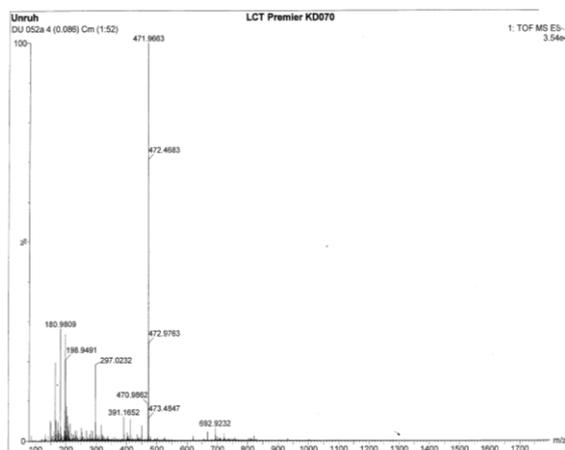


Abbildung A.12: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Fe(dpp-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2Py.

OCI Spektroskopie  
Elementaranalyse CHN  
Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
14	DUP02 (AC)	3.0260	N: 16.23 C: 61.41 H: 3.308	16603 44543 7288	0.9847 0.9992 1.0146
15	DUP02 (AC)	3.1000	N: 16.32 C: 61.39 H: 3.378	17118 45613 7592	0.9847 0.9992 1.0146

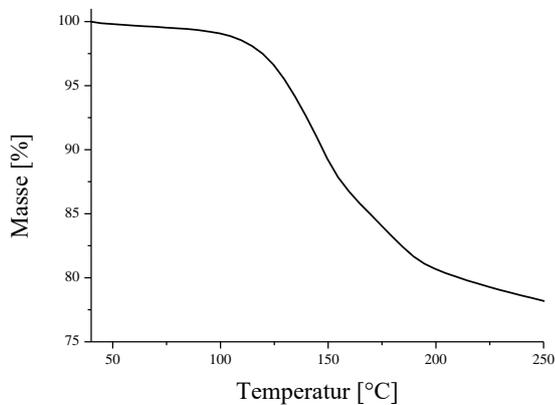


Abbildung A.13: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung [Fe(dpp-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 2Py.

## dpp-Cl

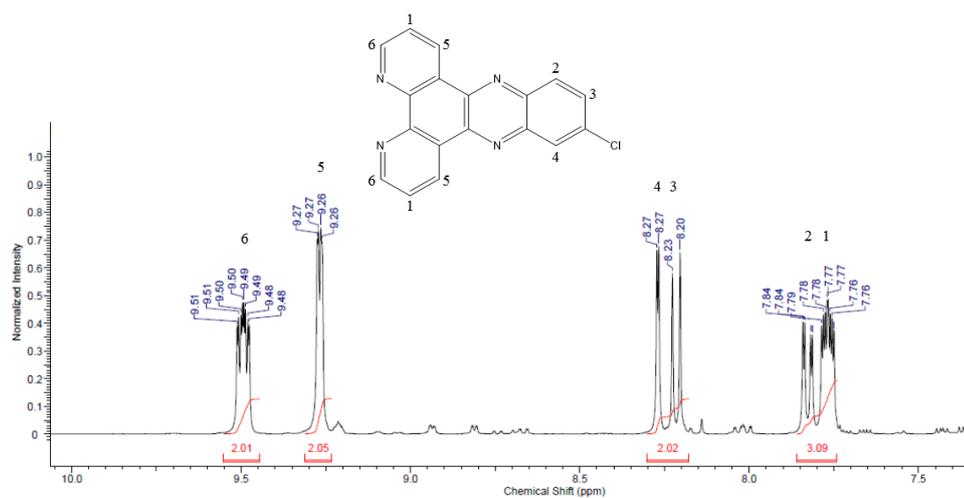


Abbildung A.14: NMR-Spektrum der Verbindung 11-Chlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin.

Tabelle A.3: Signale der Verbindung 11-Chlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin im NMR-Spektrum und Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturvergleich: Chemische Verschiebung [ppm] <sup>[176]</sup>
9,50	9,51
9,26	9,26
8,27	8,27
8,21	8,24
7,80	7,83
7,77	7,79

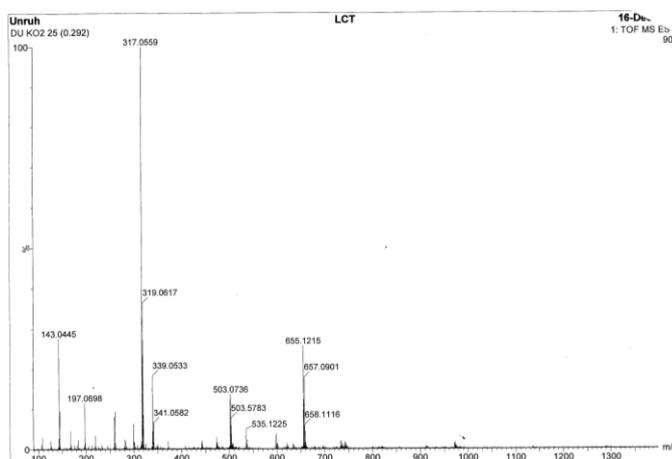


Abbildung A.15: ESI-Massenspektrum der Verbindung 11-Chlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin.

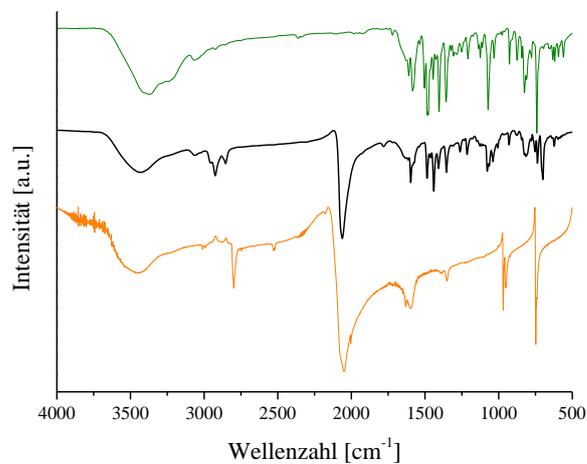
**[Fe(dpp-Cl)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]**

Abbildung A.16: Vergleich der IR-Spektren von dpp-Cl (grün), [Fe(dpp-Cl)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py (schwarz) und KSCN (orange) bei Raumtemperatur.

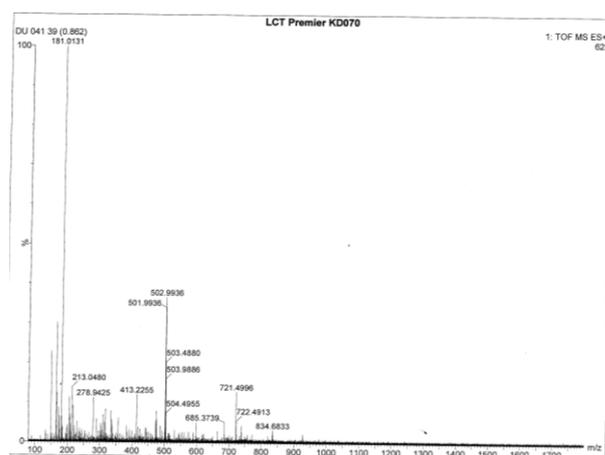


Abbildung A.17: Ergebnisse der CHN-Elementaranalyse der Verbindung [Fe(dpp-Cl)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py.

OCI Spektroskopie  
Elementaranalyse CHN  
Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
16	DUPO3(AC)	2.5080	N: 16.48 C: 56.87 H: 2.729	13954 34198 5242	0.9847 0.9992 1.0146
17	DUPO3(AC)	2.3680	N: 16.31 C: 56.84 H: 2.636	13025 32270 4857	0.9847 0.9992 1.0146

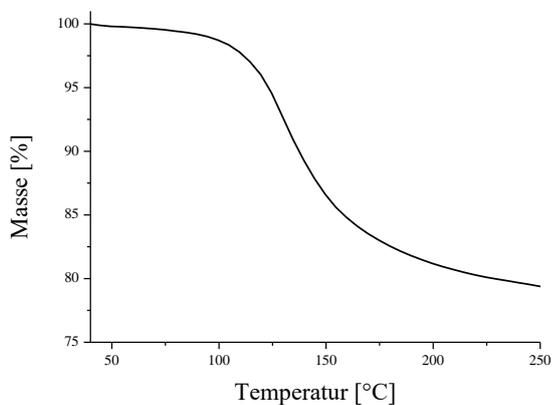


Abbildung A.18: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung [Fe(dpp-Cl)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Py.

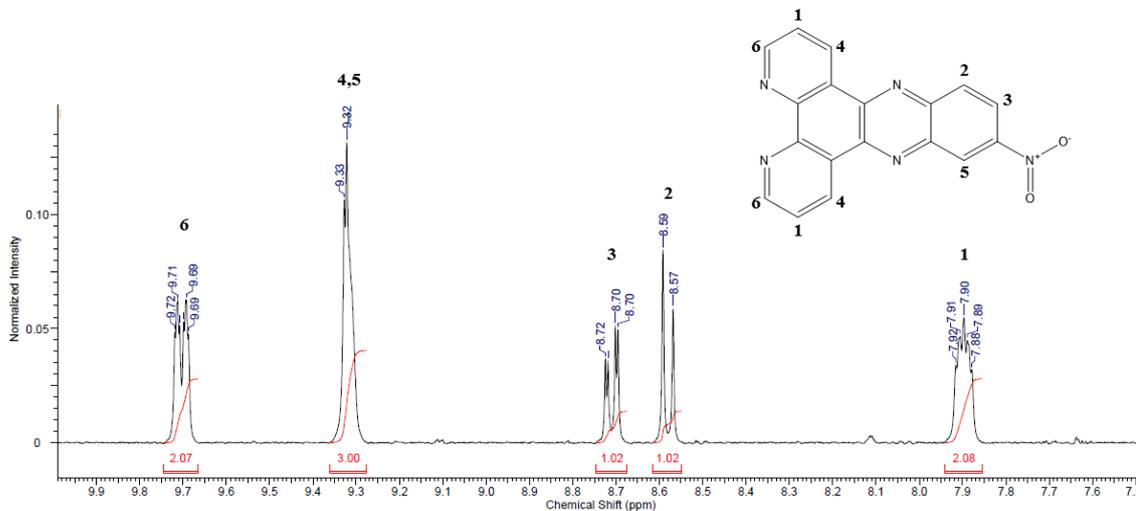
dpp-NO<sub>2</sub>

Abbildung A.19: NMR-Spektrum der Verbindung 11-Nitrodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin und Zuordnung der Protonen zur Struktur.

Tabelle A.4: Signale der Verbindung 11-Nitrodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin im NMR-Spektrum und Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturvergleich: Chemische Verschiebung [ppm] <sup>[176]</sup>
9,70	9,62
9,33	9,32
9,32	9,27
8,70	8,68
8,58	8,50
7,90	7,84

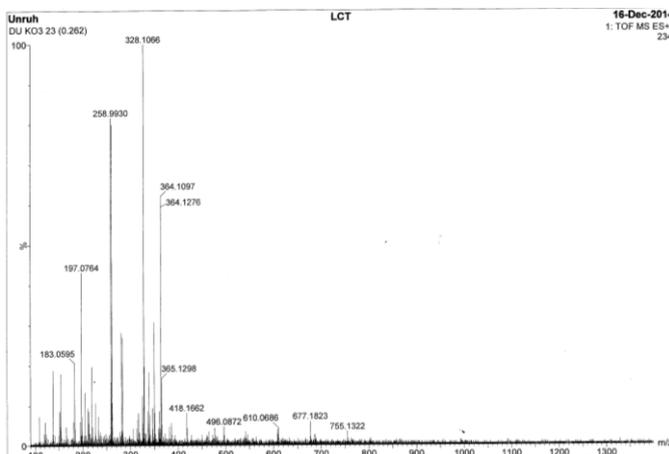


Abbildung A.20: ESI-Massenspektrum (links) der Verbindung 11-Nitrodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin.

### [Fe(dpp-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]

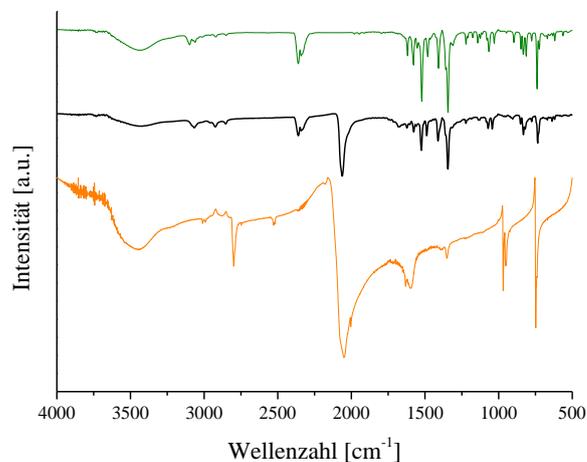


Abbildung A.21: Vergleich der IR-Spektren von dpp-NO<sub>2</sub> (grün), [Fe(dpp-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (schwarz) und KSCN (orange) bei Raumtemperatur.

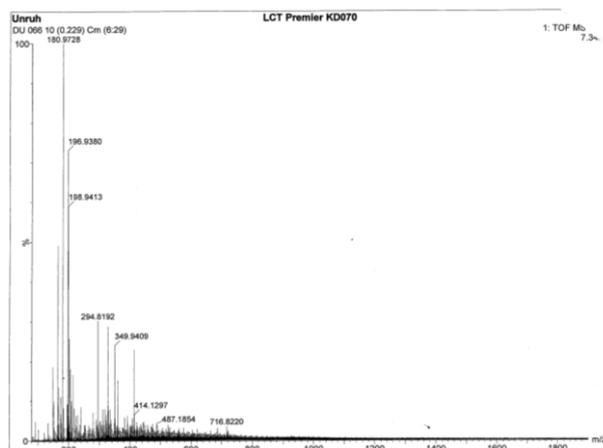


Abbildung A.22: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Fe(dpp-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3Py.

OCI Spektroskopie  
Elementaranalyse CHN  
Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
18	DUPO4 (AC)	2.7700	N: 12.92 C: 49.23 H: 2.619	12062 32692 5505	0.9847 0.9992 1.0146
19	DUPO4 (AC)	2.9040	N: 13.05 C: 48.87 H: 2.599	12778 34028 5693	0.9847 0.9992 1.0146

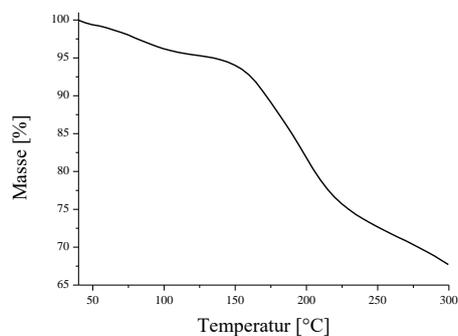


Abbildung A.23: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung [Fe(dpp-NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3Py.

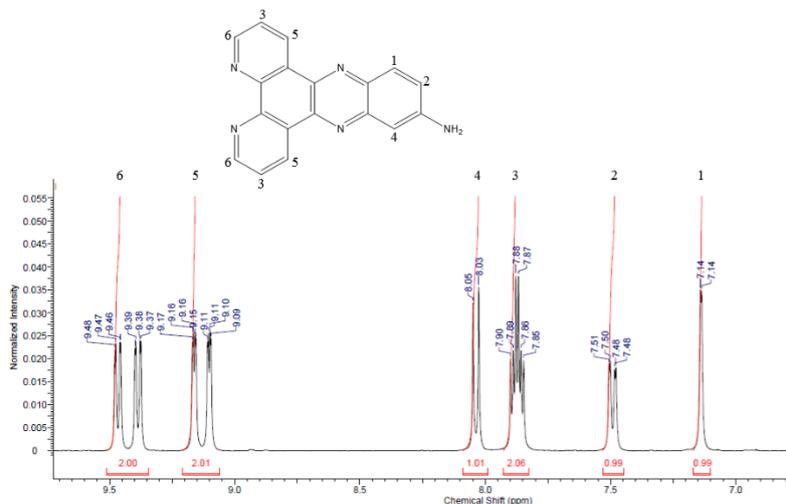
dpp-NH<sub>2</sub>

Abbildung A.24: NMR-Spektrum der Verbindung 11-Aminodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin und Zuordnung der Protonen zur Struktur.

Tabelle A.5: Signale der Verbindung 11-Aminodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin im NMR-Spektrum und Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturvergleich: Chemische Verschiebung [ppm] <sup>[148]</sup>
9,43	9,59, 9,50
9,13	9,25, 9,19
8,04	8,14, 8,01
7,88	7,93
7,49	7,59
7,14	7,24

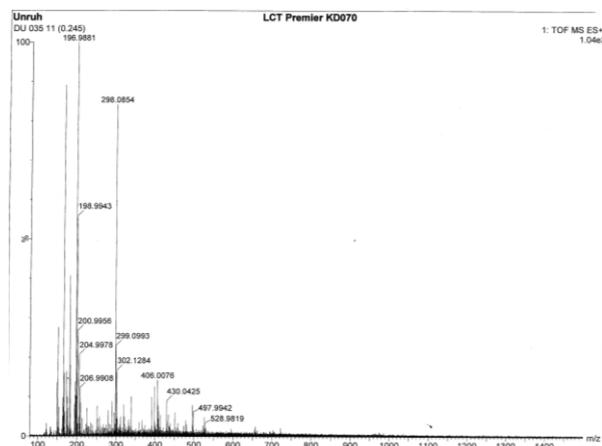


Abbildung A.25: ESI-Massenspektrum (links) der Verbindung 11-Aminodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin.

### [Fe(dpp-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]

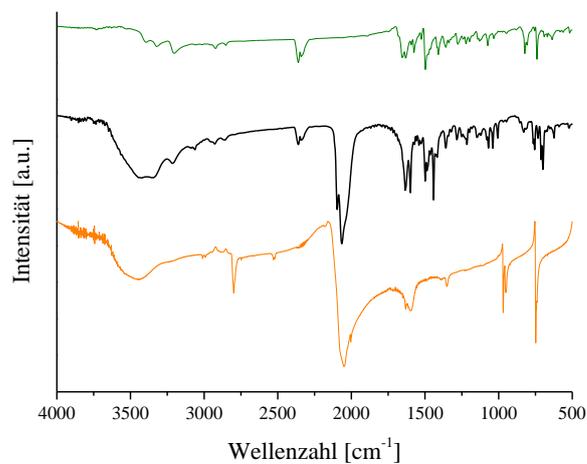


Abbildung A.26: Vergleich der IR-Spektren von dpp-NH<sub>2</sub>, [Fe(dpp-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3Py. und KSCN bei Raumtemperatur.

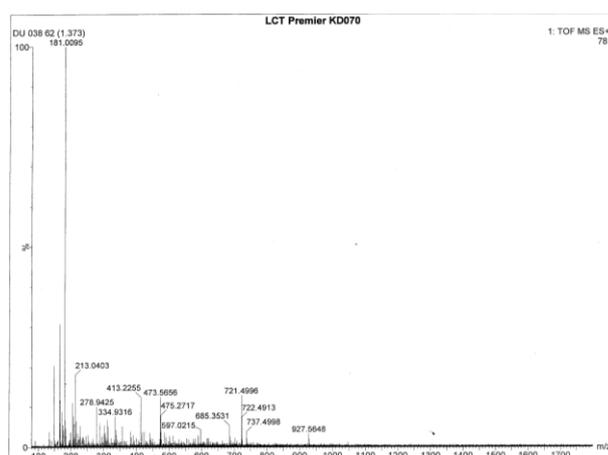


Abbildung A.27: ESI-Massenspektrum (links) der Verbindung [Fe(dpp-NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3Py.

OCI Spektroskopie  
Elementaranalyse CHN  
Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
20	DUP05(AC)	2.4090	N: 15.76 C: 50.17 H: 3.242	12803 28975 5862	0.9847 0.9992 1.0146
21	DUP05(AC)	2.4890	N: 15.78 C: 49.89 H: 3.218	13255 29769 5991	0.9847 0.9992 1.0146

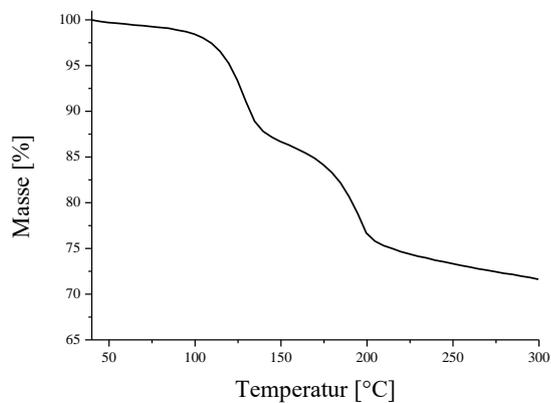


Abbildung A.28: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse der Verbindung [Fe(dpp NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3Py.

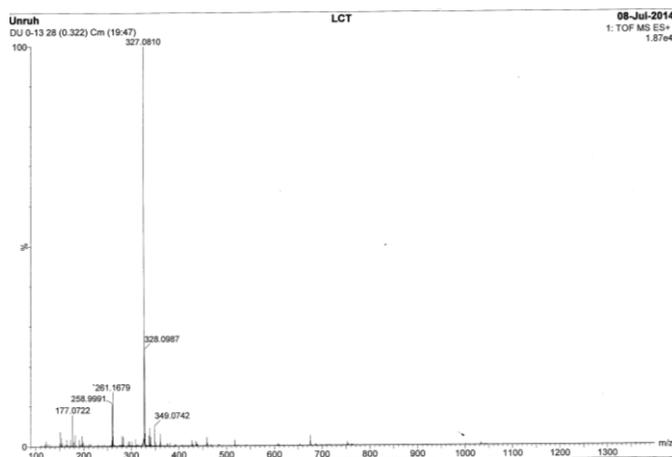
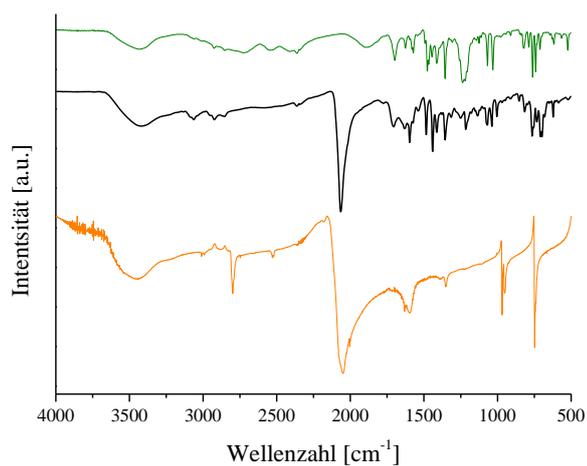
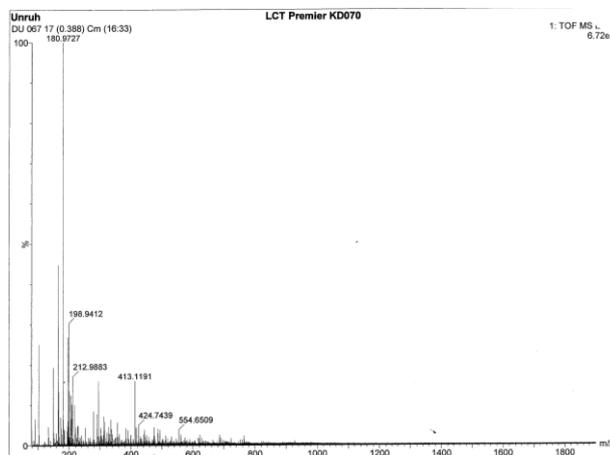
**dpp-COOH**

Abbildung A.29: ESI-Massenspektrum der Verbindung 11-Carboxydidpyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin.

**[Fe(dpp-COOH)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]**Abbildung A.30: Vergleich der IR-Spektren von dpp-COOH (grün), [Fe(dpp-COOH)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 7Py (schwarz) und KSCN (orange) bei Raumtemperatur.Abbildung A.31: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Fe(dpp-COOH)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] $\cdot$ 7Py

OCI Spektroskopie  
 Elementaranalyse CHN  
 Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
22	DUPO6(AC)	2.6980	N: 15.96	14544	0.9847
			C: 55.58	35952	0.9992
			H: 3.542	6992	1.0146
23	DUPO6(AC)	2.8430	N: 15.96	15329	0.9847
			C: 55.61	37903	0.9992
			H: 3.621	7475	1.0146

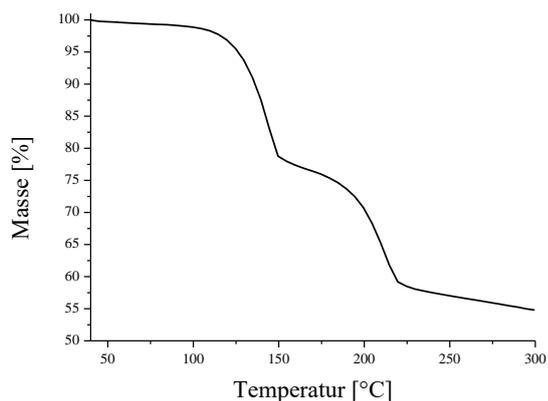


Abbildung A.32: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp-COOH})_2(\text{NCS})_2] \cdot 7\text{Py}$ .

### dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

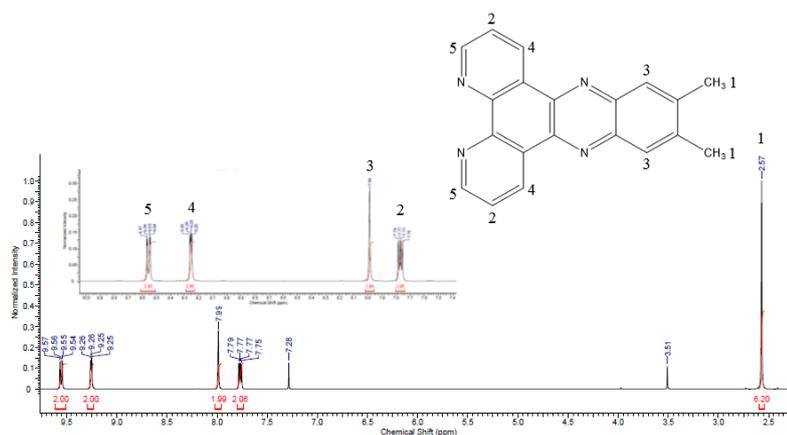


Abbildung A.33: NMR-Spektrum der Verbindung 11,12-Dimethyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin.

Tabelle A.6: Signale der Verbindung 11,12-Dimethyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin im NMR-Spektrum und Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturvergleich: Chemische Verschiebung [ppm] <sup>[149]</sup>
9,55	9,52
9,26	9,21
7,99	7,95
7,79	7,73
2,57	2,46

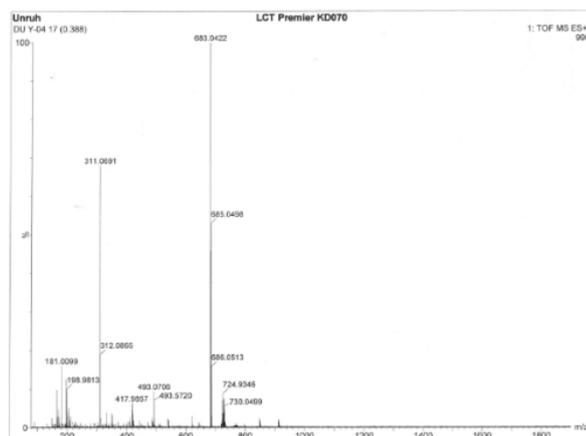


Abbildung A.34: ESI-Massenspektrum der Verbindung 11,12-Dimethyldipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenanzin.

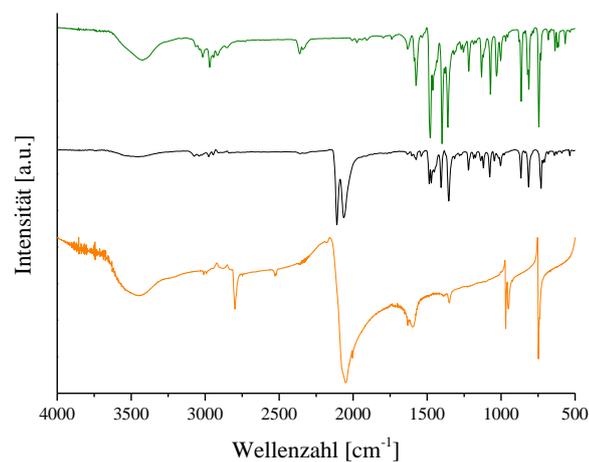


Abbildung A.35: Vergleich der IR-Spektren von dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (grün), [Fe(dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] (schwarz) und KSCN (orange) bei Raumtemperatur.

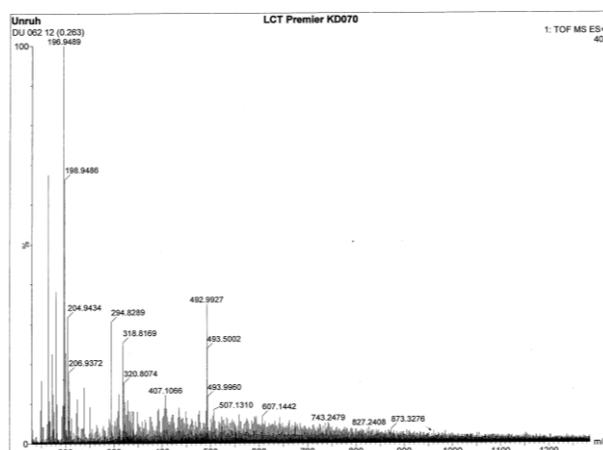


Abbildung A.36: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Fe(dpp-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>].

OCI Spektroskopie  
Elementaranalyse CHN  
Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
24	DUP07(AC)	2.3250	N: 16.95	13299	0.9847
			C: 63.36	35317	0.9992
			H: 3.181	5596	1.0146
25	DUP07(AC)	2.2910	N: 16.82	12995	0.9847
			C: 63.40	34826	0.9992
			H: 3.113	5426	1.0146

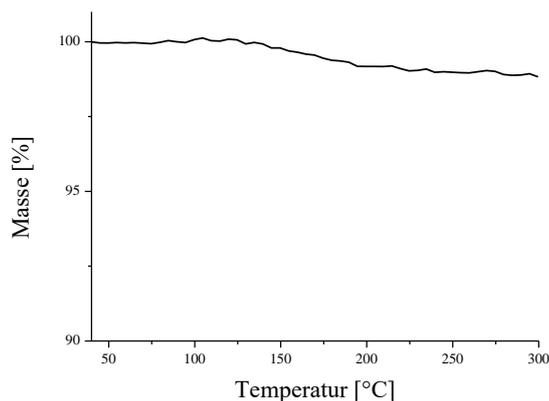


Abbildung A.37: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyser (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{CH}_3)_2)_2(\text{NCS})_2]$ .

### dpp-Cl<sub>2</sub>

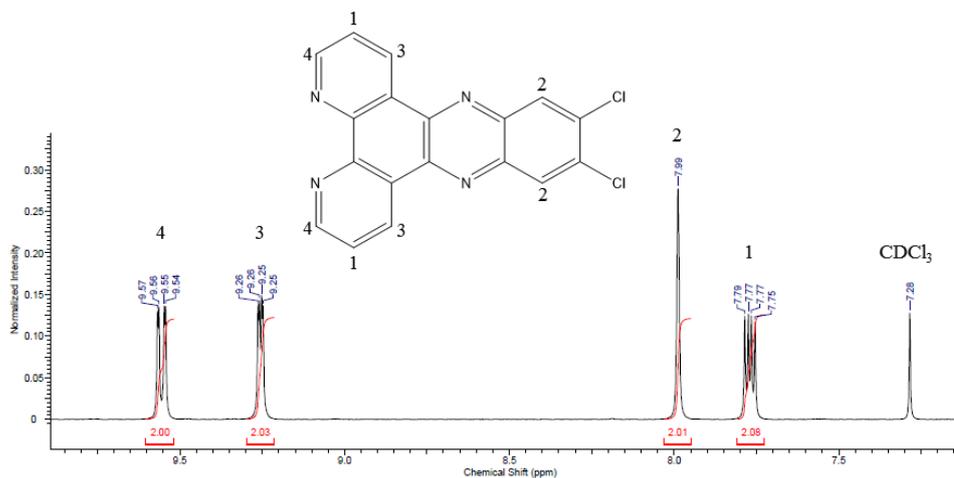


Abbildung A.38: NMR-Spektrum der Verbindung 11,12-Chlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazine.

Tabelle A.7: Signale der Verbindung 11,12-Chlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazin im NMR-Spektrum und Vergleich mit Daten aus der Literatur.

Chemische Verschiebung [ppm]	Literaturvergleich: Chemische Verschiebung [ppm] <sup>[149]</sup>
9,48	9,52
9,30	9,28
8,42	8,45
7,81	7,78

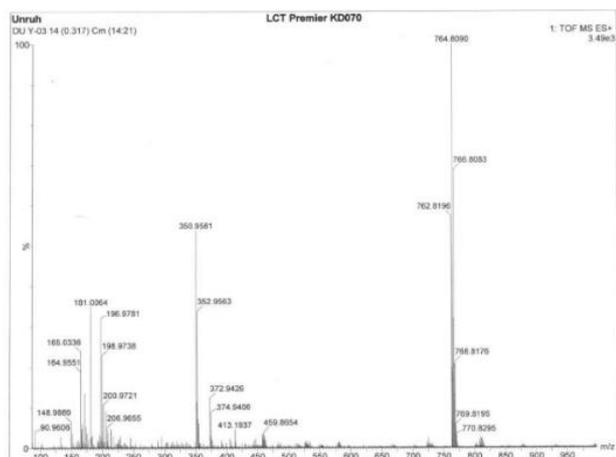


Abbildung A.39: ESI-Massenspektrum der Verbindung 11,12-Chlorodipyrido[2,3-a:2',3'-c]phenazine.

### [Fe(dpp-(Cl)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>)]

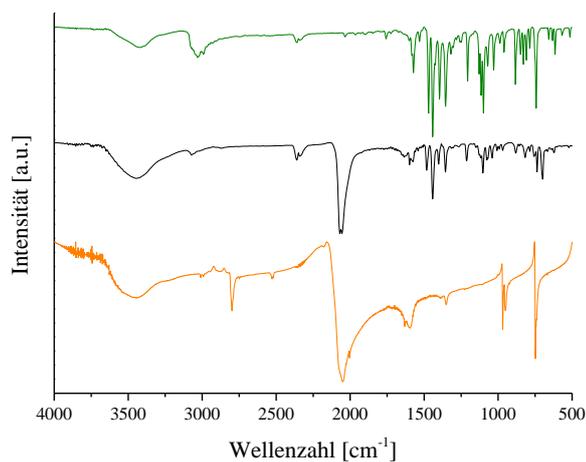


Abbildung A.40: Vergleich der IR-Spektren von dpp-Cl<sub>2</sub> (grün), [Fe(dpp-(Cl)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3Py (schwarz) und KSCN (orange) bei Raumtemperatur.

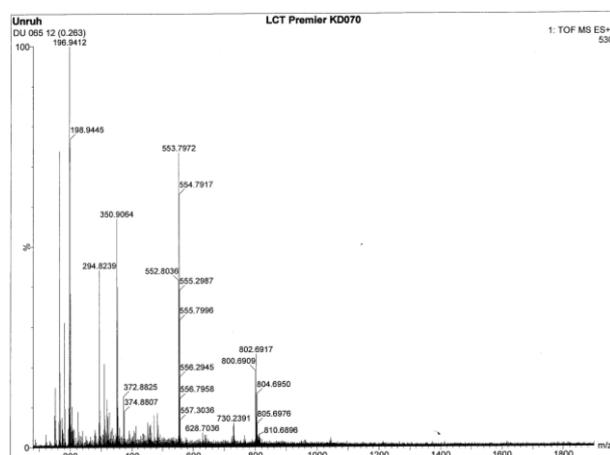


Abbildung A.41: ESI-Massenspektrum der Verbindung [Fe(dpp-(Cl)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>·3Py.

OCI Spektroskopie  
 Elementaranalyse CHN  
 Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
28	DUP09(AC)	2.9880	N: 15.86	16019	0.9847
			C: 53.04	37995	0.9992
			H: 2.502	5647	1.0146
29	DUP09(AC)	2.9290	N: 15.76	15597	0.9847
			C: 52.99	37208	0.9992
			H: 2.475	5502	1.0146

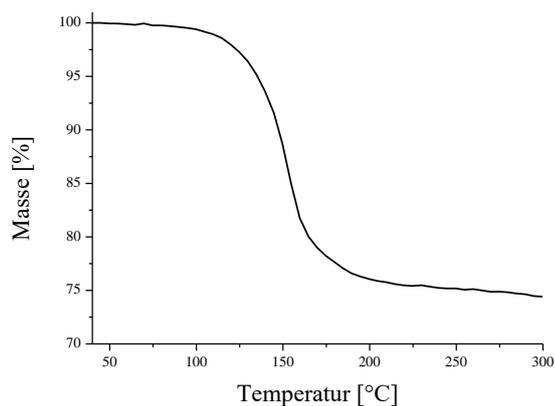


Abbildung A.42: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse (links) und Thermogravimetrie (rechts) der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{dpp}-(\text{Cl})_2)_2(\text{NCS})_2] \cdot 3\text{Py}$ .

OCI Spektroskopie  
 Elementaranalyse CHN  
 Operator: Christine Bartetzko

Nr.	Name	Gew. [mg]	Gehalt [%]	Peak-Flä.	Tages-Faktor
34	DU011/ACI	2.5760	N: 15.43	13282	0.9939
			C: 58.42	35875	1.0048
			H: 2.849	5667	0.9921
35	DU011/ACI	2.4790	N: 15.40	12752	0.9939
			C: 58.34	34479	1.0048
			H: 2.837	5466	0.9921

Abbildung A.43: Ergebnisse der HCN-Elementaranalyse der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$ .

### 6.5.2 Ergänzende Informationen zu Abschnitt 4

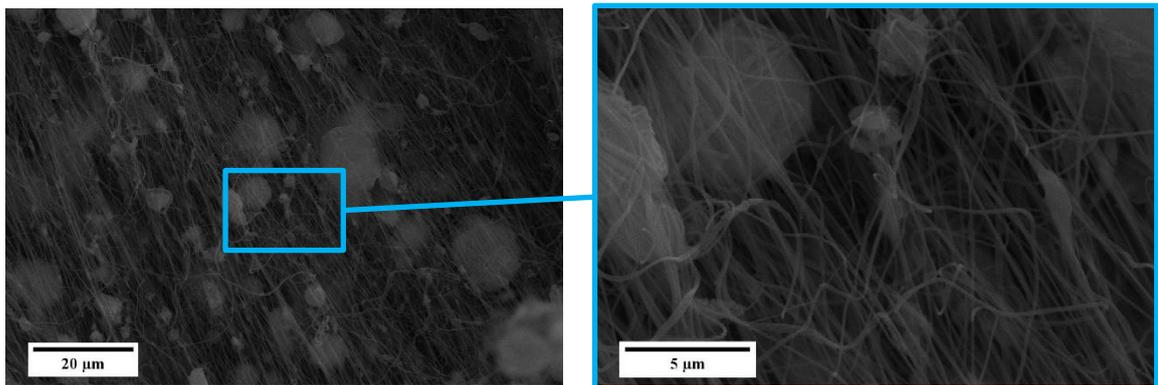


Abbildung A.44: REM-Aufnahmen einer Fasermatte des Systems phenFPAN0.5 o in 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.

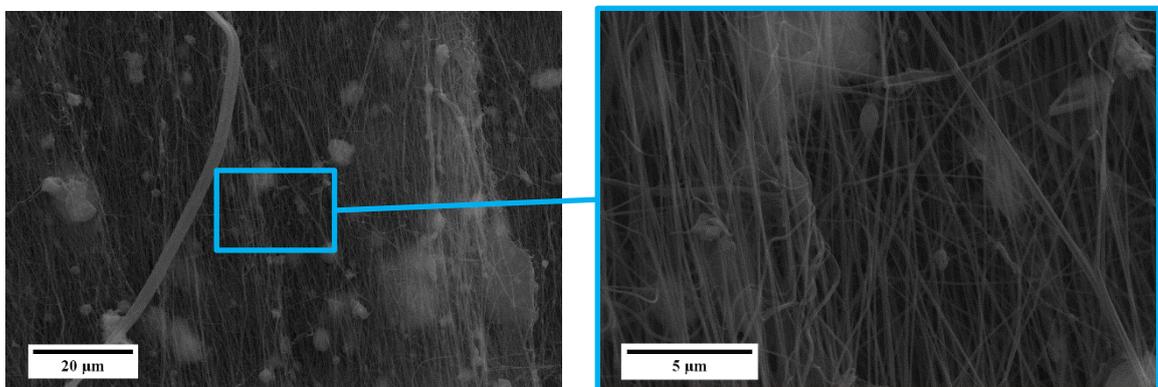


Abbildung A.45: REM-Bilder einer Fasermatte des Systems phenFPAN0.75 in 1000-facher Vergrößerung (links). Der in 5000-facher Vergrößerung dargestellte blau umrahmte Ausschnitt ist ebenfalls dargestellt (rechts).

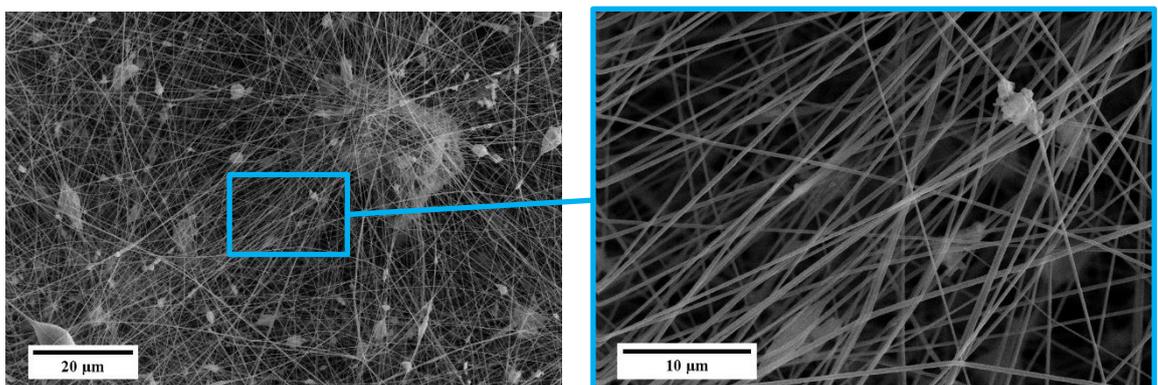


Abbildung A.46: REM-Bilder des Systems phenFPAN1 o in 1000-facher (links) und 5000-facher (rechts) Vergrößerung.

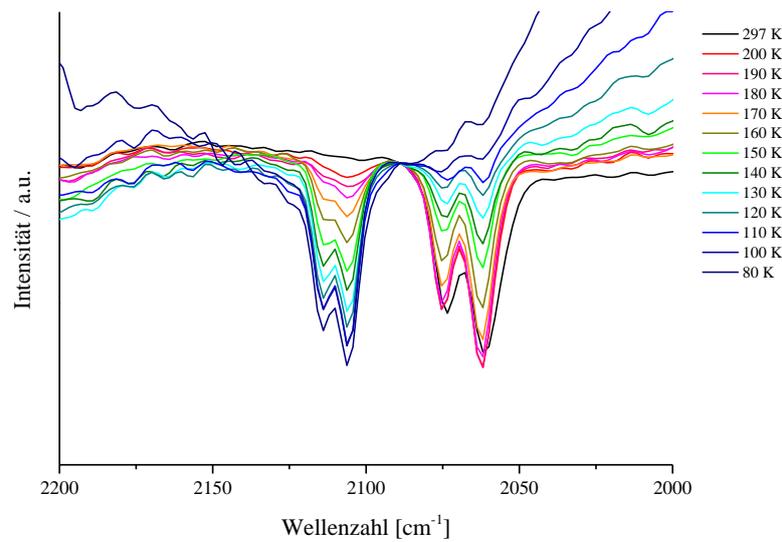


Abbildung A.47: IR-Spektren des Fasersystems phenFPAN0,05, das nach dem orientierten Spinnen auf einen Kollektor bei 150 °C entlang der Faserausrichtung gestreckt wurde, in Abhängigkeit der Temperatur. Die Spektren wurden aufgrund der Verschiebung der Grundlinie zur besseren Veranschaulichung auf einen Punkt bei einer Wellenzahl von 2088  $\text{cm}^{-1}$  normiert.

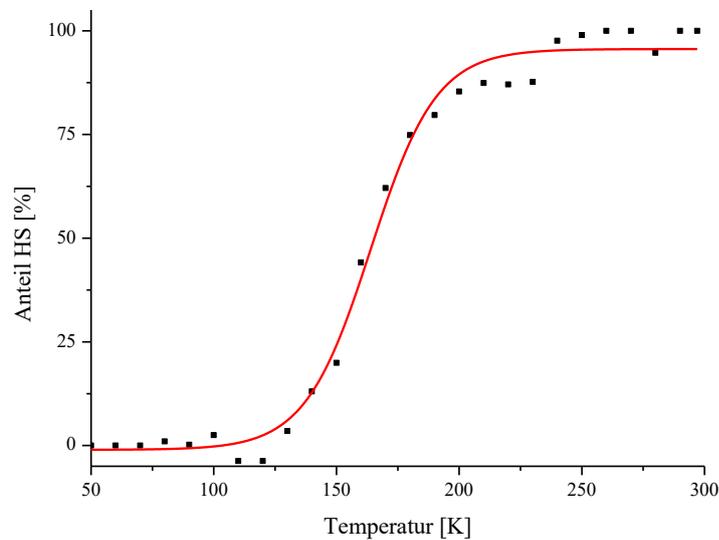


Abbildung A.48: Prozentualer High-Spin-Anteil des Fasersystems phenFPAN0,05, das nach dem orientierten Spinnen bei 150 °C entlang der Faserausrichtung gestreckt wurde, in Abhängigkeit der Temperatur. Die Messdaten wurden mit einer Boltzmann-Verteilung angefitzt und die Spinübergangstemperatur  $T_{1/2} = 156$  K berechnet.

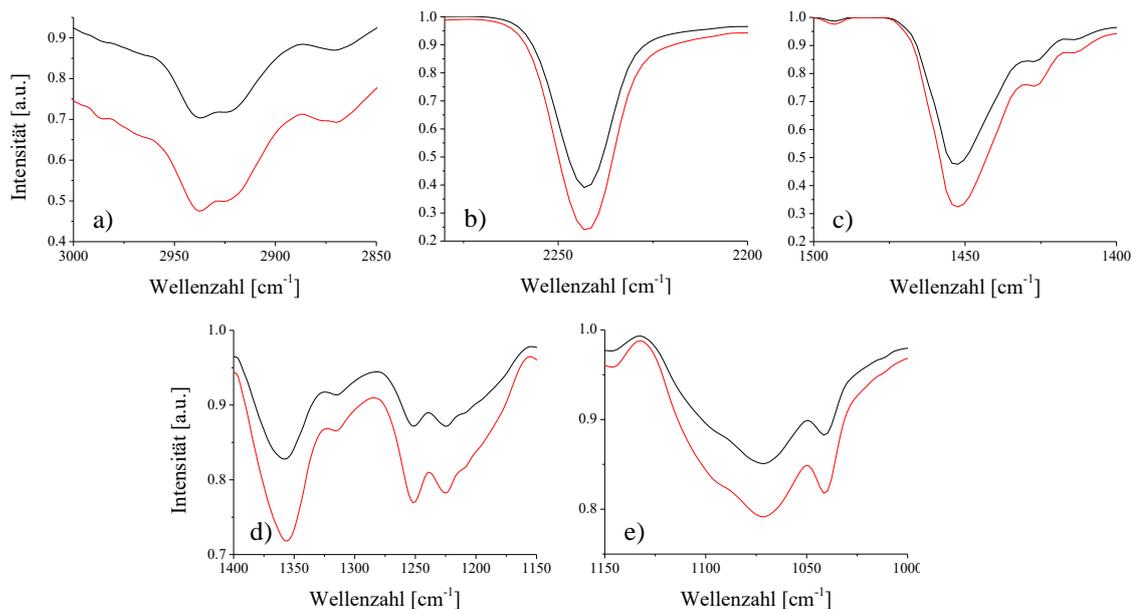


Abbildung A.49: Darstellung der charakteristischen Banden des Polymers in mit polarisierter Strahlung gemessenen IR-Spektren des nicht gestreckten Faserkompositystems. Die schwarzen Spektren sind mit senkrecht polarisierter Strahlung, also mit einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $90^\circ$ , im Vergleich zur Ausrichtung der orientiert gesponnenen Fasern gemessen. Die Messung der roten Spektren erfolgte bei einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $0^\circ$ , also parallel, zur Faserausrichtung. Die dargestellten Schwingungen können verschiedenen CH-; CC- (a,c,d,e) und CN-Schwingungen (b) zugeordnet werden.

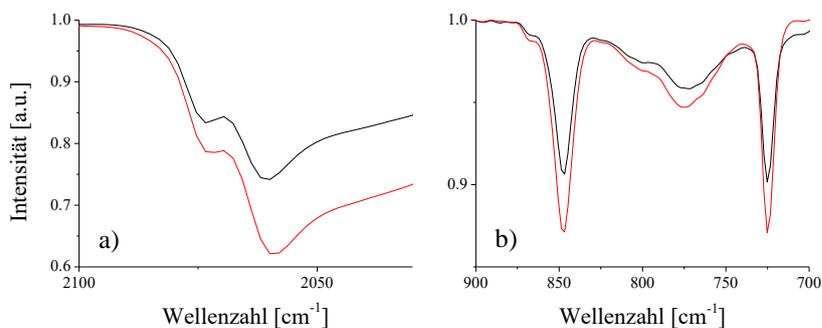


Abbildung A.50: Darstellung der charakteristische Banden der Verbindung  $[\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2]$  integriert in nicht gestreckten PAN-Fasern in Abhängigkeit der Polarisationsrichtung der IR-Strahlung. Die roten Spektren wurden mit einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $0^\circ$ , also parallel, zur Ausrichtung der orientiert gesponnenen Fasern gemessen. Die Messung der in schwarz dargestellten Spektren erfolgte mit einem Polarisationswinkel des elektrischen Feldvektors von  $90^\circ$ , also senkrecht, zur Faserrichtung. Die dargestellten Schwingungsbanden sind charakteristisch für die CN-Streckschwingung der Thiocyanat-Liganden (a) und für Ringschwingungen der 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

## 6.6 Publikationsliste und Tagungsbeiträge

### Publikationen (peer-reviewed)

“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\*, Proceedings of the 32nd International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2013) held in Opatija, Croatia, 1-6 September 2013, 226, **2014**, 237-241.

“Electrospun complexes - functionalised nanofibers” T. Meyer, M. Wolf, B. Dreyer, **D. Unruh**, C. Krüger, M. Menze, R. Sindelar, G. Klingelhöfer, F. Renz\*, Hyperfine Interactions, **2016**, 237, 89.

“NH<sub>2</sub>-MIL-125 as membrane for carbon dioxide sequestration: Thin supported MOF layers contra Mixed-Matrix-Membranes” S. Friebe, A. Mundstock, **D. Unruh**, J. Caro\*, Journal of Membrane Science, **2016**, 516, 185-193.

“Spin State Switching of Metal Complexes Switched by Visible Light or Hard X-Rays” **D. Unruh**, P. Homenya, M. Kumar, R. Sindelar, Y. Garcia, F. Renz\*, Dalton Transactions, **2016**, 45, 14008-14018.

“Mixture of PLA-PEG and Biotinylated Albumin enables Immobilization of Avidins on Electrospun Fibers” M. Kumar, R. Rahikainen, **D. Unruh**, V.P. Hytönen, C. Delbrück, R. Sindelar, F. Renz\*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, **2016**, 105(2), 356-362.

### Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen und Symposien

“Hard-X-ray-Induced Thermal Hysteresis (HAXITH) in a Molecular Switchable Solid”, **D. Unruh**, M. Wolff, S. Huotari, Z. Nemeth, G. Vankó and F. Renz, ZFM Summer-School, Goslar, Germany, August (**2013**).

“Integration of Spin Crossover Compound [Fe(phen)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>] into Electrospun Polymer Fibers”, **D. Unruh**, P. Homenya, B. Dreyer, F. Dencker, D. Müller, R. Sindelar, F. Renz, LNQE Nanoday, Hannover, Germany, 01.10. (**2014**).

“Addressing of Molecular Switches in Nanoscopic Fibers”, **D. Unruh**, M. Kumar, L. Heyer, T. Meyer, B. Dreyer, R. Sindelar, F. Renz, Novel materials and superconductors, BSFZ Obertauern, Austria, 08.02.-14.02. (**2015**).

“Adjustments of Spin Crossover Systems with large Hysteresis” **D. Unruh**, M. Kumar, M. Jahns, S. Klimke, A. Preiss, R. Sindelar, F. Renz, The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME), 13.09. - 18.09. (**2015**).

“Modifications of the Spin Crossover System [Fe(dpp)<sub>2</sub>(NCS)<sub>2</sub>·Py for Chemical Bonding on Polymer Fibers”, **D. Unruh**, V.N. Dang, B. Dreyer, T. Meyer, A. Preiss, R. Sindelar, F. Renz, LNQE Nanoday, Hannover, Germany, 01.10. (2015).

“Optical Switching and Addressing of Molecular Switches in Nanoscopic Fibers”, **D. Unruh**, M. Kumar, L. Heyer, T. Meyer, B. Dreyer, R. Sindelar, F. Renz, Pacificchem Honolulu, USA, 16.12. (2015).

“Molecular Switches for Stimuli-Responsive Drug Release” F. Renz, D. Unruh, M. Kumar, R. Lehmann, D. Wengerowsky, R. Saadat, R. Sindelar, and G. Klingelhöfer, 32. Workshop on "Novel materials and superconductivity", TU-Wien, 12.2.-18.2. (2017).

## 6.7 Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Daniel Unruh
Geburtsdatum	07.06.1989
Geburtsort	Dinslaken
Nationalität	deutsch

### Ausbildung

11/2013 – 02/2017	Promotion, Leibniz Universität Hannover
10/2011 - 11/2013	Master of Science im Studiengang Material- und Nanochemie, Leibniz Universität Hannover
10/2008 - 09/2011	Bachelor of Science im Studiengang Chemie, Leibniz Universität Hannover
06/2008	Abitur, Gymnasium Adolfinum, Bückeburg