

Untersuchungen an Eisen- und Lanthanoidhaltigen Koordinati-
onsclustern mit Triazol- sowie Semiquinonato-Liganden

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Thomas Kriese

aus

Hamburg

KIT-Dekan: Prof. Dr. W. Klopper

Referentin: Prof. Dr. A. K. Powell

Korreferentin: PD Dr. K. Fink

Tag der mündlichen Prüfung: 12. 02. 2016

„Wäre dies nicht der Augenblick für eine farbige Metapher?“

Captain Spock
Star Trek IV
Zurück in die Gegenwart

Anmerkung

In den Abbildungen sind die jeweiligen Atome farblich wie folgt dargestellt:

Kohlenstoff-Atome: schwarz, Wasserstoff-Atome: hellgrau, Sauerstoff-Atome: rot, Stickstoff-Atome: blau, Chlor-Atome: grün, Eisen-Atome: dunkelgrün, Dysprosium-Atome: hell lila, Holmium- und Erbium-Atome: pink, Europium-Atome: grün

Als Längeneinheit wird Angström bevorzugt: $1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom 01. März 2011 bis 01. März 2016 unter Anleitung von Prof. Dr. Annie K. Powell am Institut für Anorganische Chemie, Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) angefertigt.

Abkürzungen

B:	Magnetische Flussdichte, Kraftflussdichte
H:	Magnetfeldstärke
μ_0 :	Permeabilität des Vakuums
M:	Magnetisierung
χ :	Suszeptibilität
T:	Temperatur
Θ :	Curie-Temperatur
C:	Curie-Konstante
S:	Spinmultiplizität, Spingrundzustand
m_s :	Spinquantenzahl
l:	Bahndrehimpulsquantenzahl
m_l :	magnetische Bahndrehimpulsquantenzahl
J:	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
L:	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl
E_n :	Energieniveau
g:	gyromagnetisches Verhältnis
μ_B :	Bohr'sches Magneton
N:	Avogadrozahl
k_B :	Boltzmann-Konstante
U_{eff} :	Energiebarriere [K]
ΔE :	Energiebarriere [J]
$\bar{\nu}$:	Wellenzahl [cm^{-1}]
h:	Planck'sches Wirkungsquantum
c:	Lichtgeschwindigkeit
D :	Nullfeldaufspaltung
τ :	Relaxationszeit [s]
ν :	Frequenz [Hz]
Tz:	Triazolot
Btz:	Benzotriazolot
Ntz:	Naphthotriazolot
Phetz:	Phenanthrotriazolot
Phedo:	Phenanthrendion
Phesq:	Phenanthrensemiquinonato
Py:	Pyridin
HBpz ₃	Hydrotris(pyrazolyl)borat
Dtbsq	3,5-Di-tert.-butylsemiquinonato

1	Kurzzusammenfassung	1
2	Einleitung.....	2
2.1	Magnetismus	2
2.2	Van-Vleck-Paramagnetismus	7
2.3	Single Molecule Magnets (SMM).....	10
3	Aufgabenstellung.....	16
4	Liganden und Komplexe.....	18
4.1	1H-Benzotriazol	18
4.2	9,10-Phenanthrendion	19
4.3	Übergangsmetallkomplexe mit Phenanthrendion- und Phenanthrensemiquinonato-Liganden	24
4.4	Gadolinium-Semiquinonato-Komplex ^{[76][77]}	29
5	Fe ₁₄ - und Fe ₉ -Koordinationscluster	33
5.1	(HNET ₃)[Fe ₁₄ Btz ₇ (μ ₃ -O) ₆ (μ ₄ -O) ₃ (OH) ₂ (μ ₂ -OMe) ₉ Cl ₉ (MeOH) ₂ ·8MeOH	33
5.2	[Fe ₁₄ Btz ₆ (μ ₄ -O) ₆ (μ ₂ -OMe) ₁₈ Cl ₆]·2MeOH	37
5.3	[Fe ₄ ^{III} Fe ₅ ^{II} Btz ₁₀ (μ ₃ -O) ₂ Cl ₆ (MeOH) ₁₂]Cl ₂ ·12MeOH.....	38
5.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Eisen-Benzotriazol-Komplexe ...	42
6	Ln ₁₂ -Koordinationscluster mit Benzotriazol-Liganden.....	43
6.1	[Dy ₁₂ Btz ₈ (μ ₃ -OH) ₁₆ (μ ₄ -OH)(H ₂ O) ₂₀ (MeOH) ₄]Cl ₁₁ ·8MeOH·10,6H ₂ O	43
6.2	(Et ₃ NH) ₆ [Ln(NO ₃) ₂ (MeOH) ₂ (OH ₂) ₂][Ln ₁₂ Btz ₈ (μ ₄ -OH)(μ ₃ -OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₆](NO ₃) ₂ 47	
6.2.1	Magnetische Messungen von [Dy ₁₂ Btz ₈ (μ ₄ -OH)(μ ₃ -OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₆] ⁵⁻ (7)	49
6.3	(HNET ₃)[Dy ₁₂ Btz ₈ (μ ₃ -OH) ₁₆ (Piv) ₄ (NO ₃) ₁₀ (H ₂ O) ₂ (MeOH) ₂]·H ₂ O·13MeOH und Dy ₂₆ -Koordinationscluster	51
6.4	(Et ₃ NH) ₈ (NO ₃) ₅ [Ho ₁₂ Btz ₈ (μ ₃ -OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₆][Ho ₁₂ Btz ₈ (μ ₄ -OH)(μ ₃ - OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₀ (H ₂ O) ₁₁]·5HBtz·7H ₂ O·9MeOH	55
6.5	[Dy ₁₂ Tz ₈ (μ ₄ -OH) _{0,14} (μ ₃ -OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₀ (H ₂ O) _{14,2}](NO ₃) _{2,86} ·14H ₂ O	57
6.6	(HNET ₃) ₃ [Dy ₁₂ Ntz ₈ (μ ₄ -OH)(μ ₃ -OH) ₁₆ (NO ₃) ₁₄ (MeOH) ₄]·34MeOH.....	59
6.7	Zusammenfassung der Ln ₁₂ -Koordinationscluster.....	61
7	Zweikernige Lanthanoid-Komplexe mit Phenanthrensemiquinonato-Liganden .	65
7.1	[Ln ₂ L ₄ (NO ₃) ₂ (LM) ₂]-Komplexe.....	65
7.1.1	UV/Vis-Messungen der [Ln ₂ L ₄ (NO ₃) ₂ (LM) ₂]-Komplexe	73
7.1.2	Magnetismus der [Ln ₂ L ₄ (NO ₃) ₂ (MeOH) ₂]-Komplexe	81
7.2	[Ln ₂ L ₆ (MeOH) ₂]-Komplexe.....	92
7.2.1	UV/Vis-Messung von [Ln ₂ L ₆ (LM) ₂]	95
7.2.2	Magnetische Messungen von [Ln ₂ L ₆ (MeOH) ₂].....	96
7.3	[Er ₂ L ₄ Cl ₂ (MeOH) ₂]-Komplexe	102
7.3.1	UV/Vis-Messungen [Er ₂ L ₄ Cl ₂ (MeOH) ₂]	105
7.3.2	Magnetische Messungen von [Er ₂ L ₄ Cl ₂ (MeOH) ₂]	106
7.4	Nebenprodukt: organisches Dimer Diphenanthro-1,4-dioxin	110
7.5	Zusammenfassung der zweikernigen Lanthanoidkomplexe	116
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	118
8.1	Zusammenfassung der Ergebnisse der Eisen-Benzotriazol-Komplexe ..	118
8.2	Zusammenfassung der Ln ₁₂ -Koordinationscluster.....	119
8.3	Zusammenfassung der zweikernigen Lanthanoidkomplexe	121
9	Experimenteller Teil.....	125
9.1	Synthesen	125
9.1.1	Ligandsynthesen.....	125
9.1.2	Fe ₁₄ -Cluster	126
9.1.3	Fe ₉ -Cluster.....	127
9.1.4	[Ln ₁₂ Btz ₈ (μ ₃ -OH) ₁₆]-Cluster	127

9.1.5	[Ln ₂ R ₄ (NO ₃) ₂ (MeOH) ₂]-Komplexe	129
9.1.6	[Ln ₂ R ₄ (NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₂]-Isomer.....	132
9.1.7	[Ln ₂ R ₆ (MeOH) ₂]-Komplexe	133
9.1.8	[Er ₂ L ₄ Cl ₂ (MeOH) ₂] (31).....	134
9.1.9	9,10-Phenanthro-1,4-Dioxin (32).....	135
9.2	Charakterisierungen	136
9.2.1	Röntgenkristallographie	136
9.2.2	Pulverdiffraktometrie	136
9.2.3	SQUID-Messungen.....	136
9.2.4	FT-IR-Spektroskopie.....	137
9.2.5	UV/Vis-Spektroskopie	137
9.2.6	Elementaranalyse	137
9.2.7	Massenspektroskopie	137
9.2.8	NMR-Spektroskopie.....	137
10	Anhang.....	138
10.1	Kristallstrukturdaten	138
10.2	Bindungslängen in den Molekülstrukturen.....	155
10.3	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	167
10.3.1	Verzeichnis der Eisen-Koordinationscluster.....	167
10.3.2	Verzeichnis der Ln ₁₂ -Koordinationscluster	167
10.3.3	Zweikernige Lanthanoidkomplexe.....	167
10.4	Abbildungsverzeichnis.....	169
10.5	Tabellenverzeichnis	174
10.6	Literaturverzeichnis	175
10.7	Danksagung	180

1 Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation beginnt mit einer kurzen Rekapitulation des Magnetismus und seiner Grundlagen sowie einer Erläuterung, was Einzelmolekülmagneten sind, und zwar anhand des Mn_{12} -Actat-Komplexes, und schließt damit, wie diese charakterisiert werden. In Kapitel 2 wird auf die verwendeten Liganden eingegangen; dies sind hauptsächlich 1H-Benzotriazol und 9,10-Phenanthrensemiquinonato-Liganden. Danach folgen in Kapitel 4 einige wenige Beispiele zu 3d- und 4f-Komplexen mit den vorgestellten Liganden.

In Kapitel 5 wird zunächst auf die Ergebnisse der im Zuge der vorliegenden Dissertation durchgeführten Eisenchemie eingegangen. Dabei wird der Koordinationscluster $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]\text{Cl}_2$ vorgestellt. Dieser wurde mit Eisen(II)chlorid tetrahydrat synthetisiert. In Kapitel 6 folgt die Chemie der Lanthanoide mit 1H-Benzotriazol. Hier konnten $[\text{Ln}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}]$ -Koordinationscluster mit den Lanthanoiden Dysprosium und Holmium synthetisiert werden. Die Besonderheit dieser Koordinationscluster ist, dass sie sehr verschiedene Clusterladungen von 11+ bis 5- aufweisen. In Kapitel 7 werden zweikernige Lanthanoidkomplexe mit den allgemeinen Formeln $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{LM})_2]$, $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ und $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ mit 9,10-Phenanthrensemiquinonato-Liganden vorgestellt. 9,10-Phenanthrensemiquinon ist ein Radikal und damit paramagnetisch. Das besondere an diesen zweikernigen Komplexen ist, dass die Dysprosium- und Erbium-Komplexe Einzelmolekülmagneten sind. Diese wurden mit dem arbeitskreiseigenen SQUID gemessen. Des Weiteren wurde mit diesen zweikernigen Lanthanoidkomplexen UV/Vis-Spektroskopie betrieben, da die Lösungen und Kristalle dieser Komplexe dunkelgrün sind.

2 Einleitung

2.1 Magnetismus

Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind molekulare magnetische Materialien^[1], welche in der Zukunft eine große Rolle in molekulare Spintronik^{[2][3][4][5][6]}, Quantum Computern^[7] und im Besonderen für hochdichte Datenspeichereinheiten^[8] spielen werden. Im Fokus steht dabei aufgrund ihrer gerade beschriebenen interessanten Eigenschaften die Gruppe der Einzelmolekülmagneten. Die ersten Einzelmolekülmagneten (**single molecule magnets**, SMM) wurden Anfang der 1990er Jahre von Sessoli et al.^[9] und Gatteschi et al.^[10] entdeckt. Der erste Einzelmolekülmagnet wurde 1980 synthetisiert und untersucht, es handelt sich um einen Mn₁₂-Acetat-Koordinationscluster.^[11]

Bevor im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit näher auf Einzelmolekülmagneten eingegangen wird, erfolgt eine generelle Charakterisierung verschiedener magnetischer Eigenschaften. Dies geschieht um grundlegende Prinzipien, die für diese Arbeit wichtig sind, nochmals kurz zu erläutern.

Die magnetischen Eigenschaften beruhen auf ungepaarten Elektronenspins (Paramagnetismus) und gepaarten Elektronenspins (Diamagnetismus) in den Verbindungen. Ferner gibt es noch kooperative magnetische Eigenschaften (*Ferromagnetismus*, *Ferrimagnetismus* und *Antiferromagnetismus*) einer Verbindung. Dabei findet eine Kopplung zwischen den einzelnen Komplexen im Festkörper statt. Im Folgenden werden die fünf Formen des Magnetismus näher spezifiziert. In Abbildung 1 sind die Moleküleigenschaft *Paramagnetismus* und die kooperativen Eigenschaften *Ferromagnetismus*, *Antiferromagnetismus* und *Ferrimagnetismus* dargestellt.

Der *Diamagnetismus* zeichnet sich dadurch aus, dass nur gepaarte Elektronenspins existieren und damit der resultierende Gesamtelektronenspin gleich Null ist. Wird ein diamagnetischer Stoff in ein äußeres Magnetfeld gebracht, so bildet sich in ihm ein entgegengesetztes Magnetfeld aus und diese wird dadurch vom äußeren Magnetfeld abgestoßen.

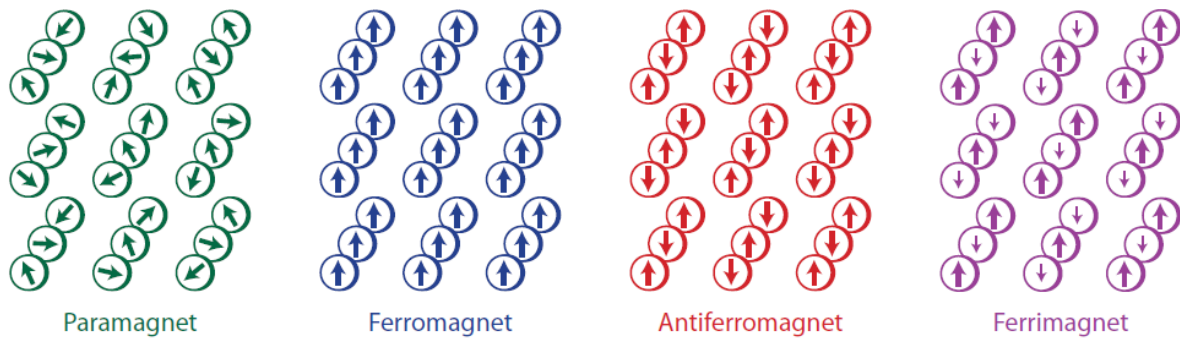


Abbildung 1: Graphische Darstellung der verschiedenen Spinanordnungen.^[12]

Der *Diamagnetismus* zeichnet sich dadurch aus, dass nur gepaarte Elektronenspins existieren und damit der resultierende Gesamtelektronenspin gleich Null ist. Wird ein diamagnetischer Stoff in ein äußeres Magnetfeld gebracht, so bildet sich in ihm ein entgegengesetztes Magnetfeld aus und diese wird dadurch vom äußeren Magnetfeld abgestoßen.

Die paramagnetische Materie, wie zum Beispiel einige d- und f-Elemente besitzen unvollständig gefüllte Unterschalen mit einem oder mehreren ungepaarten Elektronenspins. Daraus resultiert ein Gesamtelektronenspin der ungleich Null ist. Des Weiteren haben auch organische Moleküle wie Radikale ungepaarte Elektronenspins durch ihr einzelnes Elektron. Die Elektronenspins richten sich parallel zu einem angelegten äußeren Magnetfeld aus. Dabei wird der Stoff in das äußere Magnetfeld hineingezogen. Wenn kein Magnetfeld angelegt wird sind die Elektronenspins nicht ausgerichtet und statistisch verteilt. Paramagnetismus gibt es in zwei verschiedenen Formen: Paramagnetismus von Leitungselektronen (Pauli-Paramagnetismus) der bei d- und f-Elementen auftreten kann oder **Temperaturunabhängiger Paramagnetismus** (TUP, Van-Vleck-Paramagnetismus). Auf den Van-Vleck-Paramagnetismus wird weiter unten noch mal detaillierter eingegangen.

Bei den kooperativen Formen des Magnetismus sind die Spins miteinander gekoppelt, wodurch *Ferromagnetismus*, *Antiferromagnetismus* und *Ferrimagnetismus* entstehen (Abbildung 1). Ferromagnetische Materialien können ein eigenes Magnetfeld erzeugen, wenn – ausgelöst durch das Anlegen eines externen Magnetfeldes – die Elektronenspins aller Weiss'schen Bezirke (mikroskopisch kleine Domänen) in einem Festkörper in die gleiche Richtung weisen. Vorher liegen die Richtungen der Elektronenspins statistisch verteilt vor, weshalb kein eigenes Magnetfeld besteht (Abbildung 2).

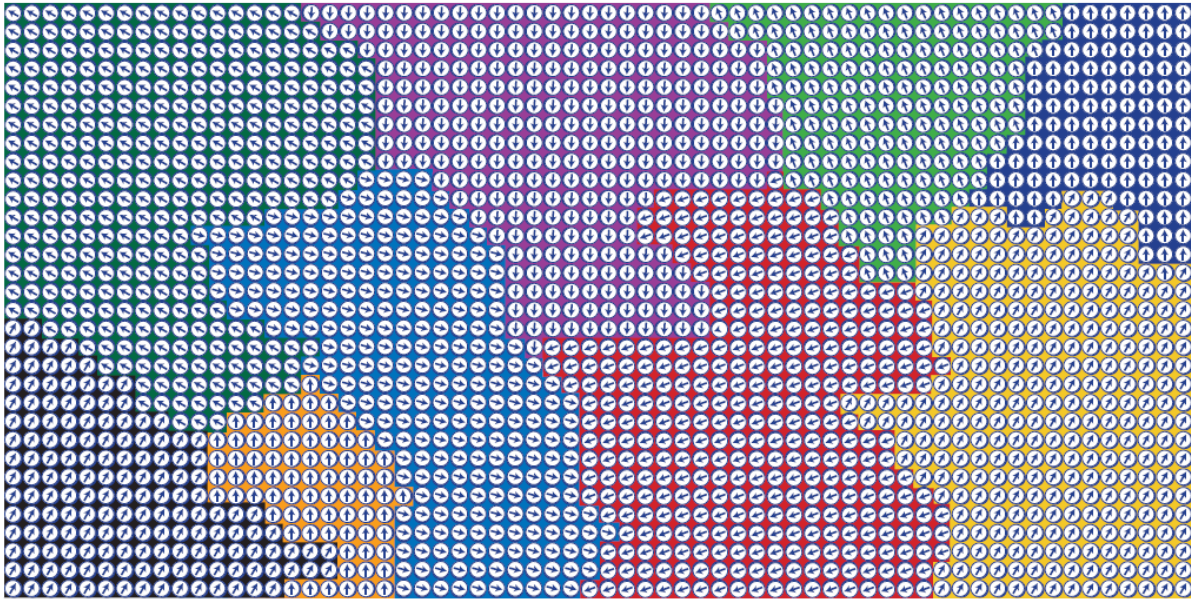


Abbildung 2: Statistische Verteilung der Weiss'schen Bezirke innerhalb eines ferromagnetischen Stoffes unterhalb der Curie-Temperatur.^[12]

Beim *Antiferromagnetismus* ordnen sich beim Anlegen eines äußeren Magnetfelds die Elektronenspins antiparallel an. Dadurch wird das gesamt magnetische Moment im entsprechenden Festkörper ausgelöscht.

Der *Ferrimagnetismus* ist ein Spezialfall des *Antiferromagnetismus*, da ein resultierender Elektronenspin entsteht. Beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes richten sich Elektronenspins parallel und teilweise antiparallel aus. D.h. mehr Elektronenspins sind parallel als antiparallel und nur eine teilweise Auslöschung von Elektronenspins findet statt.

Im folgenden Abschnitt werden zur Beschreibung des Magnetismus wichtige physikalische Größen und Gleichungen erläutert. Im folgenden Text werden Vektoren dick gedruckt dargestellt. Ausgangspunkt ist die magnetische *Flussdichte* \mathbf{B} im Vakuum, welche sich aus der *Magnetfeldstärke* \mathbf{H} und einer Proportionalitätskonstante (*Permeabilität* μ_0) des Vakuums zusammensetzt.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1)$$

Gleichung 1 gilt nur im Vakuum; daher muss diese modifiziert werden, damit sie auf Materie angewendet werden kann. Hierzu wird die *Magnetisierung* \mathbf{M} eines Stoffes eingeführt.

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2)$$

Die *Magnetisierung* \mathbf{M} eines Stoffes hängt von der *Kraftflussdichte* \mathbf{B} und der *Magnetfeldstärke* \mathbf{H} ab und ist eine volumenbezogene Größe.

$$\vec{M} = \frac{\vec{B} - \mu_0 \vec{H}}{\mu_0} \quad (3)$$

Die *Magnetisierung* \mathbf{M} kann auch über die Aufnahmefähigkeit von Kraftlinien, die sogenannte *Suszeptibilität* χ (Gleichung 5), beschrieben werden, die mit der *Magnetfeldstärke* \mathbf{H} verknüpft ist. Die *Suszeptibilität* ist eine quantitative und allgemeine Materialgröße, anhand derer die Magnetisierung mittels eines angelegten äußeren Magnetfelds in isotropen Feststoffen charakterisiert werden kann.

$$\vec{B} = \mu_0 \left(1 + \frac{\vec{M}}{\vec{H}}\right) \vec{H} \quad \text{mit} \quad \chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (4)$$

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad \rightarrow \quad \chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (5)$$

Wird in Gleichung 1 die Definition der *Suszeptibilität* (Gleichung 5) eingesetzt, ergibt sich der Einfluss eines äußeren angelegten Magnetfelds auf die *magnetische Flussdichte* \mathbf{B} im Feststoff, wobei eine neue Konstante, die stoffspezifische *relative Permeabilität* μ_r , entsteht.

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} (1 + \chi) = \mu_0 \mu_r \vec{H} \quad \text{mit} \quad \mu_r = (1 + \chi) \quad (6)$$

Anhand der Betrachtung der Suszeptibilität oder der relativen Permeabilität kann beurteilt werden, ob ein Stoff diamagnetisch oder paramagnetisch ist. Dieser Sachverhalt wird in Tabelle 1 dargestellt. Bei einer *Suszeptibilität*, die kleiner als Null ist, wird die *relative Permeabilität* kleiner als eins; damit liegt ein diamagnetischer Stoff vor. Ist der Stoff paramagnetisch, ist die *Suszeptibilität* größer als Null und daraus resultiert eine *Permeabilität*, die größer als eins ist.

Tabelle 1: Magnetisches Verhalten in Abhängigkeit von der Suszeptibilität.

Mag. Verhalten	χ	$\mu_r = (1 + \chi)$
Diamagnetisch	$\chi < 0$	$\mu_r < 1$ weil $\chi < 0$
Vakuum	$\chi = 0$	$\mu_r = 1$ weil $\chi = 0$
Paramagnetisch	$\chi > 0$	$\mu_r > 1$ weil $\chi > 0$

In der Praxis werden magnetische Festkörper über ihre *Suszeptibilität* χ charakterisiert, die in Gleichung 4 eingeführt wurde. Die *Suszeptibilität* eines Stoffes wird bestimmt aus dem angelegten *Magnetfeld* \mathbf{H} und der gemessenen *Magnetisierung* \mathbf{M} der Probesubstanz. Die *Suszeptibilität* setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: Im ersten Term (χ^D) ist der diamagnetischer Beitrag enthalten, der in allen Stoffen mit gepaarten Elektronen vorhanden ist. Der zweite Term (χ^P) steht für den paramagnetischen Anteil einer Substanz und ist bei Paramagneten größer Null und bei Diamagneten gleich Null.

$$\chi = \chi^D + \chi^P \quad (7)$$

Abbildung 3 zeigt die drei verschiedenen Möglichkeiten die *Suszeptibilität* darzustellen: In einem χ -Plot lässt sich nur der Antiferromagnet eindeutig identifizieren, während in einem χT -Plot die vier Formen des Magnetismus unterscheidbar sind. Hierbei deutet eine horizontale Linie auf Paramagnetismus hin; stetige Zu- bzw. Abnahme des Graphen bei steigender Temperatur zeigen Antiferromagnetismus bzw. Ferromagnetismus. Der Ferrimagnetismus nimmt mit steigender Temperatur erst ab, durchläuft ein Minimum und nähert sich danach einer Sättigung an. In der dritten möglichen Darstellungsform, dem χ^{-1} über T-Plot, kann Antiferromagnetismus von Ferromagnetismus über das Curie-Weiß-Gesetz (Gleichung 8) unterschieden werden.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \Theta}{C} \quad (8)$$

Im Curie-Weiß-Gesetz steht C für die Curie-Konstante und Θ für die Curie-Temperatur. Die Steigung der Geraden entspricht der Curie-Konstanten und ihr Schnittpunkt mit der Abszisse der Curie-Temperatur.

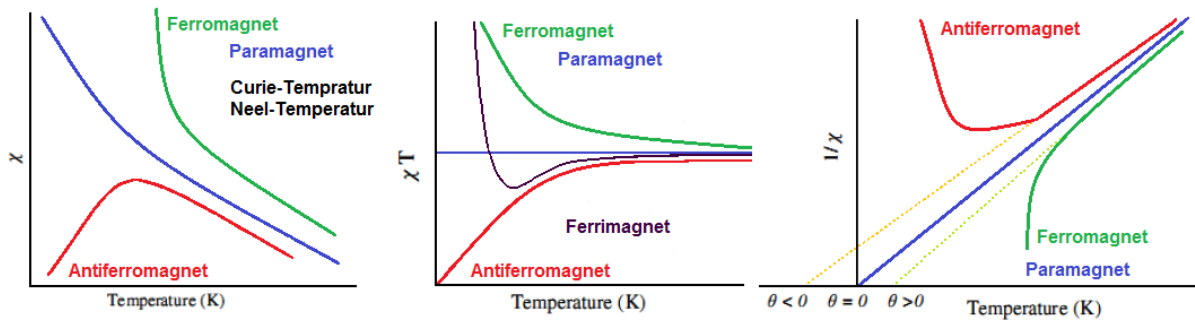


Abbildung 3: Auftragung von χ über T , χT über T und χ^{-1} über T (von links nach rechts).

Zur grafischen Veranschaulichung werden die gemessenen und die anhand der in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Formeln errechneten Daten als Funktion der Temperatur dargestellt, und zwar in der auf die Stoffmenge bezogenen Einheit $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Daten werden als χ über T , χT über T oder χ^{-1} über T -Plots dargestellt.

2.2 Van-Vleck-Paramagnetismus

Der Paramagnetismus nach Van-Vleck wird über die *Energieniveaus* E_n (Gleichung 9) berechnet. Dabei entsteht ein Multiplett aus eng benachbarten Energieniveaus mit der Anzahl $2S + 1$. Wenn kein äußeres Magnetfeld angelegt ist, sind die $2S + 1$ Niveaus entartet. Bei einem angelegten Magnetfeld spalten die vorher entarteten Niveaus auf. Bei der Annahme, dass die verschiedenen aufgespaltenen Niveaus nicht miteinander koppeln, wird dieser Sachverhalt als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet. Für die Berechnung der Energieniveaus (Gleichung 9) wird die Spinquantenzahl m_s benötigt. Diese hat einen Wert von m_s gleich $\pm 1/2$.

$$E_n = m_s g \mu_B \vec{H} \quad (9)$$

(μ_B Bohr'sches Magneton, g gyromagnetisches Verhältnis, \mathbf{H} äußeres Magnetfeld)

Die Aufspaltung der Energieniveaus E_n ist in Gleichung 9 proportional zum äußeren angelegten Magnetfeld, $E_n \sim \mathbf{H}$ und entspricht dem Zeeman-Effekt erster Ordnung. Um die Ordnung des Zeeman-Effektes festzustellen wird die Energie durch eine Reihenentwicklung (Gleichung 9) ausgedrückt. Wie oben erwähnt gibt es hier keine Koppelung von Niveaus, d.h. der *Grundzustand* $E_n^{(0)}$ mischt sich nicht mit den angeregten Zuständen.

Liegt ein solcher Fall vor, dass die benachbarten Energieniveaus nicht miteinander koppeln, handelt es sich um einen Zeeman-Effekt zweiter Ordnung. Hierbei ist das Energieniveau proportional zum Quadrat des angelegten äußeren Magnetfeldes, $E_n \sim H^2$. Durch eine Reihenentwicklung werden aus E_n die Zeeman-Effekte erster und zweiter Ordnung abgeleitet.

$$E_n = E_n^{(0)} + E_n^{(1)} \bar{H} + E_n^{(2)} \bar{H}^2 + \dots \quad (10)$$

($E_n^{(0)}$ Energie ohne äußeres Magnetfeld, $E_n^{(1)}$ Energie mit angelegtem äußeren Magnetfeld, $E_n^{(2)}$ Wechselwirkung des Grundzustandes mit angeregten Zuständen)

Die *Magnetisierung* \mathbf{M} der Materie hängt vom angelegten äußeren *Magnetfeld* \mathbf{H} und der *Energie* \mathbf{E} aller Energieniveaus ab.

$$\bar{M} = -\frac{dE}{dH} \quad (11)$$

Das gleiche, was für die Materie gilt, gilt auch für Moleküle. Es wird von einer mikroskopischen *Magnetisierung* μ_n jedes *Energieniveaus* E_n ausgegangen.

$$\mu_n = -\frac{dE_n}{dH} \quad (12)$$

Mit Hilfe einer Boltzmann-Statistik wird die Besetzung der mikroskopischen Energieniveaus berechnet, wobei deren Summe die *makroskopische Magnetisierung* \mathbf{M} darstellt.

$$\bar{M} = \frac{N \sum_n -\frac{dE_n}{dH} \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]}{\sum_n \exp\left[-\frac{E_n}{k_B T}\right]} \quad (13)$$

(N Avogadrozahl, k_B Boltzmann-Konstante, T Temperatur)

Von Van-Vleck wurde Gleichung 13 mit Hilfe einer Reihenentwicklung und der Annahme $\frac{H}{k_B T} \ll 1$ vereinfacht.

$$M = \frac{N \sum_n \left[\frac{(E_n^{(1)})^2}{k_B T} - 2E_n^{(2)} \right] \exp \left[\frac{E_n^{(0)}}{k_B T} \right]}{\sum_n - \exp \left[\frac{E_n^{(0)}}{k_B T} \right]} \quad (14)$$

Eine weitere Annahme ist nötig um die Van Vleck-Gleichung zum Curie-Gesetz zu vereinfachen: $E_n \sim \mathbf{H}$.

$$\chi = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k_B T} S(S+1) \quad (15)$$

$$\chi T = \frac{Ng^2 \mu_B^2}{3k_B} S(S+1) \quad (16)$$

(S: Spingrundzustand)

Gleichung 15 zeigt wie die Suszeptibilität χ berechnet wird. Die Gleichung 15 kann umgeformt werden zum χT -Produkt (Gleichung 16). Beides kann in einer Abbildung wie in Abbildung 3 gezeigt wird dargestellt werden. Im cgs/emu-System nähert sich das Curie-Gesetz für Übergangsmetalle Gleichung 17 an.

$$\chi T = \frac{g^2}{8} S(S+1) \quad (17)$$

In diesem Fall ist die Gleichung nur anwendbar, wenn gilt: $\frac{H}{k_B T} \ll 1$. Das ist nur gegeben, wenn das angelegte *Magnetfeld* \mathbf{H} nicht zu groß und die *Temperatur* möglichst hoch ist. Sobald das äußere Magnetfeld sehr ausgeprägt ist, wird $\frac{H}{k_B T}$ sehr groß und die *Magnetisierung* erreicht ihre *Sättigung* \mathbf{M}_{sat} (Gleichung 18). Dabei sind alle magnetischen Dipole einer Probe entlang des angelegten Magnetfeldes ausgerichtet.

$$M_{\text{sat}} = Ng \mu_B S \quad (18)$$

2.3 Single Molecule Magnets (SMM)

Aus der Literatur sind schon Grundlagen über Supramolekulare Chemie^[13] und des Magnetismus^{[14][15][16]} bekannt. In Zukunft sollen **Single Molecule Magnets (SMM)** oder Einzelmolekülmagneten als Transistoren^{[17][18]} oder Q-Bits^[5] für zukünftige Computertechnologien eingesetzt werden. Der erste nachgewiesene SMM war ein Mn₁₂-Acetat-Komplex^[9] von Lis et al.^[11] Nachgewiesen wurde das magnetische Verhalten Anfang der 1990er Jahre von Sessoli und Gatteschi et al.^{[19][2]}

Die ersten Einzelmolekülmagneten wurden aus 3d-Metallen synthetisiert. Der Mn₁₂-Acetat-Komplex besteht aus acht Mn⁺³ und vier Mn⁺⁴. Des Weiteren wurden auch die anderen paramagnetischen 3d-Metalle wie Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel und Kupfer für die Synthese von Einzelmolekülmagneten eingesetzt. Später hatte man erkannt, dass sich auch Lanthanoide für die Synthese von Einzelmolekülmagneten eignen. Diese haben eine größere Spin-Bahn-Kopplung als 3d-Metalle. Für die Synthese von Einzelmolekülmagneten mit gekoppelten Aggregaten^{[20][21][22][23]} bis zu einem bisherigen Maximum von 84^[24] paramagnetischen Einheiten müssen die Liganden die einzelnen Metallkationen verbrücken. Diese Verbrückung kann mit verschiedenen funktionellen Gruppen wie Carboxylaten, Alkoholaten, Halogeniden, Oxiden und Aziden erfolgen. Über diese funktionellen Gruppen der Liganden findet die Kopplung zwischen den Metallzentren statt, den so genannten Superaustausch.^[25] Ein Elektronenspin in einem bestehenden d-Orbital polarisiert den Elektronenspin in dem angrenzenden p-Orbital. Dabei richtet sich der Elektronenspin im p-Orbital antiparallel nach dem Pauli-Verbot zu dem im d-Orbital aus. Gleiches gilt für den zweiten angrenzenden Elektronenspin im d-Orbital, welcher nun antiparallel zum Elektronenspin im ersten d-Orbital ist. Gleichzeitig haben die Liganden die Aufgabe, den Koordinationscluster von den benachbarten Koordinationsclustern abzuschirmen. Dabei werden die Abstände zwischen den einzelnen Koordinationsclustern so groß, dass diese sich nicht mehr gegenseitig durch intermolekulare Wechselwirkungen beeinflussen.^[17] Wichtig ist ebenso das Ligandendesign um das Ligandenfeld im Komplex zu optimieren.

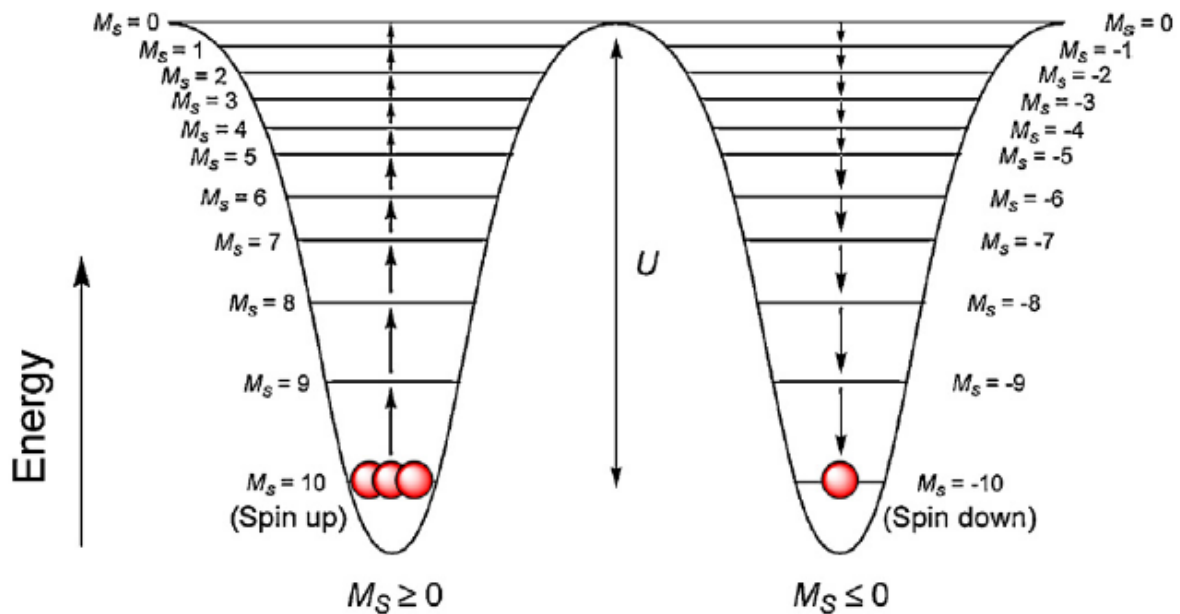


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Doppelmuldenpotentials des Mn_{12} -Acetat-Komplexes.^[26] Eine Kugel stellt einen Mn_{12} -Komplex auf einem Energieniveau da.

Ein Einzelmolekülmagnet kann nach zwei magnetischen Eigenschaften charakterisiert werden: die Energiebarriere U_{eff} und Relaxationszeit τ_0 der Magnetisierung. Die Höhe der Energiebarriere gibt Auskunft, wie einfach die Magnetisierung über die Barriere relaxieren kann, oder das Quantentunneln bzw. das thermisch angeregte Quantentunneln in Erscheinung treten kann. Die Energiebarrieren der heutigen Einzelmolekülmagneten überschreiten die 100 K. Die üblichen Einheiten der Energiebarriere sind Kelvin [K], Joule [J] und Wellenzahlen [cm^{-1}].

$$U_{\text{eff}} [\text{K}]$$

$$\Delta E [\text{J}] = U_{\text{eff}} k_B$$

$$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = \frac{\Delta E}{hc}$$

Die praktische Bedeutung von U_{eff} ist die Höhe der Energiebarriere zwischen zwei Potentialmulden, aus Sicht des Modells. Diese hat Auswirkung auf die Schnelligkeit der Relaxation. Die Spins können sich umkehren durch die Überquerung der Energiebarriere oder durch Tunneln durch die Barriere, aus dem Grundzustand oder thermisch angeregt. Dieser Sachverhalt wird in Abbildung 4 gezeigt, wo die schematische Darstellung des Doppelmuldenpotentials des Mn_{12} -Acetat-Komplexes gezeigt wird.

Ohne angelegtes äußeres Magnetfeld verhält sich der Einzelmolekülmagnet wie ein Ferromagnet (Abbildung 5), wobei die magnetischen Momente statistisch verteilt

sind. Sobald ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, werden die Elektronenspins parallel dazu ausgerichtet. Erst wenn dieses entfernt wird, zeigt sich das typische Verhalten eines Magneten/Einzelmolekülmagneten. Denn die orientierten Elektronenspins sammeln sich vorher im energetisch günstigeren Potential und ohne äußeres Magnetfeld stellt sich langsam wieder eine Gleichverteilung durch thermische Relaxation oder Quantentunneln ein. Die *Energiebarriere* ΔE stellt ein besonderes Kennzeichen von Einzelmolekülmagneten dar.

$$\Delta E = S^2 |D| \quad \text{ganzzahliger Spin} \quad (19)$$

$$\Delta E = (S^2 - \frac{1}{4}) |D| \quad \text{halbzahliger Spin} \quad (20)$$

S Grundspinmultiplizität, D Nullfeldaufspaltung

|D| kann positiv oder negativ sein. Bei positiven **D** sind die Zustände von M_S vom kleinsten zum größten Wert steigen, d.h. M_S geht von $1/2, 3/2, 5/2, \dots$. Bei geraden M_S -Werten wird bei 0 gestartet und steigt bis zum höchsten Energieniveau. Bei negativen D-Werten ist die Aufteilung der Energieniveaus genau umgekehrt zu den D-Werten mit positivem Vorzeichen. Sie starten bei den höchsten M_S -Werten. Der Hauptgrund für die Aufhebung der Magnetisierung sind hauptsächlich Spin-Phononen-Wechselwirkungen.^[18] Diese stellen die Gleichverteilung der M_S -Zustände wieder her.

Beim Studium einiger Einzelmolekülmagneten hat sich gezeigt, dass diese wesentlich schneller relaxieren können als alle anderen. Ursachen sind das Quantentunneln der Magnetisierung bei tiefen Temperaturen und dynamische Prozesse der Relaxation der magnetischen Komponenten.^{[2][27][28]} Bei bestimmten Magnetfeldstärken müssen die Elektronenspins keine oder eine wesentlich kleinere Energiebarriere überwinden um ihre Richtung wechseln zu können. Hierbei können diese Elektronenspins durch die Energiebarriere ΔE tunneln und auf die andere Seite gelangen, da dort ein Zustand gleicher Energie herrscht. Insgesamt wurden drei Relaxationsprozesse identifiziert: thermische Relaxation, thermisches (Phononen-) unterstütztes Quantentunneln und Quantentunneln aus dem Grundzustand.

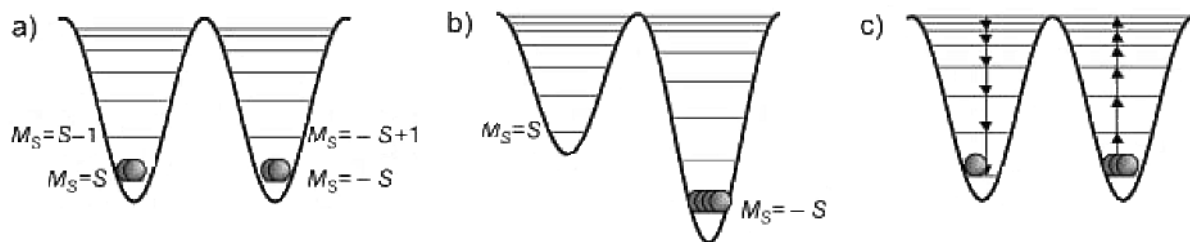
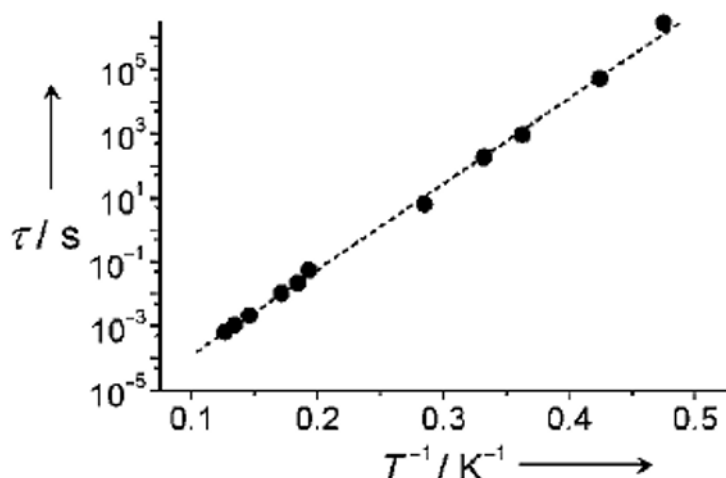


Abbildung 5: Potentialmulden eines Einzelmolekülmagneten.^[2]

Die Energiebarriere wird berechnet aus dem linearen Anteil des Arrhenius-Plots (Abbildung 6) mit Hilfe der Orbach-Gleichung, die aus der Arrhenius-Gleichung berechnet werden kann.

Das Ergebnis der Analyse des Arrhenius-Plots ist für den Mn₁₂-Acetat-Komplex $\tau_0 = 2,1 \cdot 10^{-7}$ s und $U_{\text{eff}} = 62$ K. Grundsätzlich kann man die Relaxationszeit und die Energiebarriere auch mit der umgeformten Arrhenius-Gleichung berechnet werden. Der Unterschied liegt hier in der logarithmischen Auftragung von $1/\nu$, woraus eine Gerade entsteht.

Die Frequenz und die Temperatur, die für die Orbach-Gleichung benötigt werden, kommen aus den Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitäten (Abbildung 7). Die einzelnen Punkte des Arrhenius-Plots sind die Maxima von χ'' in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen.



$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{-\Delta E}{k_B T}\right]$$

$$\tau = \omega^{-1} = [2\pi\nu]^{-1}$$

$$U_{\text{eff}} = \frac{\Delta E}{k_B}$$

$$\ln\left[\frac{1}{\nu}\right] = \ln[2\pi\nu_0] - \frac{U_{\text{eff}}}{T}$$

Abbildung 6: Arrhenius-Plot des Mn₁₂-Acetat-Komplexes^[2] und die Berechnung der Geraden mit der Arrhenius-Gleichung und die Umrechnung zur Orbach-Gleichung.

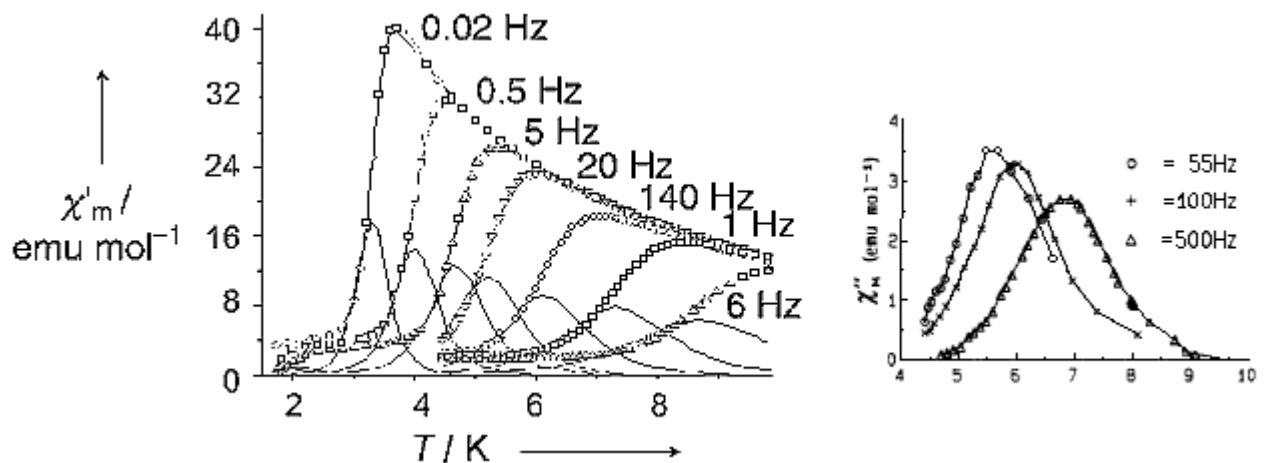


Abbildung 7: χ' -Plot^[26] (groß) mit χ'' -Plot^[26] (klein) bzw. rechte Seite^[19] des Mn_{12} -Acetat-Komplexes.

Mit einem SQUID werden die Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitäten χ'' und die In-Phase-AC-Suszeptibilitäten χ' gemessen. Die In- und Out-of-Phase-Signale werden einmal in Abhängigkeit von der Frequenz und ein anderes Mal in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Wenn die gemessene Verbindung im SQUID ein Einzelmolekülmagnet ist, verschiebt sich das Maximum von $\chi''(v)$ bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen. Des Weiteren werden die Suszeptibilität $\chi(T)$, Magnetisierung $M(H)$ und Hysteresen $M(H)$, wenn vorhanden, gemessen. Diese sind in Abbildung 8 dargestellt. Einzelmolekülmagneten haben wie Ferromagneten eine Hystereseschleife mit Remanenz und Koerzitivfeldstärke. Durch dieses Hystereseverhalten werden SMMs interessant für die Hochdichtedatenspeicherung auf einer binären Ebene, da hier je nach Ausrichtung der Elektronenspins klar zwischen 0 und 1 unterschieden werden kann. In der Hysteresekurve eines Einzelmolekülmagneten ist es möglich die Quantentunnelprozesse zu erkennen, an den Stufen die in der Hystereseschleife vorhanden sein können.

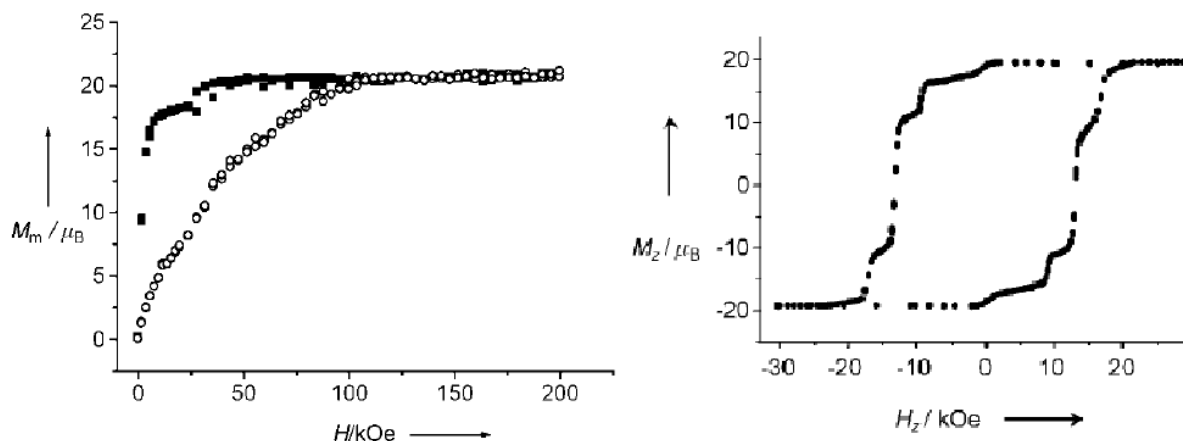


Abbildung 8: Linke Seite Magnetisierung^[26] und rechte Seite die Hysterese^[29] des Mn_{12} -Acetat-Komplexes.

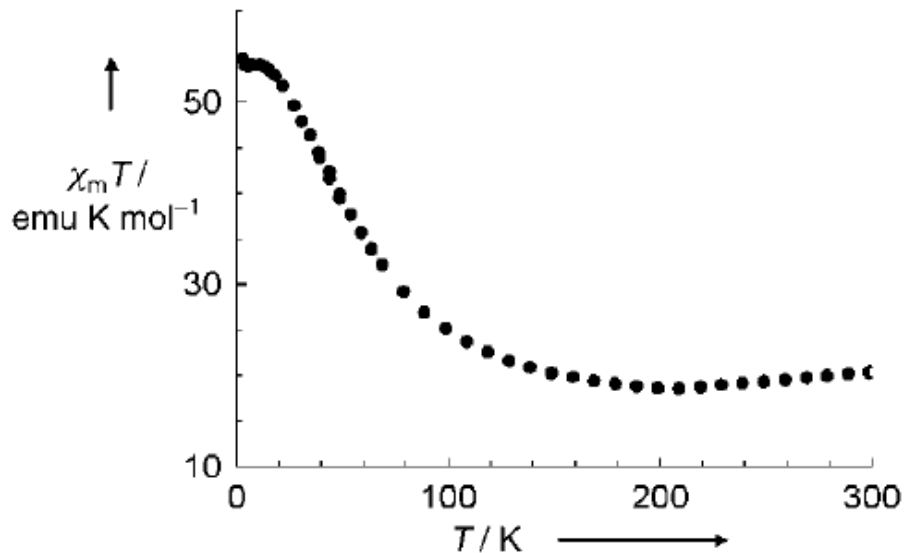


Abbildung 9: χT -Produkt^[26] einer polykristallinen Mn_{12} -Acetat-Probe.

Mit Hilfe der gemessenen Suszeptibilität, die in Abbildung 9 dargestellt ist, kann die Kopplung innerhalb der Verbindung, hier eine polykristalline Mn_{12} -Acetat-Probe, charakterisiert werden als diamagnetisch, ferromagnetisch oder antiferromagnetisch. Im Fall des Mn_{12} -Acetat-Komplexes ist diese ferromagnetisch gekoppelt.

Damit eine chemische Verbindung den Namen Einzelmolekülmagnet (SMM) tragen darf, müssen zwei Kriterien erfüllt sein:^{[30][6]}

- Magnetische, phasenverschobene, temperatur- und frequenzabhängige AC In-Phase (χ') und Out-of-Phase (χ'') Suszeptibilität liegen bei tiefen Temperaturen vor.
- Bei angelegtem äußerem DC-Magnetfeld sind temperaturabhängige Hystereseschleifen zu beobachten.

3 Aufgabenstellung

Diese Dissertation verfolgt das Ziel aus Eisen- und Lanthanoidsalzen neue Koordinationsverbindungen mit 1H-1,2,3-Triazolatligen zu synthetisieren, bevorzugt mit 1H-1,2,3-Benzotriazol. Dabei wurde angestrebt, dass diese magnetisches Verhalten aufweisen, idealerweise sollen Einzelmolekülmagnete (SMMs) resultieren. Organische Liganden haben Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften der Komplexe und können durch gezielte Veränderungen diese ebenfalls verändern. Daher sollte als nächstes der aromatische Teil des Liganden variiert und vergrößert und gegebenenfalls auch verkleinert werden, um die Grenzen des Systems auszutesten. Dabei wurde das kleinste Triazol, 1H-1,2,3-Triazol, verwendet, und die sterisch anspruchsvolleren größeren Liganden wie 1H-2,3-Naphthotriazol oder 9,10-Phenanthren-1H-1,2,3-triazol, um damit den im ersten Schritt synthetisierten Lanthanoidcluster mit 1H,1,2,3-Benzotriazol auch mit diesen Liganden und damit ähnliche Verbindungen zu erhalten. Hierbei sollten verschiedene Synthesestrategien genutzt werden, um zu ermitteln, ob sich daraus unterschiedliche Resultate ergeben und wie sich dabei die Eigenschaften bezüglich Struktur und magnetischem Verhalten ändern.

Die Analyse der erhaltenen Verbindungen stellt ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit dar. Dabei bildet die Einkristalldiffraktometrie den wichtigsten Schritt der Charakterisierung von neuen Clusterverbindungen, um die Struktur sowohl molekular als auch im Kristall zu kennen. Dies muss deshalb an erster Stelle erfolgen, weil die magnetischen Messungen und theoretischen Rechnungen auf der molaren Masse der Kristalle und auf deren Struktur aufbauen. Zur Qualitätssicherung werden Elementaranalyse, FT-IR- und UV/Vis-Spektroskopie und Pulverdiffraktometrie eingesetzt; so soll sichergestellt werden, dass die auf verschiedenen Synthesewegen erzielten Ergebnisse identisch sind und keine amorphen Verunreinigungen aufweisen. Ebenfalls dienen weitere Analyseschritte zur Auffindung weiterer Eigenschaften und basieren auf den zuvor erzielten Ergebnissen. Die magnetischen Eigenschaften werden mit Hilfe eines SQUIDs untersucht, wo die Magnetisierung und die Suszeptibilität gemessen werden. Die Auswertung der magnetischen Daten soll Auskunft über das magnetische Verhalten der synthetisierten Koordinationscluster geben. Nach der Auswertung der eventuell vorhandenen out-of-phase-signale mittels eines Arrhenius-Plots mit der umgeformten Arrhenius-Gleichung kann eine Aussage über das Ein-

zelmolekülmagneten-Verhalten gemacht werden. Da Einzelmolekülmagneten-Verhalten häufig bei Dy-Verbindungen nachgewiesen werden kann, aber diese häufig zu komplex für theoretische Berechnungen sind, sollen neue Yttrium- und Gadolinium-Verbindungen benutzt werden. Da Yttrium-Ionen diamagnetisch sind und Gadolinium-Ionen isotrop, bilden diese eine mögliche Grundlage für theoretische Rechnungen.

Die theoretischen DFT-Rechnungen sollten in enger Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis Fink^[31] (Institut für Nanotechnologie, Campus Nord, KIT) durchgeführt werden. Die einfachen Rechnungen waren ohne Einbezug externer Experten mit den Softwares Phi^[32] und Magellan realisierbar.

4 Liganden und Komplexe

4.1 1H-Benzotriazol

1H-Benzotriazol sollte in der Vergangenheit als Korrosionshemmer^[33] für Kupfer^[34] und Kupferlegierungen^[35] in Sauerstofffreier und sauerstoffhaltiger Atmosphäre dienen.

1H-Benzotriazol ist ein kommerziell erhältlicher Ligand, der aufgrund seiner Fähigkeit verschiedene Bindungsmodi einzugehen in der Koordinationschemie sehr beliebt ist. Es wurden bereits einige Komplexe mit 3d-Metallionen publiziert, zunächst mit Mangan^{[36][37]}, Eisen^[38], Kobalt^{[39][40][41]}, Kupfer^{[42][43][44][45][46]}, Nickel^{[41][47][48]} und Zink^[49]. Es gibt aber auch publizierte Komplexe mit Europium^[50], Holmium^[51] und Dysprosium^[52]. Darüber hinaus sind 3d-4f-Komplexe^{[53][54]} bekannt.

Die verschiedenen Bindungsmodi von 1H-Benzotriazol sind in Abbildung 10 dargestellt. Mit diesem Liganden haben Layfield et al.^[55] 2010 ein Dysprosiumdimer gefunden, das Einzelmolekülmagneten-Verhalten zeigt. Des Weiteren konnte von Murugesu et al.^[56] ein dinuklearer Lanthanoid-Nanomagnet beobachtet werden. Für Lanthanoid-Einzelmolekülmagneten^[26] gibt es in der Literatur noch wesentlich mehr Beispiele.

Koordinationsmodus a) enthält eine einfache Bindung zwischen dem deprotonierten Stickstoffatom und einem Metallion. In Koordinationsmodus b) ist 1H-Benzotriazol über eines der äußeren Stickstoffatome mit einem Metallion verbunden, während ein weiteres Metallion über die Doppelbindung zwischen den beiden übrigen Stickstoffatomen chelatisierend gebunden ist. In Koordinationsmodus c) ist Benzotriazol nicht deprotoniert und mit dem mittleren und äußeren Stickstoffatom mit jeweils einem Metallion verbunden. Ist jedes Stickstoffatom an ein Metallion gebunden, handelt es sich um Koordinationsmodus d). Zusammengefasst hat 1H-Benzotriazol die Möglichkeit sich mit einem, zwei oder drei Metallionen zu koordinieren. In der Regel werden in einer Verbindung nur ein, maximal zwei Koordinationsmodi beobachtet.

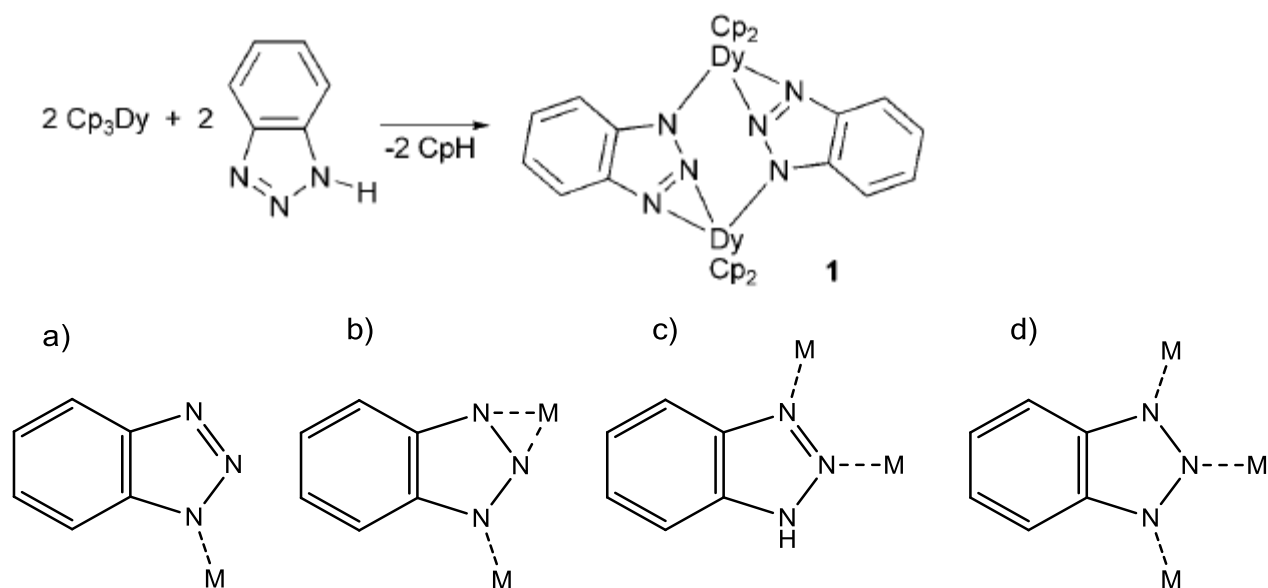


Abbildung 10: Mögliche Koordinationsmodi von 1H-Benzotriazol.

Abbildung 11: Reaktion von DyCp_3 und HBtz zum Dy-Dimer^[55].

Zur Synthese eines Lanthanoid-Einzelmolekülmagneten wird DyCp_3 (Cp: Cyclopentadienyl) mit 1H-Benzotriazol (HBtz) zur Reaktion gebracht. Hierbei wird das Benzotriazol deprotoniert und ein Cyclopentadienyl protoniert zu einem Cyclopentadien. Das DyCp_3 reagiert zu einem Dimer: $[\text{Dy}_2\text{Btz}_2\text{Cp}_4]$ ^[55], das Einzelmolekülmagneten-Verhalten zeigt. Die Reaktion wird in Abbildung 11 dargestellt.

4.2 9,10-Phenanthrendion

Dieses Kapitel widmet sich dem Liganden 9,10-Phenanthrendion, der in der vorliegenden Dissertation vielfach eingesetzt wurde. Deshalb wird an dieser Stelle ein Überblick über seine Eigenschaften und bereits mit ihm publizierte Verbindungen gegeben. Zunächst geht es um den Liganden selbst, danach um die Reaktion und Eigenschaften zum 9,10-Phenanthrensemiquinon und schließlich um eine Auswahl an Verbindungen mit 9,10-Phenanthrensemiquinon als Ligand.

9,10-Phenanthrendion ist ein vielseitig einsetzbarer organischer Ligand, der in der Vergangenheit schon kristallographisch beschrieben wurde. Die erste Kristallstruktur von 9,10-Phenanthrendion (α -Struktur^[57]) wurde 1987 publiziert. Abbildung 12 zeigt den in dieser Dissertation eingesetzten Liganden 9,10-Phenanthrendion.

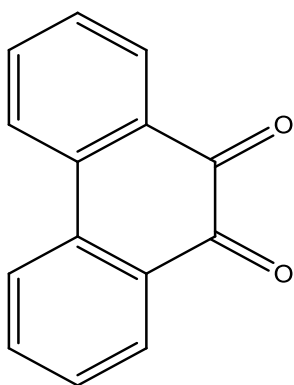


Abbildung 12: 9,10-Phenanthrendion.

In der Zwischenzeit^[58] wurden drei weitere Strukturen beschrieben, die in Tabelle 2 kurz zusammengefasst werden. Es fällt auf, dass Kristall 4 ein monoklines Kristallsystem hat und seine Winkel $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ betragen. Hintergrund dafür ist, dass der gemessene Kristall ein wenig verzwillingt war, wobei einer der Winkel in Wirklichkeit $90,5^\circ$ hatte und sein Zwilling $89,5^\circ$. Aufgrund dieser sehr geringen Differenzen konnte im Rahmen der Analyse lediglich der arithmetische Mittelwert aus beiden realen Werten ermittelt und berichtet werden. Auch dass es durch Verschiebungen in der Packung häufig zu Fehlordnungen kommt, die die kristallographische Analyse erschweren, trug zum beschriebenen Effekt bei.

Mit 9,10-Phenanthrendion wurden bereits einige Verbindungen mit den 3d-Metallen Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, V, Mo, Rh und Ir synthetisiert.^[59] Dieser Ligand mit seinen beiden benachbarten Sauerstoffatomen wird als zweizähliger Chelatligand bezeichnet.

Tabelle 2: Kristalldaten zu 9,10-Phenanthrendion.

C₁₄H₈O₂	Kristall 1	Kristall 2	Kristall 3	Kristall 4
System	monoklin	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	Cc	C1	F1	B2/c
a [Å]	12,9019	12,9041	12,9212	31,873
b [Å]	10,4349	10,445	10,4637	7,9812
c [Å]	14,4641	28,8848	28,8052	7,6467
V [Å ³]	1947,30	3893,19	3894,57	1945,20
α [°]	90	90	90,119	90
β [°]	96,947	97,121	97,27	90
γ [°]	90	90	90,343	90
Z	8	16	16	8
T [K]	200	200	200	200

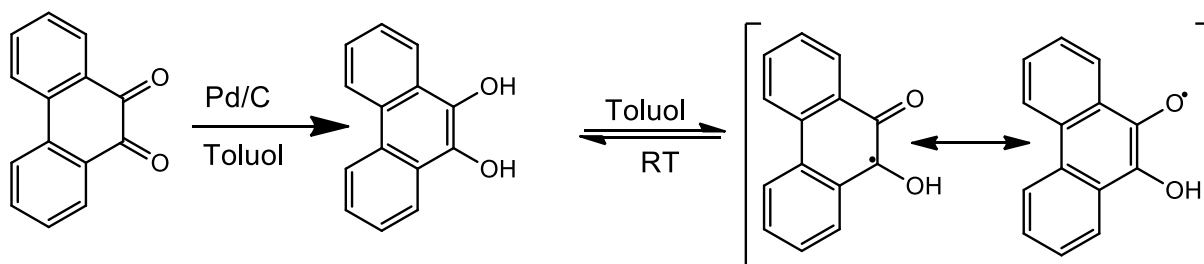


Abbildung 13: 9,10-Phenanthrendion reagiert zu 9,10-Phenanthrendiol.^[60]

9,10-Phenanthrendion kann zu 9,10-Phenanthrendiol^[60] reduziert werden, wie Abbildung 13 zeigt. Dies geschieht mittels Palladium auf Aktivkohle in Toluol.

Das entstandene Diol kann mit noch vorhandenem Dion zu dem Semiquinon reagieren, wobei zwei Semiquinone zu einem Dion und einem Diol rekombinieren können.

Die Bildung des Phenanthrensemiquinonansions kann außerdem mittels Lichteinstrahlung in einem protischen Lösungsmittel ausgelöst werden (Abbildung 14). Hierbei wird ein Elektron des Sauerstoffatoms entfernt und es entsteht ein Radikal-Anion. Mit einem protischen Lösungsmittel oder einer Säure wird das negativ geladene Sauerstoffatom protoniert und kann so das neutrale Semiquinon in Lösung erhalten.

Das Phenanthrensemiquinon besitzt zwei mesomere Formen (Abbildung 15), in denen sich das einzelne Elektron entweder am Kohlenstoffatom oder an der Alkohol-Gruppe befindet. Durch die Verschiebung eines Elektrons von der Doppelbindung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zwischen die beiden Kohlenstoffatome bleibt ein einzelnes Elektron am Sauerstoffatom zurück.

Abbildung 16 zeigt die elektronische Situation, in der sich die beiden Sauerstoffatome chelatisierend an ein Metallion binden. Die aufgeführten charakteristischen Kohlenstoff-Kohlenstoff- sowie die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslängen^[61] sind für diese Ligandenklasse in Kristallstrukturen allgemein gültig. Abbildung 16 a) zeigt die Bindungsabstände beim a) Dion, b) Semiquinon und c) Diol. Die drei möglichen

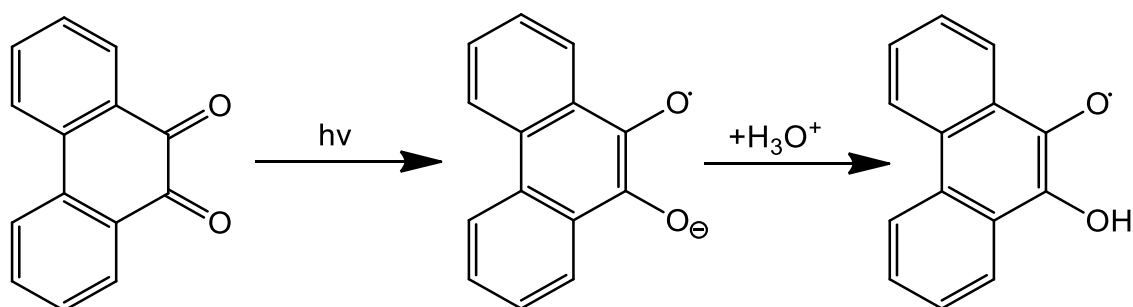


Abbildung 14: Reaktion von Phenanthrendion mit Licht in einem protischen Lösungsmittel zu Phenanthrensemiquinon.^[60]

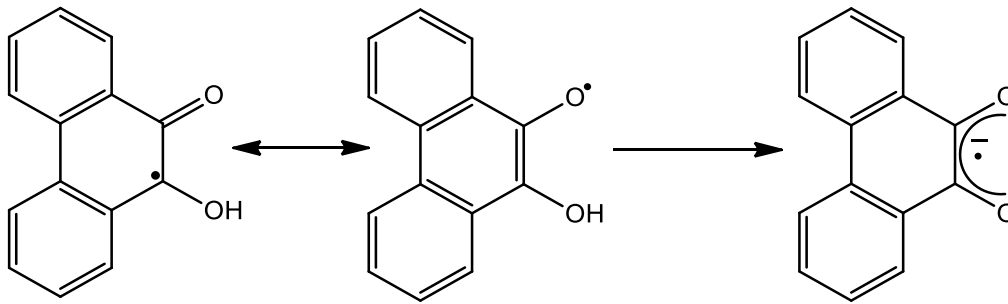


Abbildung 15: Mesomerie des Phenanthrensemi-quinons.^[60]

Formen Dion, Semiquinon und Diol können bei einem guten Datenset kristallographisch voneinander unterschieden werden und gelten auch für Derivate dieser Substanzklassen. Tabelle 3 führt die Bindungsabstände^{[57][58][60][61]} auf, anhand derer kristallographisch ein Dion, Semiquinon und Diol voneinander unterschieden werden können. Es ist zu erkennen, dass die kürzesten C-O-Bindungen im Dion vorherrschen, was durch die Doppelbindung verursacht wird. Beim Semiquinon und Diol gibt es zwei unterschiedlich lange C-O-Bindungen (A). Der C-C-Abstand (B) zwischen den beiden Kohlenstoffatomen, die mit jeweils einem Sauerstoffatom verbunden sind, wird vom Dion zum Diol kürzer. Für die Bestimmung der Abstände C und D ist eine hohe Präzision nötig, d.h. ein möglichst hochwertiges Datenset, damit der Fehler bei der Berechnung der Atompositionen nicht in zwei mögliche Strukturen hineinragt und eine Einordnung unmöglich wird. In der Regel reichen die Abstände A und B um sicher zu bestimmen, um welchen Liganden es sich handelt. Bei den Lanthanoiddimeren, die in der vorliegenden Dissertation vorgestellt werden, waren die erzielten Datensets so gut, dass die Identifikation des Liganden anhand der Kristallographie sehr leicht und treffsicher möglich war.

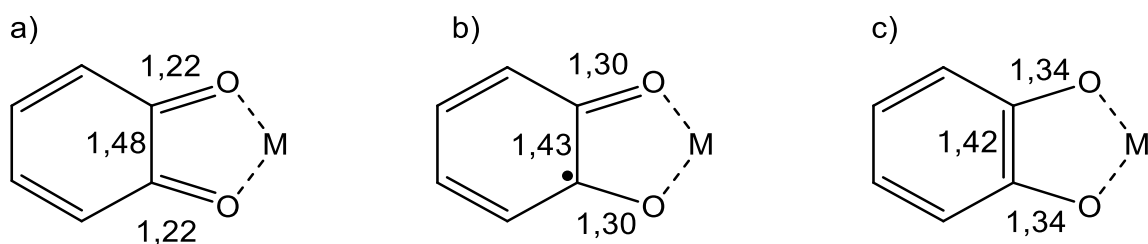
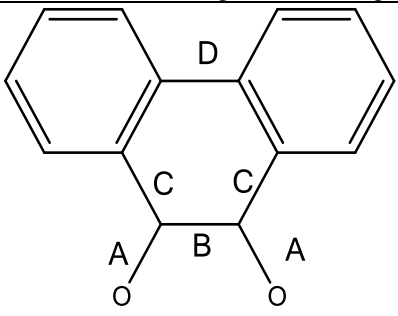


Abbildung 16: Bindungsabstände der verschiedenen elektronischen Situationen: a) Dion, b) Semiquinon und c) Diol.^[61]

Tabelle 3: Die wichtigsten Bindungsabstände (in Å) von Dion, Semiquinon und Diol.

	A	B	C	D
	C-O	(O-)C-C(-O)	(O-)C-C(-Ar)	(Ar-)C-C(-Ar)
9,10-Phenanthrendion	1,208(4)	1,541(3)	1,459(5)	1,499(5)
9,10-Phenanthrensemiquinon	1,293(2)	1,438(3)	1,446(3)	1,471(3)
	1,302(2)		1,451(3)	
9,10-Phenanthrendiol	1,383(2)	1,345(3)	1,432(3)	1,461(3)
	1,397(2)		1,435(3)	

9,10-Phenanthrensemiquinon ist ein Radikal, das in einer aprotischen Lösung hergestellt werden kann. In der Vergangenheit^{[62][63]} wurden die so erhaltenen Semiquinone mittels UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Dazu wurde 9,10-Phenanthrendion in Ethylenglycol gelöst und mit Zinkstaub oder Natriumdithionit zum Semiquinon reduziert. Der Nachteil an der Reduktion mit Natriumdithionit besteht darin, dass dieses ebenso eine Bande im UV-Spektrum besitzt, was die Interpretation der Messergebnisse erschwert. Die Versuche im UV/Vis-Spektrometer konnten unter aeroben Bedingungen durchgeführt werden. Das Phenanthrensemiquinon hat durch die gute Resonanzstabilisierung aufgrund der aromatischen Ringe eine relativ hohe Stabilität in Lösung. Im UV/Vis-Spektrum zeigen sich zwei schwache Banden bei 507 und 475 nm, zwei mittelstarke Banden bei 404 und 326 nm und eine starke Bande bei 270 nm.

Des Weiteren wurde vor Kurzem^[64] 9,10-Phenanthrendion in Benzol mittels UV/Vis-Spektroskopie genauer untersucht. Hierbei wurde beobachtet, dass es eine Schulter (schwache Bande) bei 503 nm gibt, eine mittelstarke Bande bei 412 nm und eine starke Bande bei 319 nm.

Durch die Fähigkeit reduziert zu werden sind o-Benzodionderivate gute und interessante Liganden für die Synthese von Einzelmolekülmagneten, da aus ihnen paramagnetische Liganden hergestellt werden können, die ebenso einen Beitrag z. B. je nach Kopplung zur Magnetisierung leisten können. Ein weiterer Vorteil dieser Ligandenklasse besteht darin, dass die drei Formen Dion, Semiquinon und Diol kristallographisch gut unterscheidbar sind.

4.3 Übergangsmetallkomplexe mit Phenanthrendion- und Phenanthren-semiquinonato-Liganden

Im aktuellen Abschnitt soll zunächst ein Überblick über bisherige ältere und jüngere Forschungsarbeiten zu Übergangsmetallkomplexen mit dem bereits näher dargestellten 9,10-Phenanthrendion gegeben werden. Danach sollen zwei Gadolinium-Komplexe vorgestellt werden.

Im Rahmen früherer Arbeiten^[59] wurden schon einige Übergangsmetallkomplexe mit 9,10-Phenanthrendion synthetisiert. Dazu wurden einfache Übergangsmetallsalze wie Chloride, Bromide und Iodide in verschiedenen Lösungsmitteln wie Aceton, Eisessig oder absolutierten Alkoholen gelöst und zur Reaktion gebracht. Diese recht einfachen Reaktionen sind in Abbildung 17 dargestellt. Die resultierende Verbindung

konnten zur Zeit ihrer Synthese noch nicht kristallographisch untersucht werden, weshalb hier zum Teil keine kristallographischen Daten vorliegen.

Anfang des 20. Jahrhunderts wurden von Meyer et al.^[65] die ersten farbigen Phenanthrendion-Komplexe mit FeCl_3 , ZnCl_2 und HgCl_2 synthetisiert. Diese haben eine rote Farbe. Außerdem wurden grüne und dunkelgrüne Komplexe von SnCl_4 und AlCl_3 gefunden. Etwas später wurde die Zinkgruppe^[66] eingehender untersucht, schwerpunktmäßig Bromide und Iodide. Dabei hat sich gezeigt, dass bei den entsprechenden Reaktionen Gleichgewicht auftreten. Für einige Metallsalze sind andere Verhältnisse von Metallsalz zu Phenanthrendion nötig um ein Addukt von Metallsalz und Phenanthrendion zu bilden. Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass manche Verbindungen nur in absolutierten Lösungen stabil sind und sich in Wasser zersetzen. Als Lösungsmittel wurden auch hier Aceton, Alkohole, Chloroform, Eisessig und später absolute Alkohole eingesetzt.

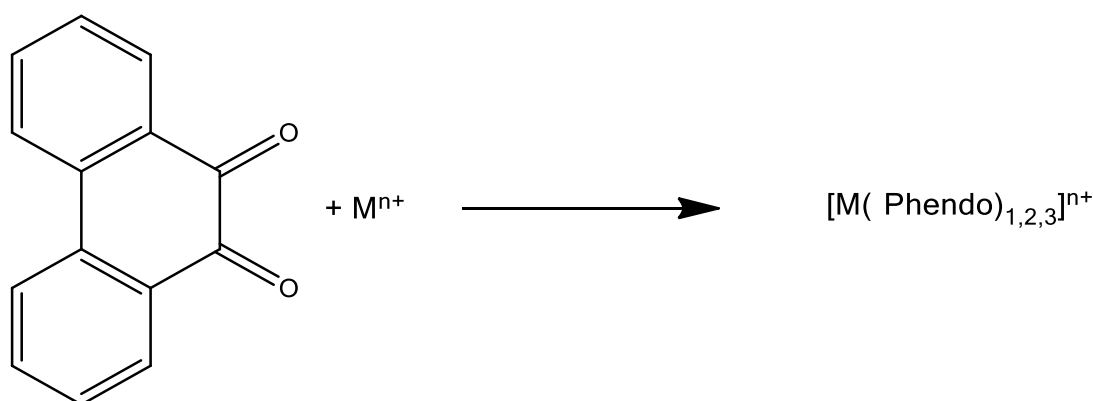


Abbildung 17: Reaktionsgleichung für einfache Übergangsmetalle mit 9,10-Phenanthrendion.^[59]

Die Arbeitsgruppe um Haendler et al.^[67] hat mit solvatfreien Startmaterialien experimentiert. Es wurden folgende Komplexe untersucht: MnBr₂·Phendo, CoBr₂·Phendo, ZnBr₂·Phendo, CdBr₂·Phendo, InBr₃·Phendo, SnBr₄·Phendo, NiBr₂·2Phendo, HgBr₂·2Phendo, FeBr₃·3Phendo, MoO₂Br₃·Phendo und MoO₂Cl₂·Phendo. Die Verbindungen sind – mit Ausnahme der rot gefärbten Quecksilberverbindung – allesamt violett bis schwarz.

Weitere Phenanthrensemiquinato-Komplexe wurden über Übergangsmetallcarbonyle^{[68][69][70]} mit M = V, Cr, Mn, Fe^[71], Co, Ni, Mo^[72] und W hergestellt. Dabei werden zwei bis drei Semiquinato-Liganden an das Übergangsmetall gebunden. Diese Reaktionsgleichungen werden in Abbildung 18 dargestellt. Der Fe(Phensq)₃·Phendo-Komplex wurde mittels magnetischer Messungen und Mößbauerspektroskopie analysiert.

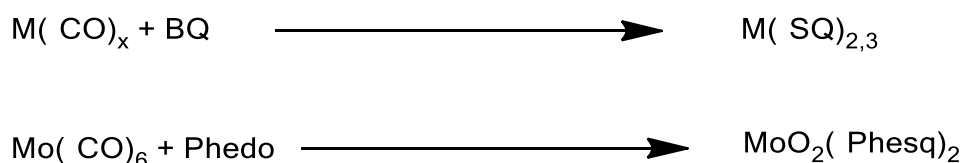


Abbildung 18: Reaktionsgleichung^[59] von Übergangsmetallcarbonylen mit Benzoquinonderivaten (BQ) und von Molybdänhexacarbonyl mit 9,10-Phenanthrendion.

Abbildung 19 zeigt den [Ni(Phensq)₂Py₂]-Komplex^[73] in seiner Kristallstruktur. Das Nickel(II)ion ist oktaedrisch von vier Sauerstoffatomen der Phenanthrensemiquinon-Liganden und von zwei jeweils zu einem Pyridin gehörenden Stickstoffatomen umgeben. In der äquatorialen Ebene befinden sich N1, O1, O3 und O4. Die axialen Positionen besetzen N2 und O2. Es liegt also jeweils ein Pyridin in der äquatorialen und eines in der axialen Ebene. Für den ersten Phenanthrensemiquinato-Liganden bedeutet das, dass sich eines seiner Sauerstoffatome in der äquatorialen (O1) Ebene befindet und das andere in der axialen (O2). Beim zweiten Phenanthrensemiquinato-Liganden liegen hingegen beide Sauerstoffatome in der äquatorialen (O3 und O4) Ebene. Das [Ni(phensq)₂Py₂]-Molekül kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe P2₁/c. Die Elementarzelle hat die Abmessungen: a = 12,364 Å, b = 23,215 Å, c = 12,475 Å und β = 109,97°; das Volumen der Elementarzelle umfasst 3365 Å³.

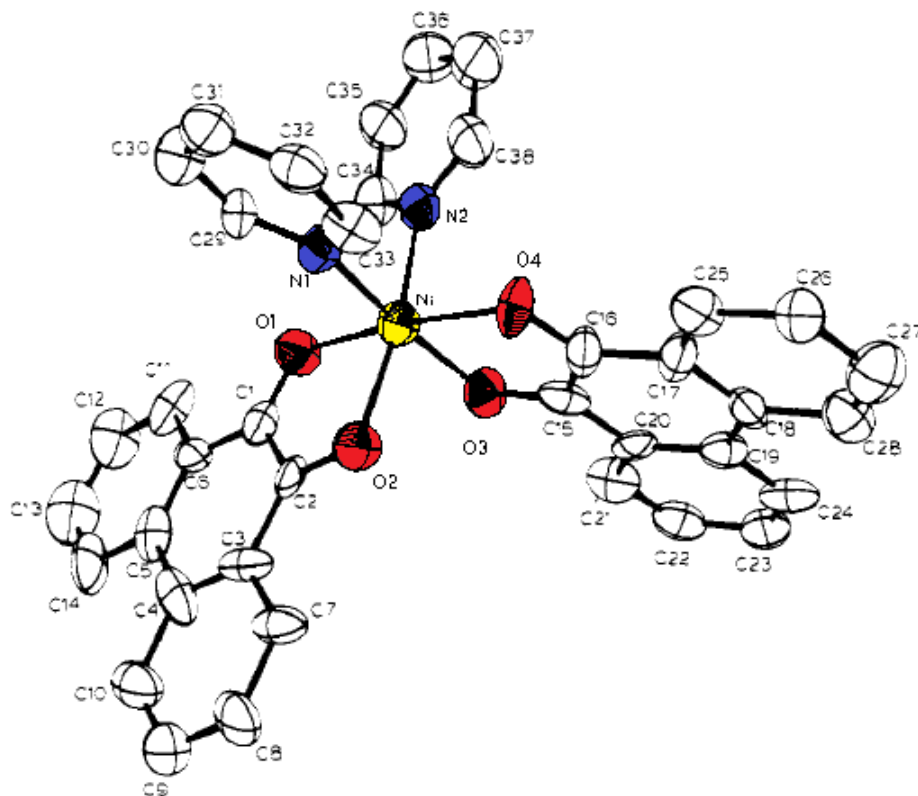


Abbildung 19: Ni(Phensq)₂Py₂-Komplex^[73]. Gelb: Ni, rot: O, blau: N.

Abbildung 20 zeigt die Molekülstruktur von [Fe(Phensq)₃]·Phedo^[74]. Das Eisen(III)ion ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen (O 1 bis 6) umgeben. Jeweils zwei gehören zu einem Phenanthrensemiquinonato-Liganden. In der Kristallstruktur ist ein vierter Ligand (O7 und O8) zu sehen, welcher unterhalb eines Phenanthrensemiquinonato-Liganden (O1 und O2) ein wenig verschoben angeordnet ist.

Die Elementarzelle dieses kristallisierten Komplexes weist eine trikline Symmetrie und eine Raumgruppe von P-1 auf. Die Ausdehnung der Elementarzelle beträgt $a = 8,832 \text{ \AA}$, $b = 15,621 \text{ \AA}$ und $c = 16,475 \text{ \AA}$. Die Winkel zwischen den Achsen der Elementarzelle betragen $\alpha = 117,36^\circ$, $\beta = 91,84^\circ$ und $\gamma = 91,75^\circ$. Das resultierende Zellvolumen umfasst $2015,06 \text{ \AA}^3$.

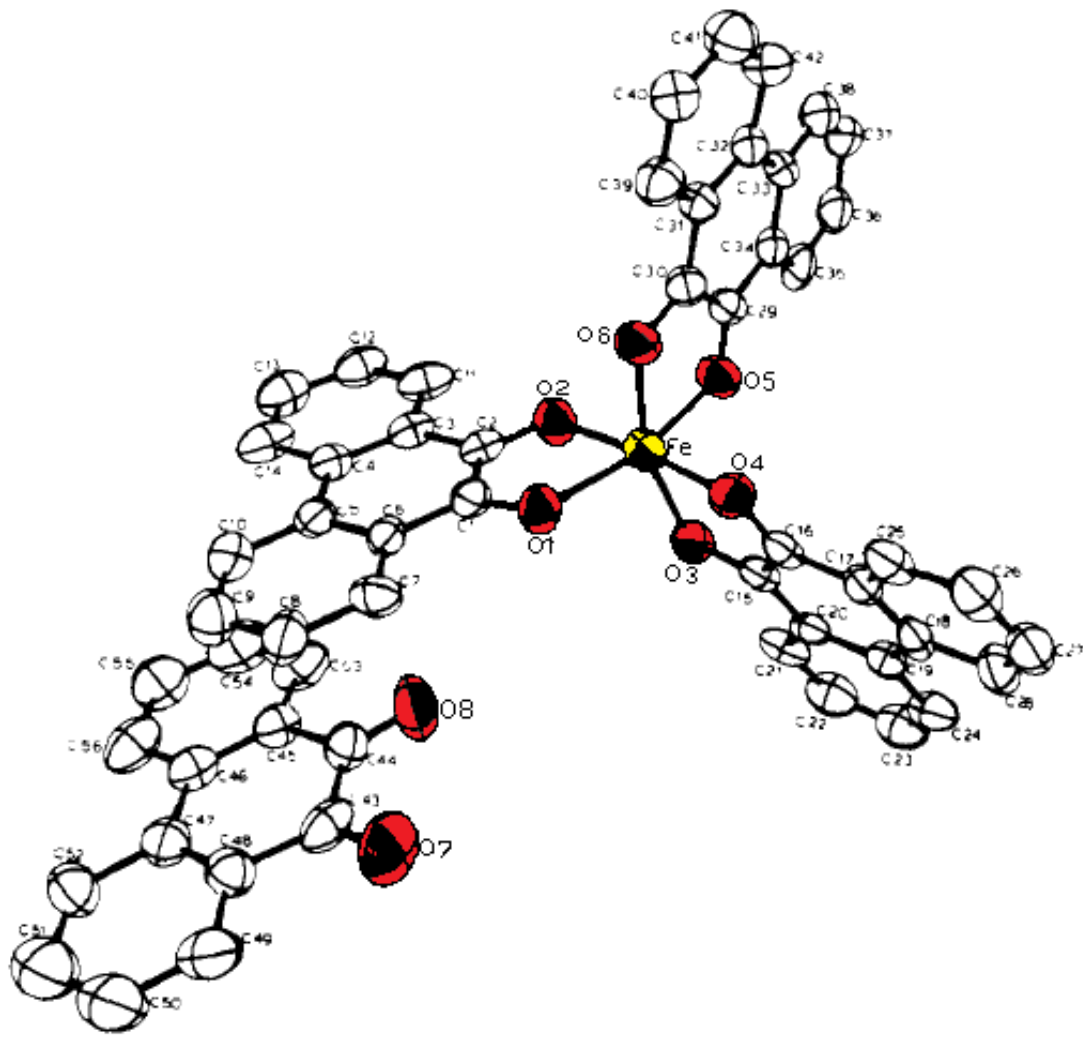


Abbildung 20: $[\text{Fe}(\text{Phensq})_3]\cdot\text{Phedo}$. Gelb: Fe, rot: O.^[74]

Tabelle 4: Abstände (in Å) der wichtigsten Atome in der Kristallstruktur.^[74]

Ligand 1	Abstand	Ligand 2	Abstand	Ligand 3	Abstand	Ligand 4	Abstand
C1 - O1	1,292(5)	C15 - O3	1,280(5)	C29 - O5	1,278(5)	C43 - O7	1,210(6)
C2 - O2	1,286(5)	C16 - O4	1,287(5)	C30 - O6	1,274(5)	C44 - O8	1,212(6)
C1 - C2	1,423(6)	C15 - C16	1,438(6)	C29 - C30	1,444(7)	C43 - C44	1,539(7)
C1 - C6	1,445(6)	C15 - C20	1,447(6)	C29 - C34	1,445(7)	C43 - C48	1,483(7)
C2 - C3	1,447(7)	C16 - C17	1,441(7)	C30 - C31	1,442(6)	C44 - C45	1,456(7)
C4 - C5	1,468(6)	C18 - C19	1,469(7)	C32 - C33	1,487(7)	C46 - C47	1,472(7)

Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Abstände von Atomen innerhalb der Molekülstruktur von $[\text{Fe}(\text{PheSq})_3]\cdot\text{Phedo}$. Es ist zu erkennen, dass die Bindungslängen der Liganden, die am Eisen(III)ion koordinieren, mit denjenigen von Phenanthrensemiquinonato-Liganden in guter Übereinstimmung sind. Der Ligand 4 ist jedoch ein Phenanthrendion, das über eine Wechselwirkung der Semiquinon- und Dion-Systeme unterhalb des Liganden 1 im Kristall zu finden ist.

Der Komplex $[\text{Fe}(\text{PheSq})_3]\cdot\text{Phedo}$ ist ein High-Spin-Komplex. Es liegen in den d-Orbitalen fünf ungepaarte Elektronen des Eisen(III)ions und eines jedes paramagnetischen Liganden. D.h. die zwei antibindenden Orbitale (dz^2 und dx^2-y^2) sind mit einem Elektron besetzt. Die resultierende Spinmultiplizität (S) beträgt 1 (Triplett). Abbildung 21 zeigt die photochemische Reaktion von $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ mit 9,10-Phenanthrendion zu $[\text{Ir}(\text{PheSq})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]^{[75]}$. Die Reaktion wurde in einem Uran enthaltenden Glas durchgeführt. Dieses Uranglas soll Wellenlängen unter 345nm aus dem Licht herausfiltern, damit dieser Teil des elektromagnetischen Spektrums keinen Einfluss auf die Reaktion ausübt. Das Produkt ist ein rot-braunes Pulver, das mittels Elementaranalyse (C: 61,0 %, H: 3,97 % und Cl: 3,65%) und IR-Spektrometrie (KBr-Pressling: $\nu_{\text{CO}}(\text{vs})$: 2024 cm^{-1} , 1616 cm^{-1} und 1596 cm^{-1}) charakterisiert wurde. Da der d^{10} -Komplex $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ eine stärkere Lewisbase ist als die Iridiumverbindung, wurde vermutet, dass das Pt auch photochemisch zu $[\text{Pt}(\text{PheSq})(\text{PPh}_3)_2]^{[75]}$ reagieren kann. Es konnte ein braunrotes Pulver isoliert und mittels Elementaranalyse (C: 65,9 %, H: 4,62 %) und IR-Spektroskopie (charakteristische IR-Absorptionen: 1610 cm^{-1} und 1588 cm^{-1}) charakterisiert werden.

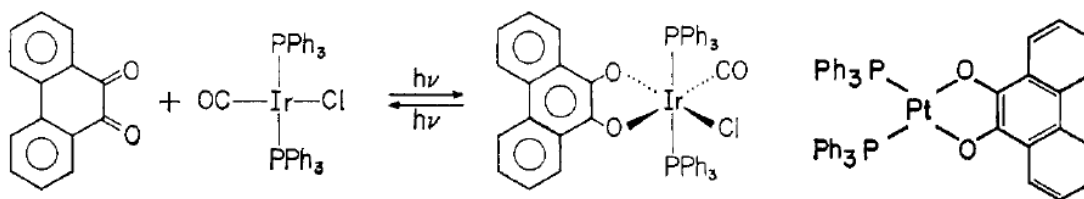


Abbildung 21: Photochemische Reaktion von $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}$ mit Phenanthrendion zu $[\text{Ir}(\text{Phensq})(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$ und $[\text{Pt}(\text{Phesq})(\text{PPh}_3)_2]$.^[75]

4.4 Gadolinium-Semiquinonato-Komplex^{[76][77]}

Gatteschi et al.^{[76][77]} konnten in jüngerer Vergangenheit zwei verschiedene Gadolinium-Semiquinon-Komplexe darstellen: $[\text{Gd}(\text{Hbpz}_3)_2(\text{dtbsq})] \cdot 2\text{CHCl}$ (a)^[76] und $[\text{Gd}_2(\text{Hbpz}_3)_2(\text{dtbsq})_4]$ (b)^[77] (Abbildung 22). Die Liganden sind Hydrotris(pyrazolyl)borat (Hbpz_3) und 3,5-di-tert.-butylsemiquinonato (dtbsq).

Das Gadolinium-Monomer kristallisiert im orthorhombischen System mit einer Raumgruppe von $\text{Pca}2_1$. Die Elementarzelle hat ein Volumen von 4529 \AA^3 . Das Gadolinium-Dimer kristallisiert in der triklinen $\bar{P}1$. Das Zellvolumen beträgt 5793 \AA^3 , mit einem Z von zwei. Weitere Details der Elementarzellen sind in Tabelle 5 aufgelistet. Da das Datenset nicht optimal war, ist die Präzision in den Bindungsabständen für die relevanten C-O- und C-C-Bindungen verringert. Bei den Semiquinonatoliganden, die später in der vorliegenden Dissertation betrachtet werden, konnten Datensätze hervorragender Qualität gesammelt werden und den kristallographischen Nachweis liefern, dass alle Lanthanoide Komplexe mit Semiquinonatoliganden bilden. Tabelle 5 zeigt die Kristalldaten der beiden Gadoliniumkomplexe.

Die beiden Komplexe a und b wurden mittels eines SQUID magnetisch charakterisiert. Abbildung 23 zeigt auf der linken Seite die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld und auf der rechten Seite das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Magnetisierung mit den schwarzen Kreisen wurde bei einer Temperatur von 2,15 K aufgenommen, während die weißen Kreise bei 4,5 K entstanden sind. Die Variation des angelegten magnetischen Feldes reicht von 0 T bis 7 T. Die Magnetisierung erreicht Werte bis zu $5,5 \mu_B$. Die magnetischen Daten konnten mittels einer Brillouin-Funktion mit dem Grundzustand von $S = 3$ gut reproduziert werden.

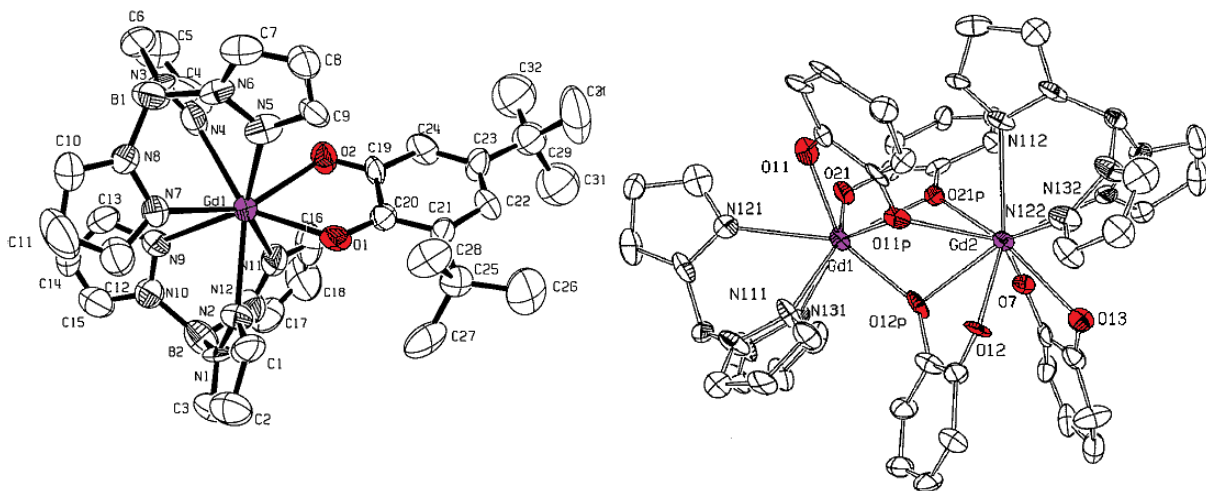


Abbildung 22: Gd-Monomer (a) ^[76] und -Dimer (b) ^[77] von Gatteschi et al.

Das χT -Produkt bei 245 K liegt bei ca. $7,9 \text{ emuKmol}^{-1}$. Dieser Wert war bei hohen Temperaturen für ein unkorreliertes Spinsystem von $7/2$ und $1/2$ mit einem g von 2,00 etwas tiefer als der erwartete Wert ($\chi T = 8,25 \text{ emuKmol}^{-1}$). Bei Temperaturen kleiner 10 K ist χT bei $5,98 \text{ emuKmol}^{-1}$. Dies deutet auf antiferromagnetische Kopplung hin. Die erhaltenen Werte passen gut zu einem Grundzustand von $S = 3$ und einem angeregten Zustand von $S = 4$.

Abbildung 24 zeigt die magnetischen Messungen des Gd-Dimers (b). Auf der linken Seite ist die Magnetisierung in Abhängigkeit von dem angelegten magnetischen Feld bei konstanter Temperatur (Kreise: 2,4 K, Dreieck: 4,7 K) zu sehen und auf der rechten das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 5: Vergleich der Kristalldaten der beiden Gadolinium-Komplexe.

Verbindung:	a	b
System	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	$Pca2_1$	$\bar{P}1$
a [Å]	19,776	16,735
b [Å]	12,069	17,705
c [Å]	18,975	19,553
α [°]	90	99,680
β [°]	90	109,960
γ [°]	90	107,350
V [Å ³]	4528,89	5793,42
Z	4	2
R [I > 2 σ (I)]	0,1215	0,0997

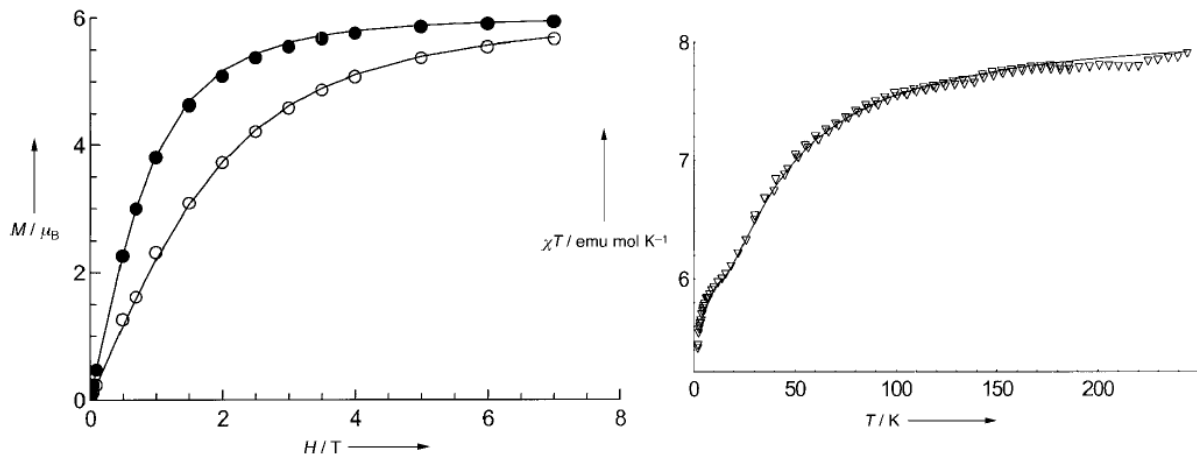


Abbildung 23: Magnetische Messung von $[\text{Gd}(\text{Hbpz}_3)_2(\text{dtbsq})] \cdot 2\text{CHCl}$ (a). Links die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld und rechts das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Magnetisierung bei 2,4 K liegt bei $13,7 \mu_B$ und bei einer Temperatur von 4,7 K bei $\sim 12,5 \mu_B$. Die gemessene Sättigungsmagnetisierung der 2,4 K Kurve ist ein wenig geringer als die erwartete Magnetisierung von $14 \mu_B$ für einen Grundzustand von $S = 7$ bei hohen Magnetfeldern (6 T). Die Magnetisierung bei kleineren angelegten Feldern ist geringer als erwartet für einen Grundzustand von $S = 7$. Daraus folgt, dass Grundzustände mit kleineren S besetzt werden. Diese sind auch bei Temperaturen von 4 K thermisch besetzt.

Das χT -Produkt wird mit sinkenden Temperaturen immer kleiner, was auf antiferromagnetische Kopplung zwischen den paramagnetischen Spinzentren hindeutet. Das χT -Produkt bei einer Temperatur von 300 K liegt bei $17,24 \text{ emu K mol}^{-1}$.

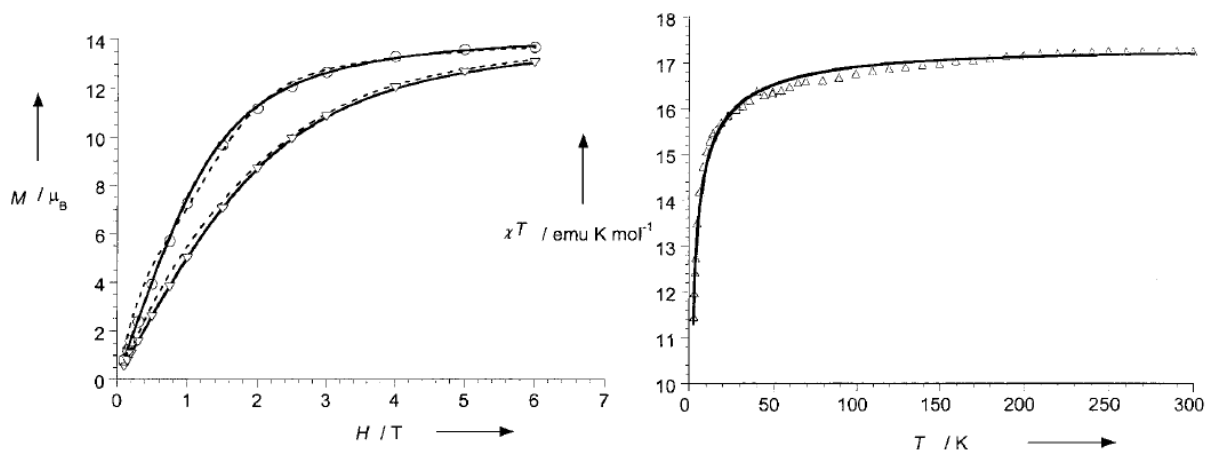


Abbildung 24: Magnetische Messungen von $[\text{Gd}_2(\text{Hbpz}_3)_2(\text{dtbsq})_4]$ (b). Links die Magnetisierung in Abhängigkeit von dem angelegten Feld und rechts das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der theoretische Wert für das χT -Produkt bei 300 K liegt bei $17,25 \text{ emuKmol}^{-1}$ für $S = 7/2$ und vier $S = 1/2$ unabhängigen Spins mit einem $g = 2,00$. Der gemessene Wert stimmt also gut mit den theoretischen Werten überein. Des Weiteren fällt ein hoher Wert für das χT -Produkt bei tiefen Temperaturen auf: $\chi T(2,5 \text{ K}) = 10,97 \text{ emuKmol}^{-1}$. Die langsame Abnahme des χT -Produktes scheint aus nicht kompletter Spinkompensation zu resultieren.

Zusammengefasst konnten Gatteschi et al. mit ihren Studien zeigen, dass auch Semiquinone mit Lanthanoiden reagieren und damit geeignet sind Einzelmolekülmagneten von 4f- oder 3d-4f-Koordinationsclustern zu synthetisieren. Weitere Details und Analysen sowie EPR-Messungen finden sich bei Gatteschi et al.^{[76][77]}

5 Fe₁₄- und Fe₉-Koordinationscluster

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Dissertation zur Eisenchemie vorgestellt. Eisen in der Oxidationsstufe +III ist im Zusammenhang mit magnetischen Eigenschaften sehr interessant, weil es als high-spin Komplex fünf ungepaarte d-Elektronen besitzt. Dies ist für den d-Block das zu erreichende Maximum an ungepaarten Elektronen.

Von Teat et al.^{[78][79]} ist ein von den Autoren eingehend untersuchter [Fe₁₄(L)₆O₆(OMe)₁₈X₆]-Cluster mit dem Liganden 1H-Benzotriazol bekannt. Daraus lässt sich schließen, dass Eisen in der Oxidationsstufe +III zuverlässig mit 1H-Benzotriazol reagiert, was auch die eigenen Experimente im Rahmen dieser Dissertation belegen. Durch die Variation von Startmaterial und Bedingungen sollen in der vorliegenden Arbeit einander ähnliche Koordinationscluster synthetisiert werden. Danach sollen Eisen(III)ionen durch Lanthanoide ersetzt oder der Koordinationscluster erweitert werden um die eventuell vorhandenen magnetischen Eigenschaften zu manipulieren.

5.1 (HNEt₃)[Fe₁₄Btz₇(μ₃-O)₆(μ₄-O)₃(OH)₂(μ₂-OMe)₉Cl₉(MeOH)₂].8MeOH

Bei der Reaktion von Eisen(II)chlorid tetrahydrat mit 1H-Benzotriazol und Triethylamin in Methanol konnten strukturell sehr ähnliche Koordinationscluster synthetisiert werden. Diese ähneln sich sowohl untereinander, als auch denen von Teat et al.^{[78][79]}

Die Formel eines der erhaltenen Koordinationscluster ist (HNEt₃)[Fe₁₄Btz₇(μ₃-O)₆(μ₄-O)₃(OH)₂(μ₂-OMe)₉Cl₉(MeOH)₂].8MeOH (**1**). Dieser ist in Abbildung 25 dargestellt. Dort ist zu erkennen, dass zwei Arten von Benzotriazolatligenanden im System vorhanden sind. Sieben Benzotriazolatligenanden sind mit allen drei Stickstoffatomen an einem Eisen(III)ion gebunden und zwei mit nur je zwei Stickstoffatomen.

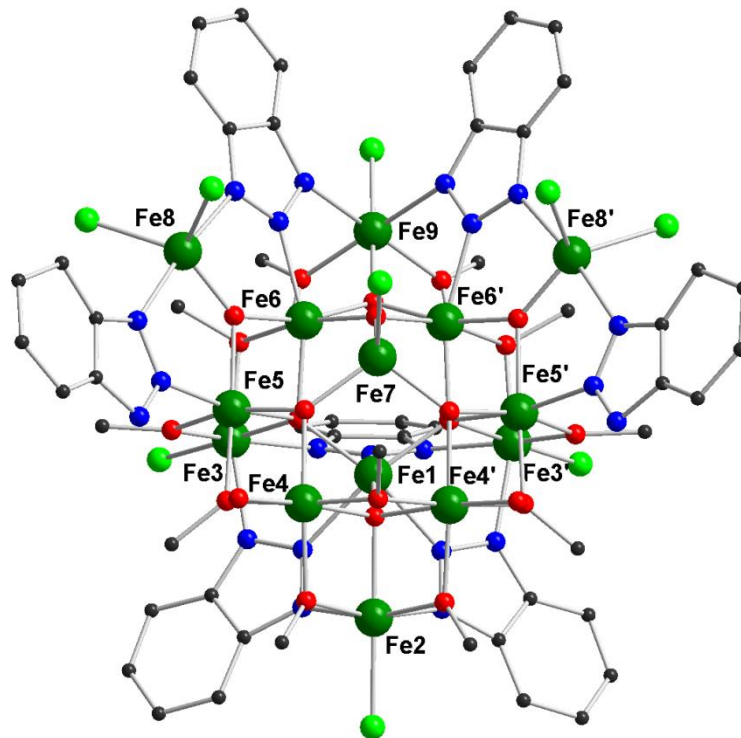


Abbildung 25: $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-O})_6(\mu_4\text{-O})_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OMe})_9\text{Cl}_9(\text{MeOH})_2]$ -Koordinationscluster (1).

Abbildung 26 zeigt die Kernstruktur des $(\text{HNEt}_3)[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_7(\mu_3\text{-O})_6(\mu_4\text{-O})_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OMe})_9\text{Cl}_9(\text{MeOH})_2] \cdot 8\text{MeOH}$ -Koordinationsclusters (1). Er ist aus einem zentralen $\{\text{Fe}_6\}$ -Ring (Fe4, Fe5 und Fe6) aufgebaut, der eine Bipyramide (Fe1 und Fe7) darstellt. Die anderen sechs Eisen(III)ionen (Fe2, Fe3, Fe8 und Fe9) überkappen jeweils eine Fläche der hexagonalen Bipyramide. Des Weiteren existiert eine Spiegelebene innerhalb der Molekülstruktur. Diese verläuft ausgehend von Fe9 nach unten durch Fe1 und Fe7, wo sie unterhalb von Fe2 das Molekül verlässt. Durch die Spiegelebene sind Fe3, Fe4, Fe5, Fe6 und Fe8 symmetrieäquivalente Ionen in der Verbindung, während Fe1, Fe2, Fe7 und Fe9 auf der Spiegelebene liegen.

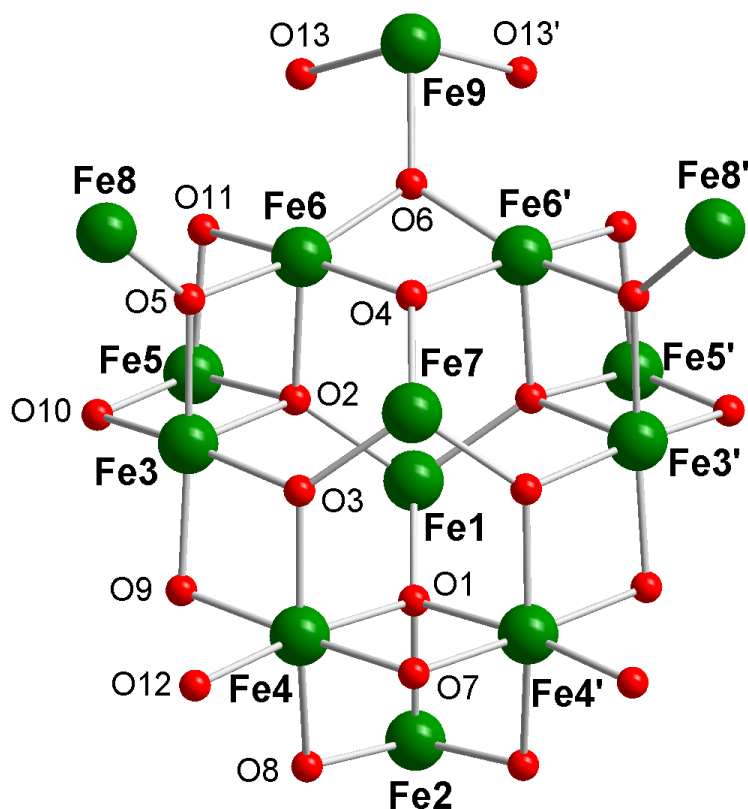


Abbildung 26: Ansicht der Kernstruktur des $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-O})_6(\mu_4\text{-O})_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OMe})_9\text{Cl}_9(\text{MeOH})_2]$ -Koordinationsclusters (1).

Die Eisen(III)ionen im $\{\text{Fe}_6\}$ -Ring sind über $\mu_2\text{-OMe}$ und $\mu_3\text{-O}^{2-}$ verbunden. Die beiden Fe4 miteinander und Fe4' mit Fe5 sind über $\mu_2\text{-OMe}$ (O7 und O9) verbunden. Die beiden Fe6 untereinander und Fe5 mit Fe6 sind dagegen über $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O5 und O6) zusammengefügt. Die überkappenden Fe1 und Fe7 sind mit dem zentralen $\{\text{Fe}_6\}$ -Ring über $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (O3 und O4) und $\mu_4\text{-O}^{2-}$ (O1 und O2) verbunden. Fe1 ist mit Fe4, Fe5 und Fe6 mit $\mu_4\text{-O}^{2-}$ verbunden, außerdem über drei Benzotriazolatligenanden, die mit jeweils jedem seiner Stickstoffatome mit einem Eisen(III)ion (Fe2 und Fe3) verbunden sind. Fe7 ist wie Fe1 nur über $\mu_3\text{-O}^{2-}$ mit dem $\{\text{Fe}_6\}$ -Ring verbunden und besitzt darüber hinaus ein terminales Chloridanion.

Die Fe3 haben eine Verbindung über Benzotriazolatligenanden mit sich selbst und zu Fe1 und Fe2. Des Weiteren liegen $\mu_2\text{-OMe}$ (O10 und O11) verbrückende Ligenanden vor, welche Verbindungen mit Fe5 und Fe6 herstellen. Um die Koordinationssphäre zu sättigen existiert ein terminales Chlorid an Fe3.

Das Fe2 verhält sich wie das Fe3, ist aber außerdem mit beiden Fe3 und Fe1 über jeweils einen Benzotriazolatligenanden verbunden. Weiterhin ist es über ein $\mu_4\text{-O}^{2-}$ (O1)

mit Fe1 und beiden Fe4 gekoppelt und darüber hinaus über zwei μ_2 -OMe (O8) mit jeweils einem Fe4. Analog zu Fe3 besitzt Fe2 ebenfalls ein terminales Chloridanion.

Fe8 ist mit Fe5 und Fe6 über μ_3 -O²⁻ (O5) verbunden und ebenso mit den umgebenen Benzotriazolatlignanden. Fe8 verfügt über zwei terminale Chloridanionen.

Fe9 ist mit beiden Fe6 über ein μ_3 -O²⁻ (O6) und über die umgebenden Benzotriazolatlignanden verbunden. Diese verbinden das Fe9 auch mit beiden Fe8 über die letzten beiden Stickstoffatome im Benzotriazolatlignanden. Das Fe9 besitzt ein terminales Chloridanion und zwei Methanol-Lignanden (O13).

Abbildung 27 zeigt den $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_7(\mu_3\text{-O})_6(\mu_4\text{-O})_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OMe})_9\text{Cl}_9(\text{MeOH})_2]$ -Koordinationscluster (1) in der Elementarzelle. Es ist zu erkennen, dass ein Koordinationscluster von sechs weiteren in der b-c-Ebene umgeben ist. Aus der Sicht auf die a-c-Ebene ist zu erkennen, dass der Kristall aus Koordinationsclusterschichten aufgebaut ist. Diese sind entlang der a-Achse mit der Stapelfolge AA gestapelt.

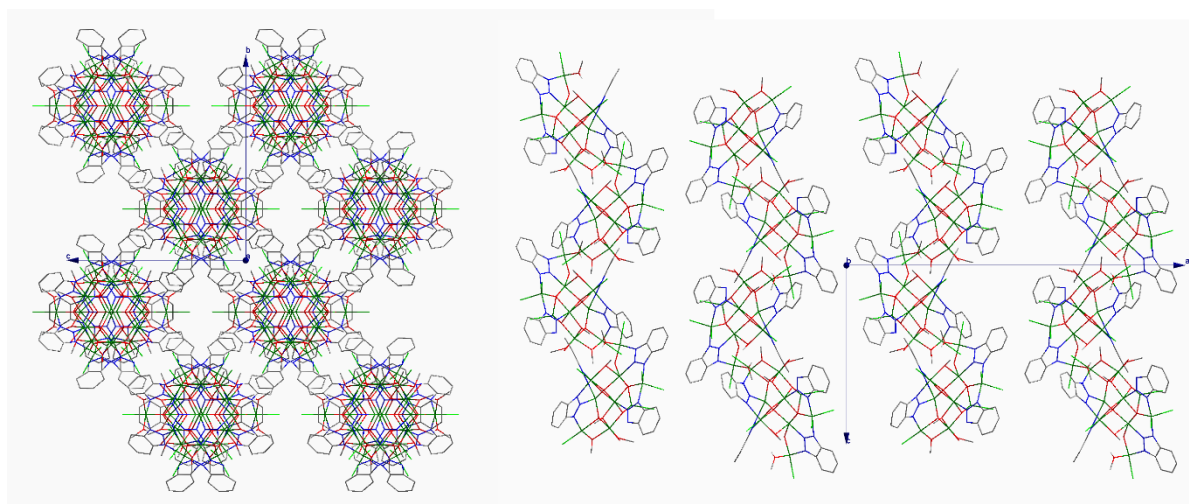


Abbildung 27: Packung in der Elementarzelle des $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-O})_6(\mu_4\text{-O})_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OMe})_9\text{Cl}_9(\text{MeOH})_2]$ -Koordinationsclusters (1). Sicht auf die b-c-Ebene (links) und die a-c-Ebene (rechts).

5.2 $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{MeOH}$

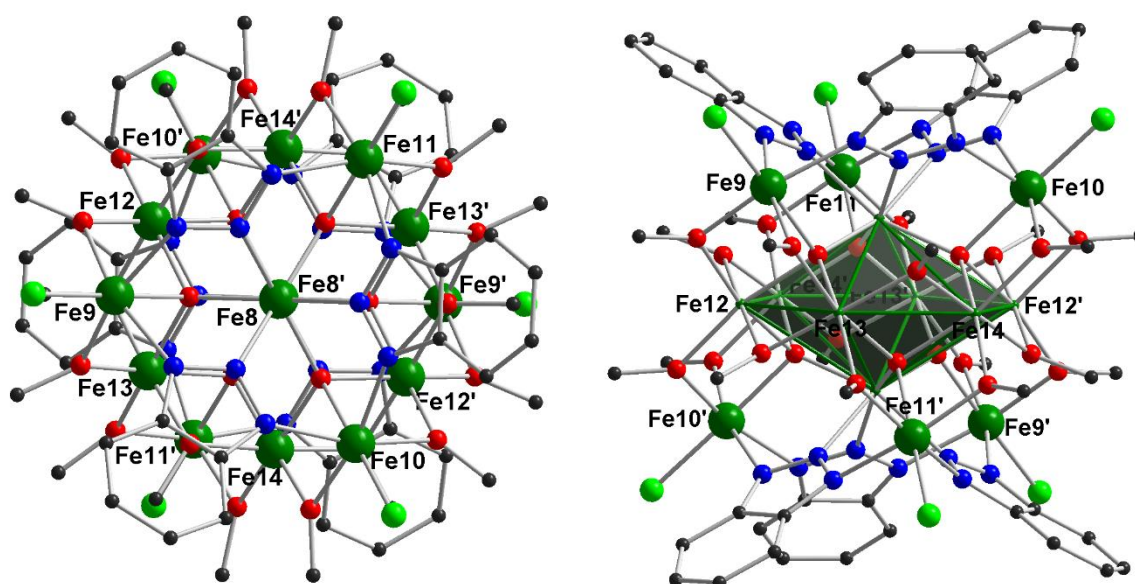


Abbildung 28: $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]$ -Koordinationscluster (**2**) von der Spitze der hexagonalen Bipyramide (links) und der Seite (rechts) betrachtet.

Abbildung 28 zeigt den $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]\cdot 2\text{MeOH}$ -Koordinationscluster (**2**) von oben (links) und der Seite (rechts). Dieser Koordinationscluster ist im Clusterkern in Form einer hexagonalen Bipyramide aufgebaut. Jeweils drei Eisen(III)ionen überkappen eine Fläche oberhalb und unterhalb des $\{\text{Fe}_6\}$ -Ringes. Die überkappeten Flächen sind zueinander verschoben. Daraus resultieren eine C_3 -Achse entlang der Spitzen der hexagonalen Bipyramide und drei C_2 -Achsen durch gegenüberliegende Eisen(III)ionen im $\{\text{Fe}_6\}$ -Ring. Die überkappenden Eisen(III)ionen sind durch ihre terminalen Chloride gekennzeichnet. Diese sind über die $\mu_2\text{-OMe}$ mit dem $\{\text{Fe}_6\}$ -Ring verbunden und über die Benzotriazol-Liganden mit der Spitze der Bipyramide sowie mit den anderen beiden überkappenden Eisen(III)ionen.

Abbildung 29 zeigt die Elementarzelle des $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]$ (**2**), wobei die b-c-Ebene zu sehen ist. Die einzelnen Koordinationscluster sind in einer Reihe angeordnet, welche auf der Mitte der b-Achse beginnt und im 45° Winkel entlang der Diagonalen der a-c-Ebene verläuft. Diese Stränge bilden Schichten mit der Schichtfolge AB. Innerhalb der einzelnen Stränge befinden sich die Koordinationscluster nicht direkt hintereinander, sondern die Benzotriazol-Liganden bilden eine Tasche, in die ein $\mu_2\text{-OMe}$ eines überkappenden Eisen(III)ions des gegenüberliegenden Clusters hineinragt.

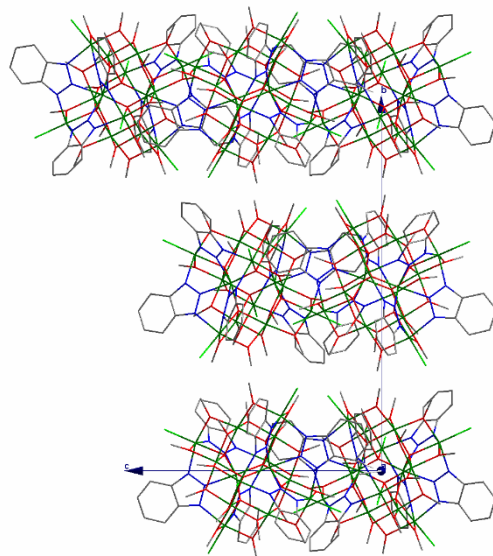


Abbildung 29: Elementarzelle des $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]$ -Koordinationsclusters **(2)** Sicht auf die b-c-Ebene.

5.3 $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 12\text{MeOH}$

Es konnte ein faszinierendes Nebenprodukt bei der Synthese von $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]$ - **(1)** und $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_7(\mu_3\text{-O})_6(\mu_4\text{-O})_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OMe})_9\text{Cl}_9(\text{MeOH})_2]$ - **(2)** Koordinationsclustern isoliert werden: ein Fe_9 -Koordinationscluster mit der Formel $[\text{Fe}_4\text{Fe}_5(\mu_3\text{-O})_2\text{Btz}_{10}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{10}(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{MeOH}$ **(3)** und $[\text{Fe}_4\text{Fe}_5\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 11\text{MeOH}$ **(4)**. Bei weiteren Experimenten konnte der Anteil von $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2\text{Btz}_{10}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{10}(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{MeOH}$ **(4)** durch die Verschiebung des Gleichgewichtes erheblich gesteigert werden. Dabei konnte ein weiterer nahezu identischer Kristall isoliert werden: $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2\text{Btz}_{10}\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{10}(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 12\text{MeOH}$ **(3)**. Der Hauptunterschied zwischen den Clustern liegt in den Kristalllösungsmitteln. Diese können variieren, da das Lösungsmittel der Reaktion mit Methanol immer Wasser enthält. Des Weiteren können innerhalb des Clusters Methanol und Wasser ausgetauscht werden.

In den Arbeiten im Rahmen der vorliegenden Dissertation war eine gezieltere Synthese möglich als bei den weiter oben zitierten Publikationen, da die Reaktionsbedingungen inzwischen besser bekannt sind als zuvor. So ist beispielsweise mittlerweile erforscht, dass es für die Synthese wichtig ist, nach der Zugabe von Triethylamin (mind. 8 Jahre alt) erneut Eisen(II)dichlorid tetrahydrat zuzugeben. Denn sonst liegen zu wenige Eisen(II)ionen für die Synthese der Koordinationscluster in der Lösung vor. Hierbei darf aber nicht zu viel Base zugegeben werden, da dies alles Ei-

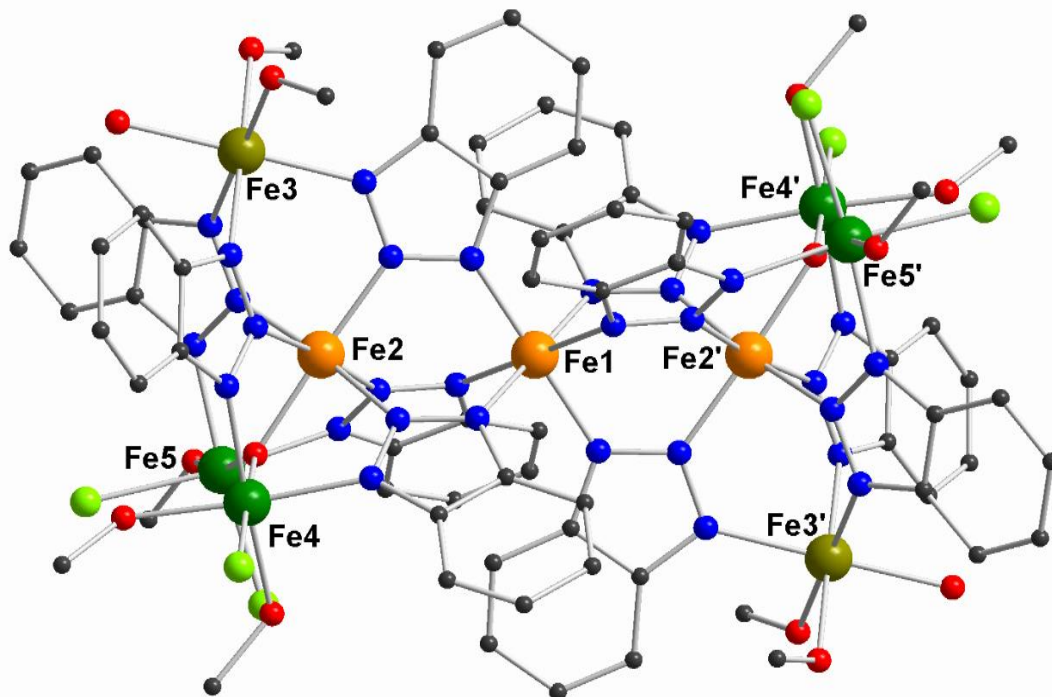


Abbildung 30: $[\text{Fe}_9\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ -Koordinationscluster **(3)** und **(4)**.

sen(II) zu Eisen(III) oxidieren würde. Abbildung 30 zeigt den $[\text{Fe}_9\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ -Koordinationscluster **(3)**.

Der $[\text{Fe}_9\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ -Koordinationscluster **(3)** ist aus zwei über eine Ecke verknüpften Eisentetraedern aufgebaut. Mit dieser Eckenverknüpfung fällt auch das Inversionszentrum zusammen. Das zentrale Eisenion ist oktaedrisch von sechs Stickstoffatomen umgeben, die zu sechs verschiedenen Benzotriazolatligen gehören. Über diese Benzotriazolate ist das zentrale Eisenion mit den anderen acht Eisenionen verbunden.

Jeder Tetraeder verfügt über ein zentrales Eisenion, das sich in der Mitte des gedachten Tetraeders befindet und ebenso oktaedrisch koordiniert ist. Zu der Koordinationssphäre gehören fünf Stickstoffatome von fünf verschiedenen Benzotriazolatligen und ein $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Dieses zentrale Eisenion ist mit jeweils zwei Benzotriazolaten und einem $\mu_3\text{-O}^{2-}$ mit den drei äußeren Eisenionen verbunden, wobei die äußeren drei Eisenionen unterschiedliche Koordinationssphären aufweisen. Diese Inversion ist symmetrisch mit den gegenüberliegenden drei Eisenionen. Die äußeren Eisenionen haben eines gemeinsam, nämlich oktaedrische Koordinationssphären. Ein Eisenion besitzt zwei terminale Chloridanionen, ein gebundenes Methanolmolekül, $\mu_3\text{-O}^{2-}$ und zwei Stickstoffatome von Benzotriazolatligen. Das nächste Eisenion ist umgeben von einem Chloridanion, zwei Methanolmolekülen, einem $\mu_3\text{-O}^{2-}$ und zwei Stickstoff-

atomen von Benzotriazol-Liganden. Das dritte Eisenion verfügt über drei gebundene Methanolmoleküle und drei Stickstoffatome von drei verschiedenen Benzotriazol-Liganden.

Die Elementarzelle ist einfach, da nur ein $[\text{Fe}_9\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 11\text{MeOH}$ -Koordinationscluster (**4**) enthalten ist. Das Kristallsystem ist triklin und die Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Abmessungen der Zellenachsen sind $a = 14,196 \text{ \AA}$, $b = 15,317 \text{ \AA}$ und $c = 16,400 \text{ \AA}$; die Winkel $\alpha = 96,796^\circ$, $\beta = 104,813^\circ$ und $\gamma = 114,445^\circ$. Das Zellvolumen beträgt $3034,9 \text{ \AA}^3$.

Auf den ersten Blick fällt auf, dass eine neutrale Gesamtladung nicht mit neun Eisen(III)ionen erhalten werden kann, da insgesamt nur zehn Benzotriazol-Liganden, zwei $\mu_3\text{-O}^{2-}$ und sechs Chloridanionen mit Eisenionen verbunden sind. Daraus lässt sich ableiten, dass eine Mischung aus Eisen(III)- und Eisen(II)ionen vorliegt, und zwar im Verhältnis von 4 : 5.

Die Bindungslängen lassen auf die Oxidationsstufe der einzelnen Eisenionen schließen. Die Summe der Valenzbindungen anhand von Brese et al.^{[80][81]} ergibt für die einzelnen Eisenionen folgende Oxidationsstufen:

Fe1: 3,25; Fe2: 3,21; Fe3: 1,93; Fe4: 2,89; Fe5: 2,82.

Dabei ergibt sich für Fe3 eine Oxidationsstufe +2 und für Fe4 und Fe5 die Oxidationsstufe +3. Diese Methode eignet sich nur für High-Spin-Komplexe.

Die verschiedenen Eisenionen im Koordinationscluster $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ (**3**) und (**4**) haben verschiedene Oxidationsstufen und verschiedene Spinzustände. Tabelle 6 zeigt welche Eisenionen welche Oxidationsstufe und Spinzustand haben. Die Eisenionen Fe1, 2, 2', 3 und 3' sind in der Oxidationsstufe II, während die Eisenionen Fe4, 4', 5 und 5' in der Oxidationsstufe III vorliegen. Des Weiteren sind die verschiedenen Eisenionen auch in verschiedenen Spinzuständen. Die Eisen(II)ionen Fe1, 2, 2' haben einen Low-Spin-Zustand, welcher diamagnetisch ist. Die beiden Eisen(II)ionen Fe3 und 3' besitzen einen High-Spin-Zustand und sind damit paramagnetisch. Die vier Eisen(III)ionen Fe3, 3', 4 und 4' sind ebenso im High-Spin-Zustand und damit paramagnetisch.

Tabelle 6: Oxidationsstufe und Spinzustand der einzelnen Eisenionen im $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ -Koordinationscluster **(3)** und **(4)**.

Eisen	Ox.stufe	H-/L-Spin	Magnetismus	ungepaarte e
Fe1	II	LS	diamagnetisch	0
Fe2, 2'	II	LS	diamagnetisch	0
Fe3, 3'	II	HS	paramagnetisch	4
Fe4, 4'	III	HS	paramagnetisch	5
Fe5, 5'	III	HS	paramagnetisch	5

Durch die verschiedenen Oxidationsstufen der neun Eisenionen im Koordinationscluster sind interessante Mößbauer-Spektren möglich, da jede Oxidationsstufe und jeder Spinzustand zu einem anderen Multiplett aufspalten. Dies ist für Eisenverbindungen äußerst ungewöhnlich, da Eisen nicht sehr viele gemischt valente und verschiedene Spinzustände in einer einzigen Verbindung aufweist.

Für die magnetischen Messungen in einem SQUID sind ebenso interessante Ergebnisse zu erwarten, da es in diesem Koordinationscluster $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ **(3)** und **(4)** sechs paramagnetische Eisenionen (Fe3, 4 und 5) gibt. Dabei existieren immer zwei Eisendreiecke, in denen jedes Eisenion eine andere chemische Umgebung besitzt.

Dieser Koordinationscluster konnte ab diesem Stand nicht weiter charakterisiert werden, da das gezielte Verschieben des Gleichgewichts zu Gunsten der $[\text{Fe}_4^{\text{III}}\text{Fe}_5^{\text{II}}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ -Koordinationscluster **(3)** und **(4)** nicht möglich war. Ein Grund hierfür ist das Startmaterial selbst, denn es muss mit Eisen(II)chlorid und Triethylamin in Methanol gearbeitet werden. Dabei oxidiert ein großer Teil der Eisen(II)ionen zu Eisen(III).

5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Eisen-Benzotriazol-Komplexe

Zu Beginn der Forschungsarbeit konnten mit den Startmaterialien Eisen(II)dichlorid tetrahydrat und 1H-Benzotriazol zwei Fe_{14} -Koordinationscluster mit der Formel $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_7(\mu_3\text{-O})_6(\mu_4\text{-O})_3(\text{OH})_2(\mu_2\text{-OMe})_9\text{Cl}_9(\text{MeOH})_2]$ (**1**) und $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]$ (**2**) isoliert werden. Die Clusterstrukturen sind nur minimal unterschiedlich zu den vorher in der Literatur publizierten. Versuche diese Chemie durch Einbringung von anisotropen Lanthanoid(III)ionen zu erweitern führten bisher zu keinen brauchbaren Ergebnissen.

Bei manchen Reaktionen dieser Art konnte ein Nebenprodukt charakterisiert werden, ein Fe_9 -Koordinationscluster. Dieser konnte in weiteren Experimenten gezielt synthetisiert werden. Als Nebenprodukte traten dabei immer noch die beiden Fe_{14} -Koordinationscluster auf.

Der Fe_9 -Koordinationscluster mit der Formel $[\text{Fe}_9\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]\text{Cl}_2$ (**3**) und (**4**) wurde mittels Röntgenbeugung am Einkristall identifiziert. Sein herausragendes Alleinstellungsmerkmal ist das gemischt valente Eisen: Es existieren vier Eisen(III)ionen neben fünf Eisen(II)ionen in der Struktur.

Da dieses Resultat erst sehr spät am Ende der Forschungsarbeit auftrat, kann in der vorliegenden Dissertation noch nicht auf magnetische Messungen und Mößbauer-Spektroskopie eingegangen werden, hier ist weitere Forschung nötig und vorgesehen.

6 Ln₁₂-Koordinationscluster mit Benzotriazol-Liganden

Die Eisenkomplexe, die den Gegenstand des vorhergehenden Kapitels bilden, sind sehr stabil, und reagieren daher nicht weiter zu heterometallischen Verbindungen. Deshalb wurde wie bereits erwähnt der obige Ansatz nicht weiter verfolgt. Um neue Fe-4f-Komplexe zu synthetisieren, die auf 1H-Benzotriazol basieren, sollte stattdessen die Strategie gewählt werden mit der Synthese neuer Lanthanoidstrukturen zu beginnen, die anschließend mit 3d-Metallen modifiziert oder substituiert werden sollten.

Die Wahl fiel auf Lanthanoide als Ausgangspunkt, da diese sowohl über hohe Spinquantenzahlen, als auch über beträchtliche Anisotropiebeiträge verfügen, was sie zu idealen Kandidaten für die Synthese neuer Einzelmolekülmagneten werden lässt. Die maximale Zahl ungepaarter Elektronen unter den Lanthanoiden findet sich bei Gadolinium(III) mit sieben ungepaarten Elektronen, was über dem Maximum von fünf ungepaarten Elektronen bei Eisen(III) oder Mn(II)-high-Spin-Komplexen liegt. Die Anisotropie der Lanthanoide beruht auf der starken Spin-Bahn Kopplung und der daraus folgenden möglichen starken uniaxialen Aufspaltung ihrer elektronischen Zustände. Die 4f-Orbitale sind außerdem größer als die 3d-Orbitale und auch wesentlich diffuser, was zu einer deutlich größeren Zahl möglicher Ligandenfelder, aber auch zu verringerten magnetischen Wechselwirkungen mit anderen Metallionen führt. Darüber hinaus konnten in der Vergangenheit schon einige Lanthanoid-Einzelmolekülmagneten^{[82][26]} hergestellt werden, was einen weiteren Grund für die Wahl dieser Vorgehensweise darstellt: Es sollte in der vorliegenden Arbeit an Bewährtes angeknüpft und auf dieser Basis Neues entwickelt werden.

6.1 [Dy₁₂Btz₈(μ₃-OH)₁₆(μ₄-OH)(H₂O)₂₀(MeOH)₄]Cl₁₁·8MeOH·10,6H₂O

Bei der Reaktion von Dysprosium-Salzen mit Benzotriazol in Methanol in Gegenwart von Triethylamin konnten einige Ln₁₂-Koordinationscluster in verschiedenen kristallographischen Systemen und mit verschiedenen Clusterladungen synthetisiert werden. Grundsätzlich wurden schon Cluster ähnlicher Clusterstruktur^{[52][53][54]} mit anderen Liganden charakterisiert und publiziert.

Als Ergebnis der oben genannten Reaktion mit Dysprosium(III)chlorid hexahydrat konnte ein [Dy₁₂Btz₈(μ₃-OH)₁₆(μ₄-OH)(H₂O)₂₀(MeOH)₄]Cl₁₁·8MeOH·10,6H₂O-Einkristall (**5**) isoliert werden. Dieser Koordinationscluster hat eine Ladung von +XI. Dies ist die höchste beobachtete Ladung in diesem Typ von Cluster in der vorliegen-

den Dissertation. Abbildung 31 zeigt den Clusterkern von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}$ (**5**). Es ist zu erkennen, dass der Cluster aus vier $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ -Kubanen aufgebaut ist, welche sich jeweils zwei „Dysprosium-Ecken“ teilen. Die Kubane haben im vorliegenden Koordinationscluster eine Koordinationszahl von 9, was für Dysprosium üblich ist. Die Koordination besteht aus sechs $\mu_3\text{-OH}$, zwei Stickstoffatomen von jeweils einem Benzotriazol und dem $\mu_4\text{-OH}$. Die Sauerstoffatome der $\mu_3\text{-OH}$ haben eine tetraedrische Umgebung bestehend aus drei Dysprosium(III)ionen und ihrem Wasserstoffatom (OH).

Innerhalb des Clusters sind die anderen beiden „Dysprosium-Ecken“ eines Kubans mit jeweils drei Lösungsmittelmolekülen (H_2O und/oder MeOH) als Liganden versehen. Damit haben diese Dysprosium(III)ionen eine Koordinationszahl von 8: Sie binden drei Lösungsmittel-Moleküle, drei $\mu_3\text{-OH}$ und zwei Stickstoffatome von jeweils einem Benzotriazol. Die Lösungsmittel-Liganden sind völlig regelmäßig an den äußeren Dysprosium(III)ionen der $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ -Kubanen gebunden. Am „obersten“ Kuban sind an jedem Dysprosium(III)ion jeweils drei Wassermoleküle gebunden. In den beiden „mittleren“ Kubanen sind jeweils ein Methanolköle und zwei Wassermoleküle gebunden. Der „untere“ Kuban ist analog zum oberen Kuban aufgebaut und mit jedem Dysprosium(III)ion an drei Wassermoleküle gebunden.

Ein spezielles Charakteristikum ist das $\mu_4\text{-OH}$, welches nicht bei jedem Ln_{12} -Koordinationscluster vorhanden ist. Dieses $\mu_4\text{-OH}$ ist von vier Dysprosium(III)ionen umgeben, die die geteilten Ecken der vier Kubane darstellen. Durch diese quadratische Symmetrie entsteht eine statistische Fehlordnung, da das Wasserstoffatom des Hydroxids statistisch verteilt nach oben bzw. unten ausgerichtet ist.

Des Weiteren ist zu sehen, dass die Benzotriazolatligenanden mit allen drei Stickstoffatomen an je ein Dysprosium(III)ion gebunden sind. So entstehen „Taschen“, in denen Lösungsmittel kristallisieren können.

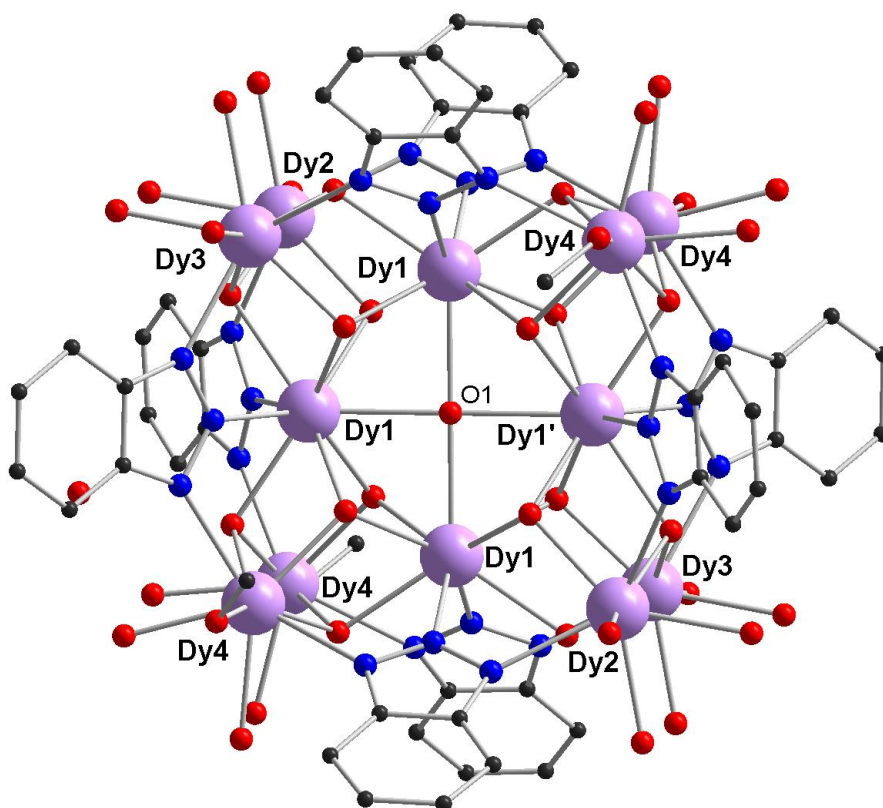


Abbildung 31: $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}$ -Koordinationscluster (**5**).

Abbildung 32 zeigt die Elementarzelle von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}\cdot 8\text{MeOH}\cdot 10,6\text{H}_2\text{O}$ (**5**). Der Koordinationscluster kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/m$. Die Abmessungen der Elementarzelle sind $a = 21,154 \text{ \AA}$, $b = 23,352 \text{ \AA}$, $c = 14,309 \text{ \AA}$ und $\beta = 95,197^\circ$. Der Zellinhalt umfasst zwei $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]$ -Koordinationscluster (**5**). Diese liegen beide auf der Hälfte der Länge der c -Achse. Die Mitte der Elementarzelle enthält einen kompletten Koordinationscluster. Auf den Ecken der a - b -Ebene befinden sich vier Koordinationscluster, welche zu jeweils einem Viertel in die Elementarzelle hineinragen. Damit besitzt die Elementarzelle ein $Z = 2$.

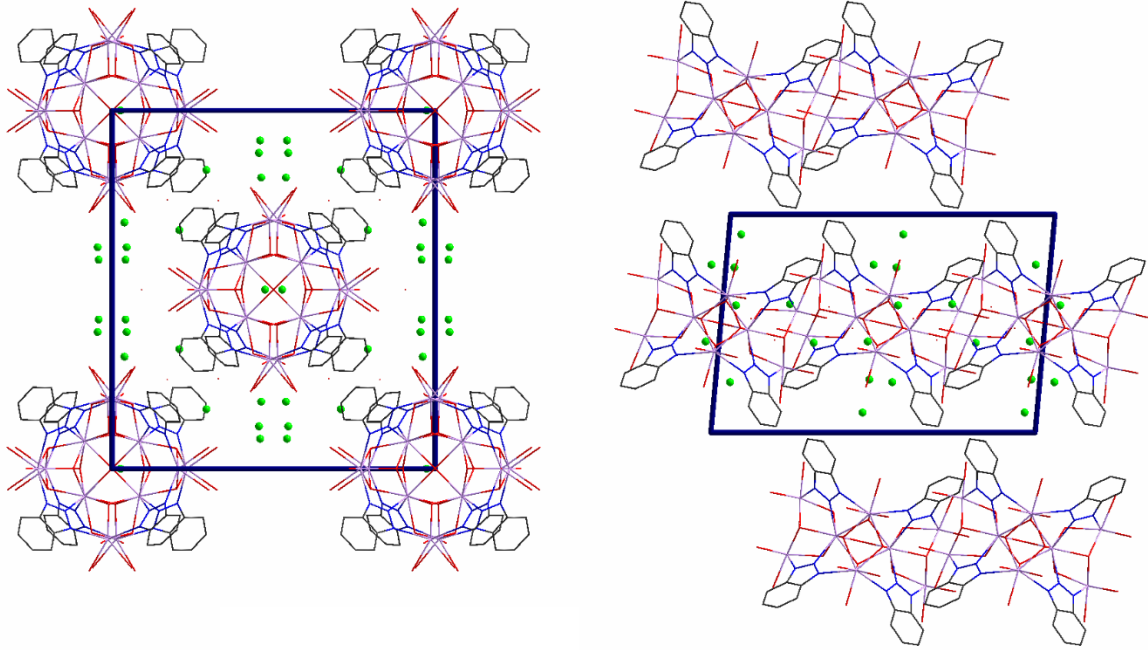


Abbildung 32: Elementarzelle des $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}$ -Koordinationsclusters (5). Links die Sicht auf die a-b-Ebene und rechts auf die a-c-Ebene.

6.2 $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2(\text{OH}_2)_2][\text{Ln}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_2$

Unter analogen Reaktionsbedingungen, wobei lediglich Dysprosium(III)chlorid hexahydrat gegen Yttrium(III)nitrat hexahydrate respektive Dysprosium(III)nitrat hexahydrat ausgetauscht wurde, entsteht ein ähnlicher Cluster mit der allgemeinen Formel $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ln}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_2$ mit Ln gleich Yttrium und Dysprosium.

- $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Y}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Y}_{12}(\mu_4\text{-OH})_{0,28}(\mu_3\text{-OH})_{16}\text{Btz}_8(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_3$
(6)
- $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{OH}_2)_2][\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_3$
(7)

Diese beiden Koordinationscluster sind isostrukturell. Von dem Y_{12} -Koordinationscluster konnte eine bessere röntgenographische Analyse angefertigt werden als vom Dysprosiumderivat. Daher konnten die sechs protonierten Triethylaminkationen auch isotrop verfeinert werden. Dieser Koordinationscluster ist in Abbildung 33 dargestellt.

Der auffälligste Unterschied gegenüber den im vorherigen Kapitel behandelten Clustern zeigt sich an den „äußeren“ Dysprosium(III)ionen der $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ -Kubane. Diese Positionen sind mit jeweils zwei Nitrat anionen besetzt. Damit ändert sich die Koordinationszahl von 8 bei $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}$ (5) auf 9 bei $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{OH}_2)_2][\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_3$ (7). Hierbei sinkt auch die Ladung des Koordinationsclusters von +XI auf -V. Dies ist eine Ladungsdifferenz von 16 Elektronen, was ein Alleinstellungsmerkmal darstellt und die besondere Stabilität dieses Koordinationsclusterkerns zeigt.

Jeder Koordinationscluster hat zwei Nitrat anionen (Abbildung 33 rechte Seite zwischen den beiden unteren Dysprosium(III)ionen). Diese sind über zwei Wasserstoffbrückenbindungen der $\mu_3\text{-OH}$ mit dem Koordinationscluster verbunden. Des Weiteren existiert ein $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation in der Tasche entlang der $\mu_4\text{-OH}$. Dieses Kation ist ein einkerniger Dysprosium(III)komplex mit zwei Nitrat anionen, drei Methanol- und zwei Wasserliganden. Beim Yttriumderivat ist das komplexe Yttriumkation nahezu analog zu dem des Dysprosiums aufgebaut, mit dem Unterschied, dass es einen Methanolliganden weniger aufweist. Es ist mit einem der Nitrat anionen über Wasserstoffbrückenbindungen mit den vier $\mu_3\text{-OH}$ verbunden, die auf das Sauerstoffatom des Nitrat anions zeigen. Dadurch bildet sich im Kristall eine Kette aus Koordinationscluster und Yttrium- oder Dysprosium-Kation.

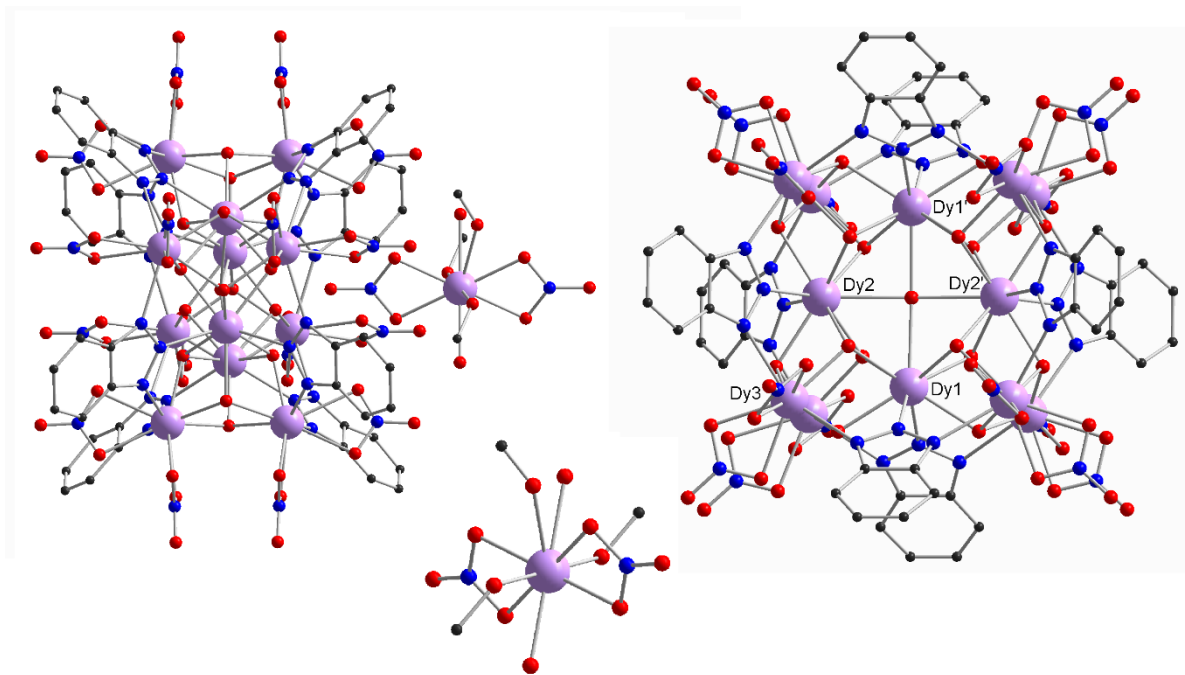


Abbildung 33: $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{OH}_2)_2][\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_2^-$
 Koordinationscluster (6) und (7) aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Auf der linken Seite ist die Seitenansicht, auf der rechten Seite die Sicht auf die C_4 -Achse und unten die Seitenansicht mit Sicht auf das $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation abgebildet.

Abbildung 34 zeigt die Elementarzelle von $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{OH}_2)_2][\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_2^-$ Koordinationsclustern (6) und (7) in verschiedenen Ansichten. Auf der linken Seite ist die a-c-Ebene zu sehen, auf der rechten Seite die b-c-Ebene. Das $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation ist entlang der a-Achse ausgerichtet, daher folgen die so entstandenen Ketten ebenso der a-Achse. In der Elementarzelle sind zwei Cluster enthalten, da sich die auf den vier Ecken befindlichen Koordinationscluster in der a-c-Ebene zu jeweils einem Viertel in der Elementarzelle und die auf der Fläche liegenden Cluster jeweils zur Hälfte in der Zelle befinden.

Die Elementarzelle ist im orthorhombischen Kristallsystem und in der Raumgruppe Immm. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen $a = 15,325 \text{ \AA}$, $b = 18,410 \text{ \AA}$ und $c = 31,211 \text{ \AA}$, daraus ergibt sich ein Zellenvolumen von 8806 \AA^3 .

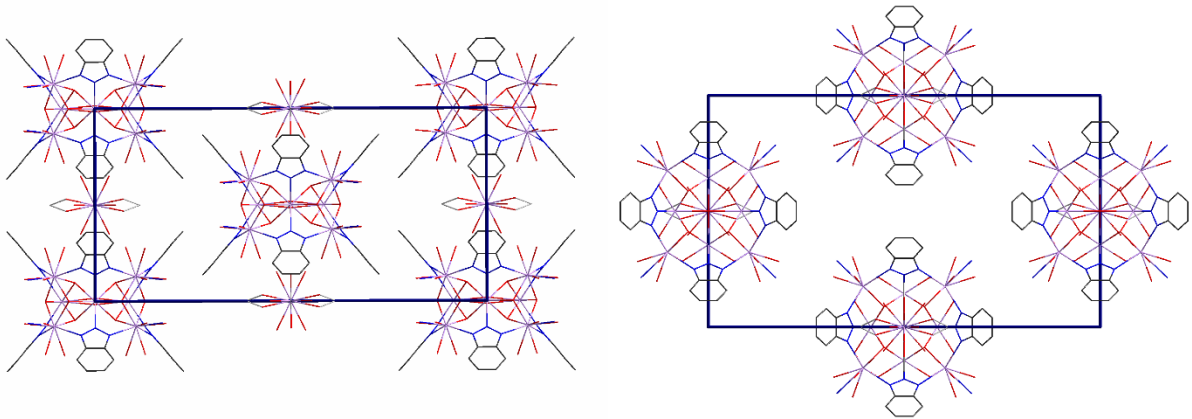


Abbildung 34: Elementarzelle von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{5-}$ -Koordinationsclustern **(6)** und **(7)**. Links die Ansicht der a-c-Ebene und rechts die der b-c-Ebene.

6.2.1 Magnetische Messungen von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{5-}$ (7)

Abbildung 35 zeigt auf der linken Seite die Magnetisierung von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{5-}$ -Koordinationsclustern **(7)** in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld (10000 Oe = 1 T) bei verschiedenen Temperaturen (schwarz 2 K, rot 3 K und blau 5 K) und auf der rechten Seite das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur mit einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe (0,1 T). Die Magnetisierung erreicht bei den drei verschiedenen Temperaturen jeweils eine Sättigungsmagnetisierung $77,88 \mu_B$. Der Wert liegt über der Maximalsättigung von 13 Dy^{3+} Ionen ($M_{\text{Sat}} = N g S \mu_B = 65 \mu_B$) mit $S=5/2$ und $g=2,0$. Die Abweichung liegt bei $0,99 \mu_B$ pro Dysprosium(III)ion, was vermutlich durch den drastischen Lösemittelverlust verursacht wird, der bei 21 Methanolmolekülen im Kristallgitter zu erwarten ist. Die Kurve mit der Temperatur von 2 K erreicht als erstes die Sättigung, während die Kurve mit 5 K Temperatur dafür am längsten braucht.

Das χT -Produkt des $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{5-}$ -Koordinationsclusters verläuft im Messbereich von 300 K bis hinunter zu 2 K. Die Kurve bleibt zwischen Raumtemperatur und 100 K konstant bei einem Wert von $187,30 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Auch dieser Wert liegt über dem theoretischen Wert von $183,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ für 13 ungekoppelte Dy^{3+} (${}^6\text{H}_{15/2}$, $g = 4/3$). Ab 100K fällt die Kurve stetig ab bis zu einem Wert von $122,35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ bei 2 K. Der Verlauf der Kurve rührt sowohl von der Depopulation angeregter magnetischer Zustände als auch von schwachen antiferromagnetischen Kopplungen her.

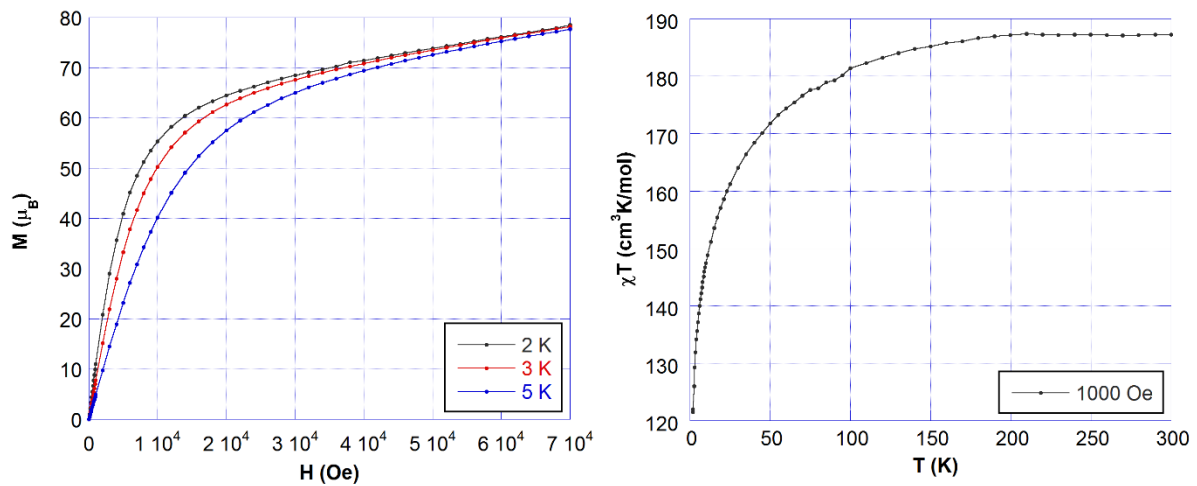


Abbildung 35: Magnetische Messungen von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{5-}$ (**7**). Links die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen (schwarz 2 K, rot 3 K und blau 5 K), rechts das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Magnetfeld von 1000 Oe.

Abbildung 36 zeigt die out-of-phase-Messung in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern. Dabei ist zu beobachten, dass es keine Maxima in der Messung bei 2 K und Frequenzen bis zu 1500 Oe zu sehen gibt. Daraus folgt, dass die Relaxationsgeschwindigkeit von $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{OH}_2)_2][\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_3^-$ Koordinationsclustern (**7**) nicht stark genug verlangsamt werden kann um eine Energiebarriere gegen die Umkehr der Magnetisierung zu bestimmen.

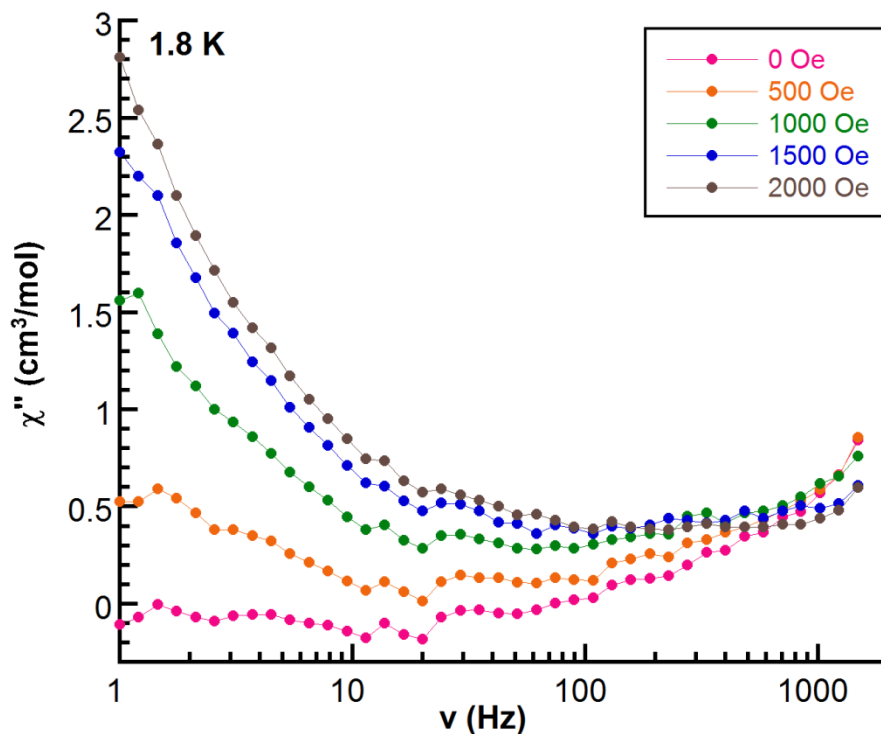


Abbildung 36: Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitätsmessung von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]$ (**7**) in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen angelegten konstanten Magnetfeldern.

6.3 $(\text{HNEt}_3)[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 13\text{MeOH}$ und Dy_{26} -Koordinationscluster

Bei der Reaktion von Benzotriazol mit einer Mischung aus Dysprosium(III)pivalat und Dysprosium(III)nitrat kristallisierten $(\text{HNEt}_3)[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 13\text{MeOH}$ (**8**) und $(\text{HNEt}_3)_2[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{Piv})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}\cdot 15\text{MeOH}$ (**9**) (Abbildung 37). Die auffälligste Änderung gegenüber den Clustern aus Dysprosium(III)chlorid und Dysprosium(III)nitrat ist das Fehlen des $\mu_4\text{-OH}$ in der Mitte des Koordinationsclusters. Die Liganden an den Ecken des Koordinationsclusters sind inversionssymmetrisch angeordnet. Die Ladung des Clusters beträgt 2+. Sie unterscheidet sich damit sehr deutlich von denjenigen der beiden erstgenannten Cluster mit einer Clusterladung von +11 und -5.

Die Elementarzelle von $(\text{HNEt}_3)[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot 13\text{MeOH}$ (**8**) ist in Abbildung 37 dargestellt. Die Zelle hat ein triklines Kristallsystem und eine Raumgruppe von $P\bar{1}$. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen $a = 15,871 \text{ \AA}$, $b = 16,632 \text{ \AA}$, $c = 18,475 \text{ \AA}$, $\alpha = 64,251^\circ$, $\beta = 71,685^\circ$ und $\gamma = 70,066^\circ$, woraus ein Zellenvolumen von $4049,3 \text{ \AA}^3$ resultiert. Der Inhalt der Elementarzelle besteht aus nur einem Koordinationscluster mit Kristalllösungsmittel.

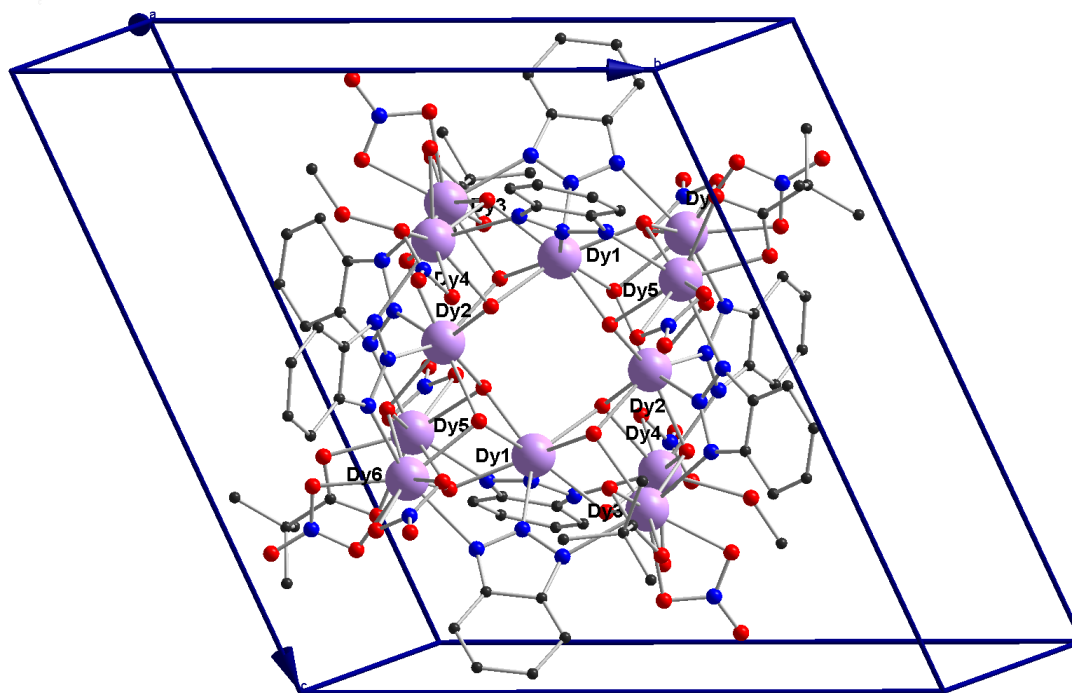


Abbildung 37: $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]$ -Koordinationscluster (**8**) und (**9**) in seiner Elementarzelle.

Bei einer detaillierteren Untersuchung der Kristallstruktur am ANKA mit Synchrotron-Strahlung mit dem Ziel ein besseres Datenset zu erhalten wurde festgestellt, dass der $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]$ -Koordinationscluster (**8**) und (**9**) zu einem Dy_{26} -Koordinationscluster mit der Formel $[\text{Dy}_{26}(\mu_5\text{-CO}_3)_9(\mu_3\text{-OH})_{26}\text{Btz}_2\text{Piv}_7(\text{NO}_3)]$ (**10**) weiterreagiert hat. Dieser ist in Abbildung 38 auf der linken Seite dargestellt. Eine Struktur mit dem gleichen Dy_{26} -Käfig ist 2007 von Xue et al.^[83] schon einmal publiziert worden. Das in der Molekülstruktur enthaltene $(\mu_5\text{-CO}_3^{2-})$ ist in der basischen Methanollösung mit dem CO_2 aus der Luft entstanden.

Abbildung 38 Mitte und Rechts zeigt den Clusterkern des Dy_{26} -Koordinationsclusters, nachdem alle terminal gebundenen Lösungsmittel, Nitratanionen und Pivalatanionen entfernt wurden. Übrig bleibt die Kernstruktur aus 26 Dysprosium(III)ionen, neun Carbonatanionen $(\mu_5\text{-CO}_3^{2-})$ und 11 $\mu_3\text{-OH}$ (11 für die reine Käfigstruktur, 26 insgesamt). Darüber hinaus ist zu sehen, dass sich in der Kernstruktur ein von ihr eingeschlossenes Nitratanion befindet. Außerdem ist eine C_3 -Achse (Abbildung 38, Rechte Seite) zu erkennen, welche durch das oberste bzw. unterste Dysprosium(III)ion verläuft. Diese C_3 -Achse verläuft auch durch das Nitrat-Anion, welches sich im inneren der Käfigstruktur befindet. Das in der Käfigstruktur befindliche Nitratanion bildet Wasserstoffbrückenbindungen mit den nach innen gerichteten $\mu_3\text{-OH}$ aus.

Die gesamte Dy_{26} -Käfigstruktur ist aus fünf $[\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ Kubanen aufgebaut, welche über neun $\mu_5\text{-CO}_3^{2-}$ und sechs $\mu_3\text{-OH}$ verbrückt sind.

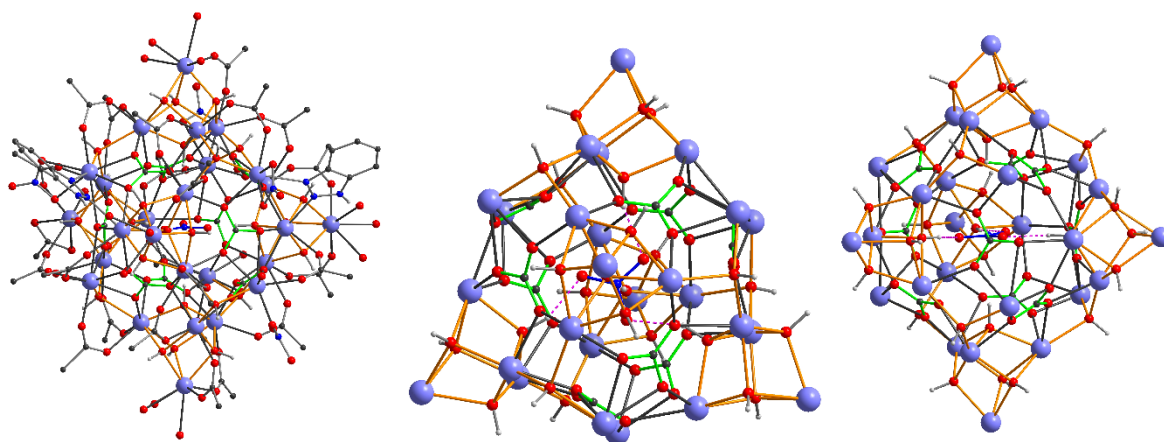


Abbildung 38: Links der Dy_{26} -Koordinationscluster (**10**), Mitte und Rechts die Käfigstruktur des Dy_{26} -Koordinationsclusters.

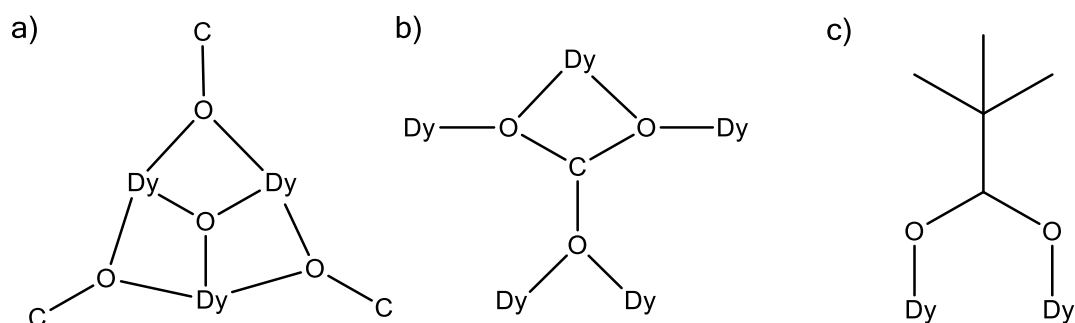


Abbildung 39: Bindungsmotive in der Käfigstruktur von a) μ_3 -OH und b) μ_5 -CO₃²⁻ von Dy₂₆-Koordinationsclustern; Bindungsmodus von Pivalat-Liganden (c).

In Abbildung 39 sind die in der Käfigstruktur vorherrschenden chemischen Umgebungen von μ_3 -OH und μ_5 -CO₃²⁻ sowie die Koordination der Pivalat-Liganden dargestellt. Die μ_3 -OH (Abbildung 39 a) sind mit jeweils drei Dysprosium(III)ionen verbunden, die wiederum Kontakt mit den Sauerstoffatomen der Nitratanionen haben und deren Proton in die Käfigmitte hinein oder aus dem Käfig heraus zeigt.

Die neun vorhandenen Carbonatanionen (μ_5 -CO₃²⁻) (Abbildung 39 b) sind über ihre drei Sauerstoffatome mit fünf Dysprosium(III)ionen verbunden. Ein Sauerstoffatom, in der Abbildung unten, ist mit zwei Dysprosium(III)ionen koordiniert. Im oberen Teil des Carbonatanions befinden sich dessen beide andere Sauerstoffatome, von denen jedes mit zwei Dysprosium(III)ionen verbunden ist. Das mittlere Dysprosium(III)ion ist mit beiden Sauerstoffatomen des Carbonats koordiniert, während die beiden äußeren Dysprosium(III)ionen mit jeweils einem Sauerstoffatom des Carbonatanions verbunden sind.

Jeweils zwei Dysprosium(III)ionen sind an der Oberfläche der Käfigstruktur mit einem Pivalat über die Carboxilat-Gruppe miteinander verbrückt (Abbildung 39 c). Diese Pivalat-Liganden schirmen den Cluster durch ihren großen sterischen Anspruch nach außen hin ab. Außerdem werden die Koordinationssphären von terminalen Wassermolekülen und terminalen Nitratanionen gesättigt.

Abbildung 40 zeigt den Dy₂₆-Koordinationscluster (**10**) in seiner Elementarzelle. Diese kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit einer Raumgruppe von P2₁/n. Die Abmessungen der Elementarzelle betragen a = 29,273 Å, b = 31,674 Å, c = 30,556 Å und $\beta = 90,028^\circ$, wodurch sich ein Zellenvolumen von 28331 Å³ ergibt.

Innerhalb der Elementarzelle befinden sich vier Dy₂₆-Koordinationscluster (**10**). Diese liegen mit leichtem Versatz aufeinander, wie es auf der b-c-Ebene (linke Seite) zu sehen ist. Bei der Rotation der Elementarzelle um 90° (rechte Seite, a-c-Ebene) ist zu erkennen, dass die Cluster nicht exakt in den Ecken liegen, sondern schräg

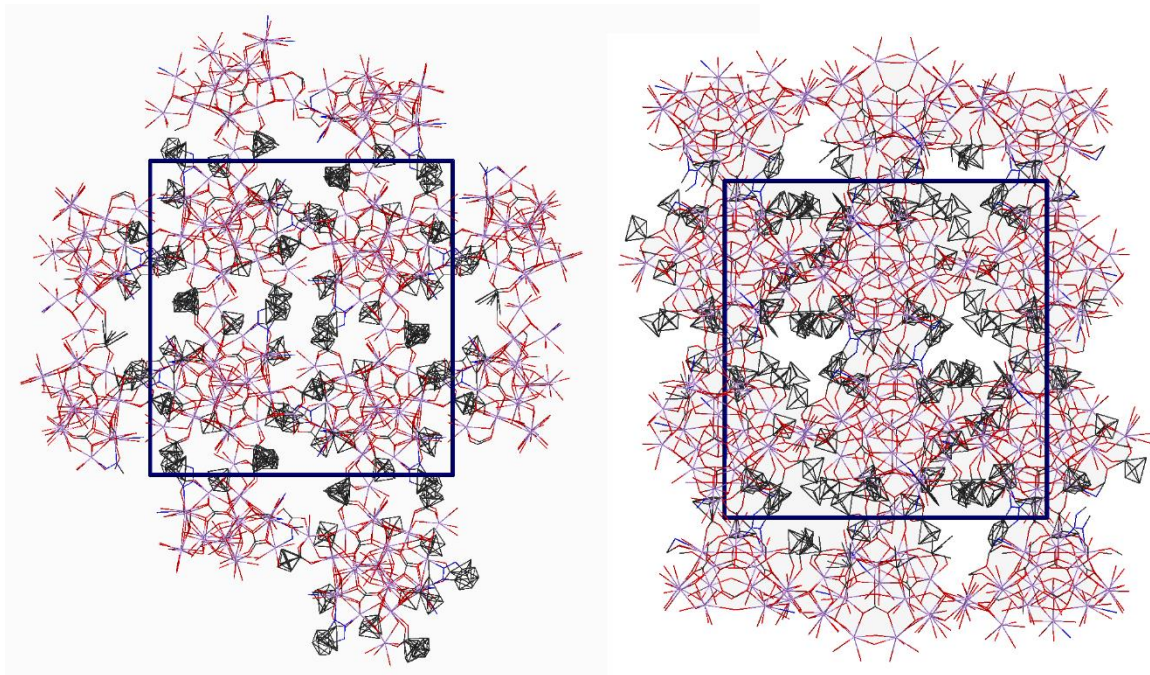


Abbildung 40: Elementarzelle des Dy₂₆-Koordinationsclusters (**10**). Links Blick auf die b-c-Ebene und rechts auf die a-c-Ebene.

hintereinander aufgereihe Dy₂₆-Koordinationscluster (**10**) sind, die Reihen in der a-b-Ebene bilden.

Der Dy₂₆-Koordinationscluster (**10**) ist innerhalb eines Schnappdeckelglases mit Kohlenstoffdioxid in basischer Lösung über eine lange Zeitperiode (1,5 Jahre) entstanden. Das Kohlenstoffdioxid hat in der basischen Lösung zu Carbonatanionen reagiert, welche mit dem (HNEt₃)[Dy₁₂Btz₈(μ₃-OH)₁₆(Piv)₄(NO₃)₁₀(H₂O)₂(MeOH)₂·H₂O·13MeOH-Koordinationscluster (**8**) zu [Dy₂₆(μ₅-CO₃)₉(μ₃-OH)₂₆Btz₂Piv₇(NO₃)] (**10**) weiterreagiert haben. Abbildung 40 zeigt die Reaktionsgleichung für die Bildung der Dy₂₆-Käfigstruktur.

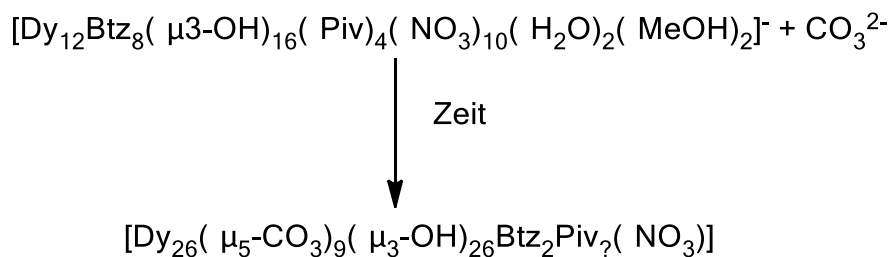


Abbildung 41: Reaktionsgleichung für die Bildung der Dy₂₆-Käfigstruktur (**10**).

6.4 $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]\cdot 5\text{HBtz}\cdot 7\text{H}_2\text{O}\cdot 9\text{MeOH}$

Bei der Reaktion von Holmium(III)nitrat mit Benzotriazol in Methanol und Triethylamin als Base konnten Kristalle isoliert werden. Aus der röntgenographischen Analyse wurde folgende Formel abgeleitet: $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]\cdot 5\text{HBtz}\cdot 7\text{H}_2\text{O}\cdot 9\text{MeOH}$ (11). Die Ho_{12} -Koordinationscluster sind in Abbildung 42 dargestellt. In dieser Verbindung existieren zwei verschiedene $[\text{Ln}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}]$ -Koordinationscluster mit Ln gleich Holmium, einer ohne (11.1) und der andere mit (11.2) einem $\mu_4\text{-OH}$. Bei einer genaueren Betrachtung der Ladungen der beiden Koordinationscluster ist zu beobachten, dass diese verschiedene Ladungen aufweisen. Der Cluster ohne das $\mu_4\text{-OH}$, $[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]$ (11.1), hat eine Clusterladung von -4, derjenige mit $\mu_4\text{-OH}$, $[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ (11.2), besitzt eine Ladung von +1. Für den Ladungsausgleich kristallisieren acht $(\text{Et}_3\text{NH})^+$ und fünf Nitratanionen. Daraus resultiert eine gesamte Ladung von jeweils IX plus und minus.

Der Aufbau der beiden Cluster ist weitgehend identisch zu dem des $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}$ -Koordinationsclusters (5). Die offensichtlichen Abweichungen liegen in den „Ecken“, die unterschiedlich mit Nitratanionen oder Lösungsmittelmolekülen besetzt werden können. Darüber hinaus enthält der Cluster mit der Clusterladung -4 kein $\mu_4\text{-OH}$, was dessen Stabilität aber nicht zu beeinträchtigen scheint.

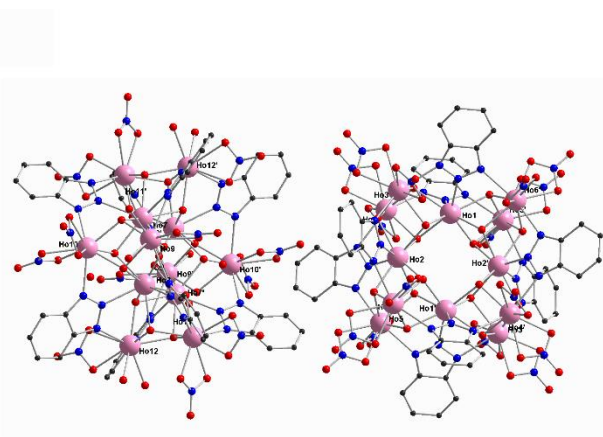
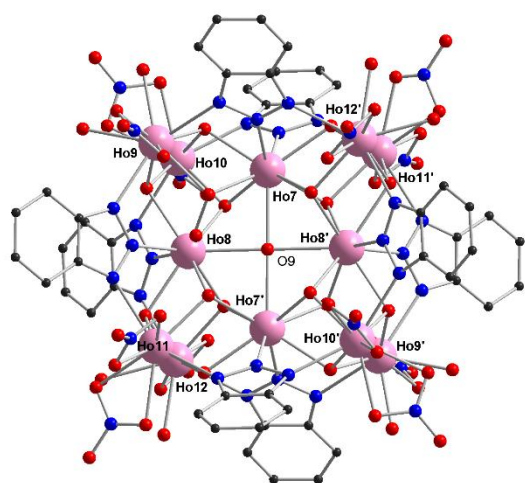


Abbildung 42: Linke Seite $[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ (11.2) und auf der rechten Seite $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]\cdot 5\text{HBtz}\cdot 7\text{H}_2\text{O}\cdot 9\text{MeOH}$ (11).

Die $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 5\text{HBtz} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 9\text{MeOH}$ -Koordinationscluster (**11**) kristallisieren in einem triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die Längen der Achsen sowie die Winkel der Elementarzellen betragen $a = 18,121 \text{ \AA}$, $b = 18,804 \text{ \AA}$, $c = 28,371 \text{ \AA}$, $\alpha = 79,715^\circ$, $\beta = 73,697^\circ$ und $\gamma = 61,703^\circ$. Das resultierende Zellvolumen umfasst $8157,7 \text{ \AA}^3$.

In Abbildung 43 sind die beiden $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ -Koordinationscluster (**11**) in ihrer Elementarzelle dargestellt. Wie in Abbildung 42 zu erkennen war, sind die beiden Ho_{12} -Koordinationscluster zueinander um 90° verdreht. Auf der zentralen Position in der Elementarzelle befindet sich der Ho_{12} -Koordinationscluster mit dem $\mu_4\text{-OH}$, $[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ (**11.2**), in seinem quadratisch planaren Inneren. Auf den Ecken der Elementarzelle sitzen die Ho_{12} -Koordinationscluster ohne das $\mu_4\text{-OH}$, $[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]$ (**11.1**). Da acht Ecken mit jeweils einem Koordinationscluster belegt sind und diese Position immer zu einem Achtel für die Elementarzelle zählt, befindet sich in der Summe ein Koordinationscluster zusätzlich in der Elementarzelle.

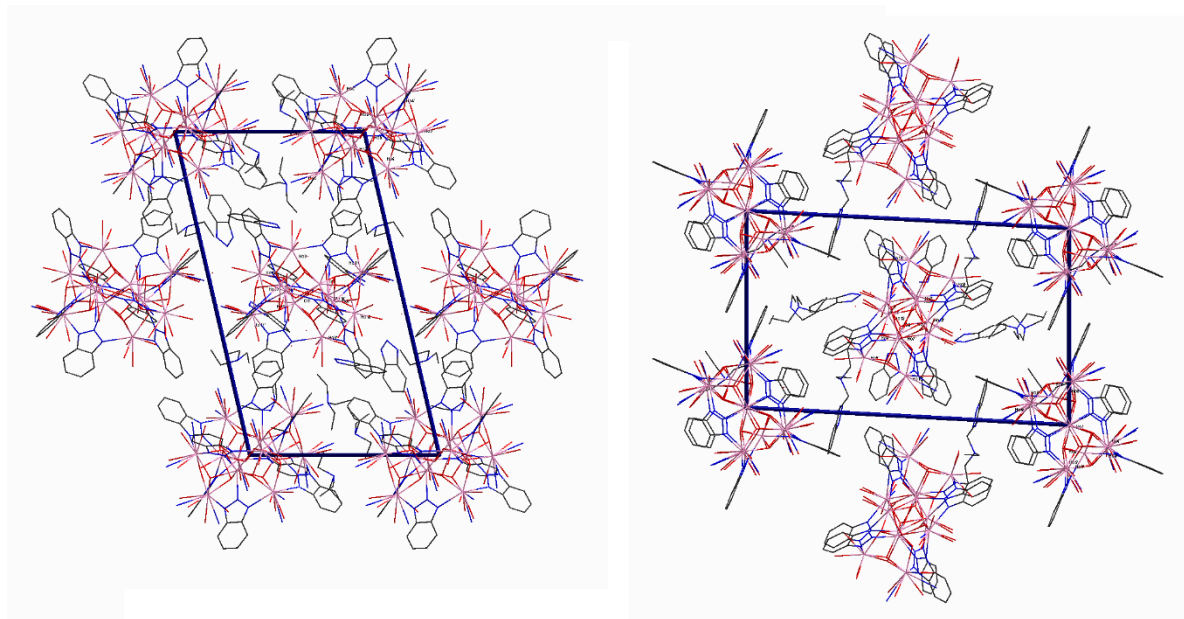


Abbildung 43: Elementarzelle der $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}] \cdot 5\text{HBtz} \cdot 7\text{H}_2\text{O} \cdot 9\text{MeOH}$ -Koordinationscluster (**11**). Links die a-c-Ebene und rechts die b-c-Ebene.

6.5 $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Um die Grenzen der Bildung der Ln_{12} -Koordinationscluster von 1,2,3-Triazolen auszuloten wurde mit dem kleinsten Triazol, dem 1H-1,2,3-Triazol, die Synthese von Ln_{12} -Koordinationsclustern auch mit verschiedenen Lanthanoid(III)salzen versucht. Es entstanden dabei lediglich gut messbare hoch symmetrische Kristalle mit Dysprosiumsalsen. Auf diese wird im Folgenden näher eingegangen.

Bei der Reaktion von Dysprosium(III)nitrat mit 1H-1,2,3-Triazol in Methanol in Gegenwart von Triethylamin entstanden Kristalle mit der Zusammensetzung $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**12**). Die Dysprosium(III)ionen im quadratisch planaren Ring haben eine Koordinationszahl von 9.

Aus den kristallographischen Messungen und nach Verfeinerung der Struktur wurde festgestellt, dass das $\mu_4\text{-OH}$ im Innenraum des Koordinationsclusters nur bei 14% der Cluster vorhanden ist. Dieses Vorhandensein hat einen Einfluss auf die Ladung des Koordinationsclusters und nur indirekt auf die Kristallstruktur. Die zusätzliche Ladung wird durch die 2,86 im Kristall verteilten Nitratanionen kompensiert.

Umgeben ist das Dysprosium(III)ion von sechs $\mu_3\text{-OH}$, die eine Verbindung zu den benachbarten Dysprosium(III)ionen darstellen. Über das $\mu_4\text{-OH}$ sind die vier Dysprosium(III)ionen, die das quadratisch planare Innere aufspannen, verbunden. Mit den zwei mittleren Stickstoffatomen von jeweils einem Triazolatlignanden ergibt sich eine weitere Verbindung zu den Dysprosium(III)ionen in den „Ecken“. Daraus resultiert eine Koordinationszahl von neun. Für die Koordinationscluster ohne das $\mu_4\text{-OH}$ ist die Koordinationszahl der Dysprosium(III)ionen, die den Innenraum erfassen, acht.

In diesem Koordinationscluster, $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (**12**), existieren zwei Dysprosium(III)ionenecken, welche mit zwei Nitratanionen und einem Wassermolekül verbunden sind. Das Wassermolekül ist über sein Sauerstoffatom mit einem Dysprosium(III)ion verbunden. Eines der Nitratanionen ist wie die anderen 11 Nitratanionen mit zwei seiner Sauerstoffatome am Dysprosium(III)ion gebunden und das zusätzliche Nitratanion ist mit einem seiner drei Sauerstoffatome koordiniert.

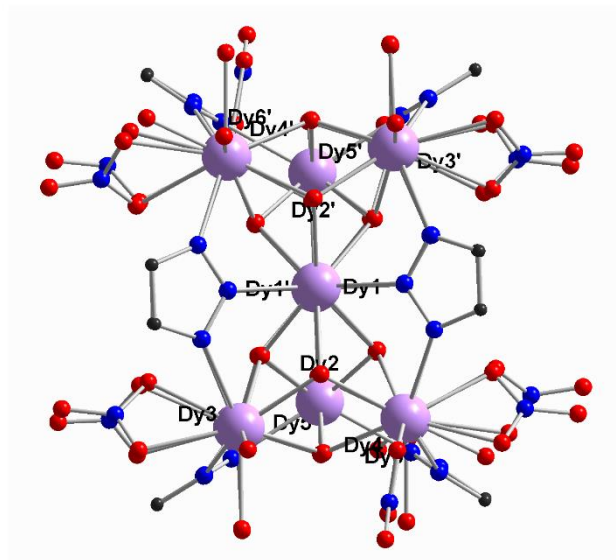
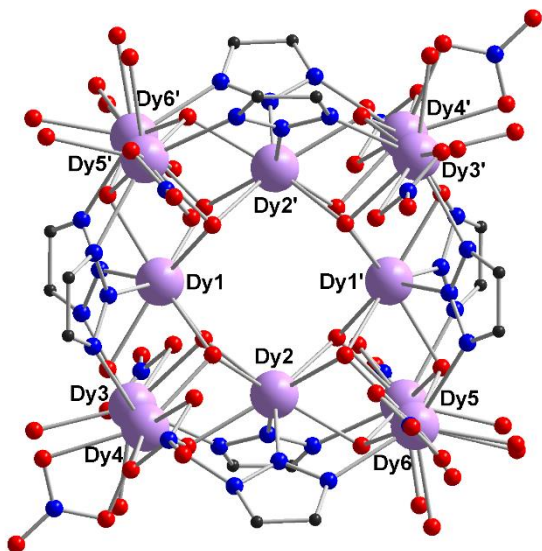


Abbildung 44: $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ -Koordinationscluster (12). Auf der linken Seite mit Sicht auf die quadratisch planare Innenfläche und rechts auf die Seite des Koordinationsclusters.

Die Elementarzelle von $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (12) ist in Abbildung 45 dargestellt.

Dort ist zu erkennen, dass die Elementarzelle insgesamt sechs Dy_{12} -Koordinationscluster enthält. Der vordere Cluster auf der oberen Ebene ist bei den Koordinaten $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{2}$ (a, b und c) zu finden. Auf der Ebene mit der Höhe $a = \frac{1}{3}$ sind hinter dem vorderen Cluster zwei weitere versetzt zu sehen. Diese befinden sich bei 0 und 1 auf der c-Achse und entlang der b-Achse auf $\frac{2}{3}$ der Länge.

Die zweite Ebene verhält sich umgekehrt zur ersten: Hier befinden sich zwei Cluster vorne und einer hinten (entlang der b-Achse). Auf der „unteren“ Ebene sind die beiden Cluster wie „oben“ auf 0 und 1 der Länge entlang der b-Ebene angeordnet. Diese befindet sich auf der Höhe $\frac{2}{3}$ der Länge der a-Achse. Der letzte Cluster liegt hinter den beiden Clustern auf den Koordinaten $\frac{2}{3}$ entlang der a-Achse, $\frac{2}{3}$ entlang der b-Achse und $\frac{1}{2}$ der Länge entlang der c-Achse.

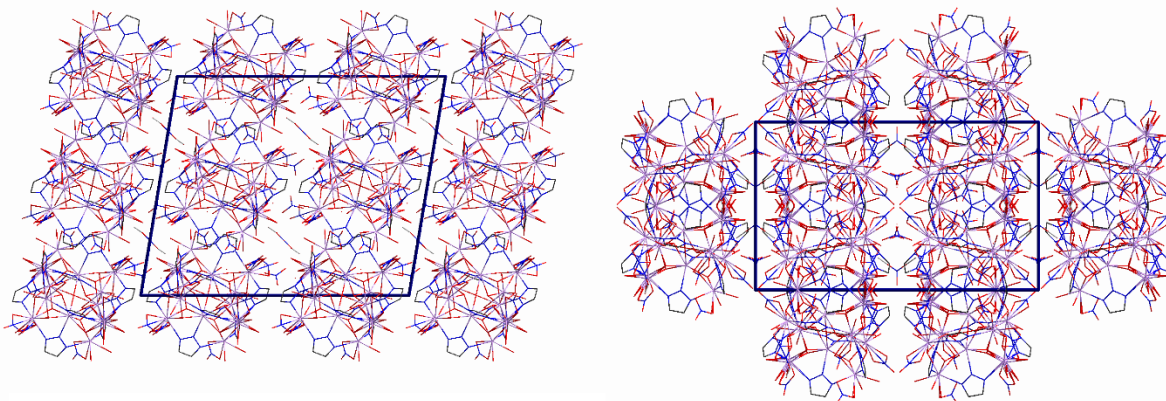


Abbildung 45: Elementarzelle von $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (12). Links Sicht auf die a-c-Ebene und rechts Blick auf die a-b-Ebene.

6.6 $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4] \cdot 34\text{MeOH}$

Um die Grenzen für die Bildung der Ln_{12} -Koordinationscluster auszuloten wurde in einem ersten Schritt der aromatische Ring von Benzo- zu Naphtho- erweitert. Hierbei ist die Löslichkeit des Liganden in Methanol zu berücksichtigen, da dieser mit steigendem aromatischem Anteil unpolarer wird.

Der Ligand 2,3-Naphtho-1H-1,2,3-Triazol^[84] (HNtz) musste gemäß der Vorgaben in der entsprechenden Literatur synthetisiert werden, da er nicht käuflich zu erwerben ist. Als Edukt für die Synthese des Liganden fungierte 2,3-Naphthodiamin, welches mit Natriumnitrit (NaNO_2) in einer wässrigen Lösung umgesetzt wurde. Der Mechanismus der Reaktion (Abbildung 46) ist eine Diazotierung mit dem in Lösung entstandenen Nitrosylkation und einem anschließenden intramolekularen Ringschluss.

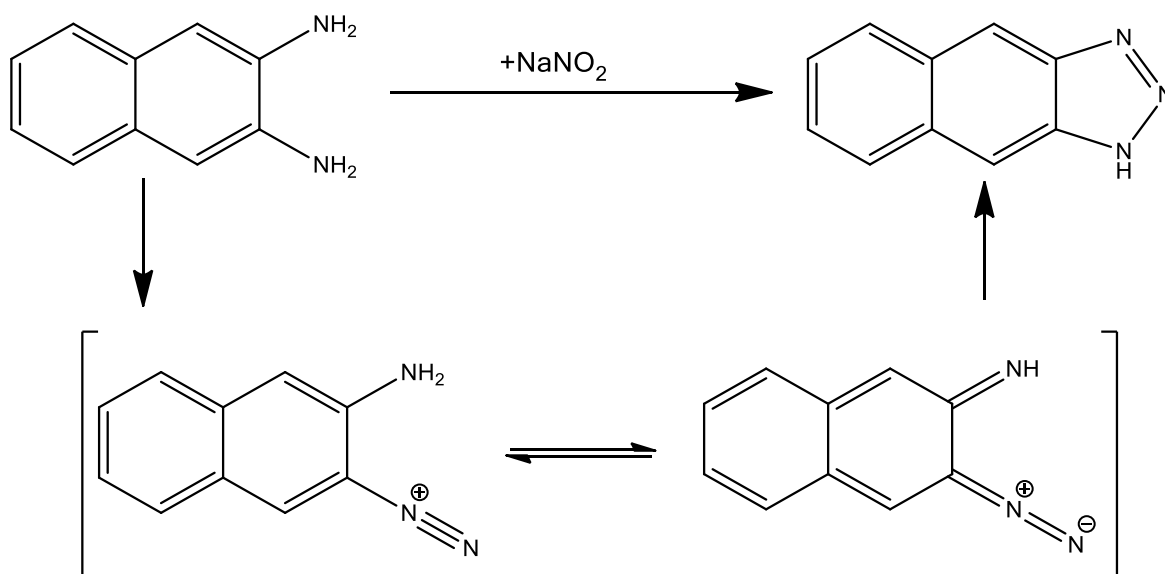


Abbildung 46: Reaktionsmechanismus für die Bildung des Triazoles.^[84]

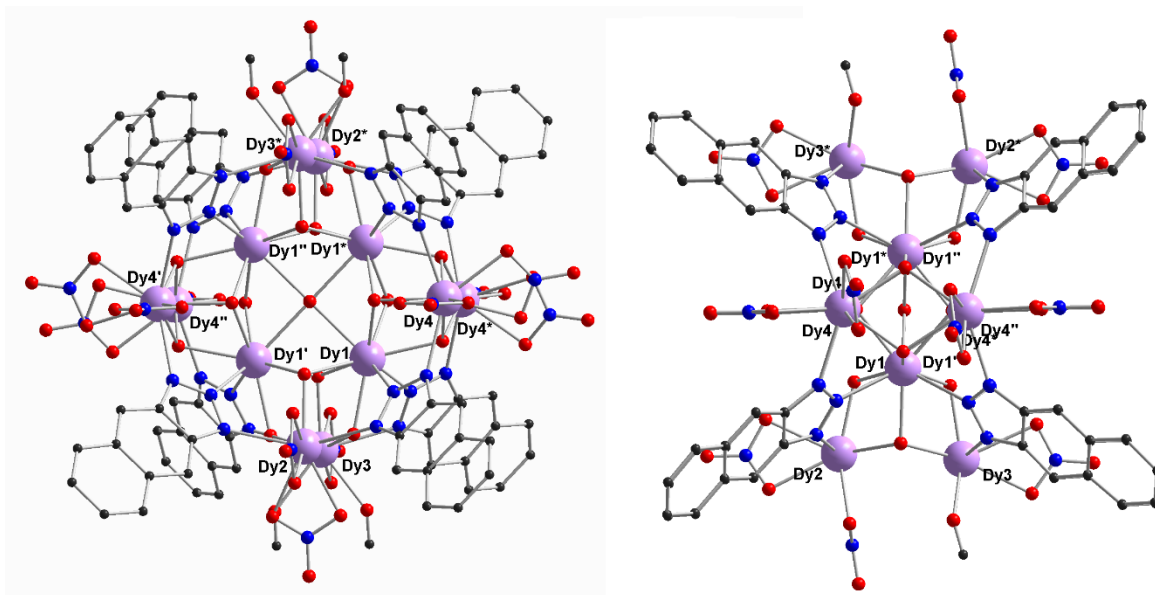


Abbildung 47: $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4]\cdot 34\text{MeOH}$ -Koordinationscluster (**13**). Linke Seite: Draufsicht auf das fehlgeordnete $\mu_4\text{-OH}$; rechte Seite: um 90° gedrehte Seitenansicht des Clusters.

Als Ergebnis der Reaktion von Dysprosium(III)nitrat mit 2,3-Naphtho-1H-1,2,3-Triazol in Methanol bei Gegenwart von Triethylamin konnten Einkristalle gewonnen und röntgenographisch untersucht werden. Die Zusammensetzung der Verbindung ist $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4]\cdot 34\text{MeOH}$ (**13**), die daraus berechnete Clusterladung beträgt +III. Den erhaltenen Koordinationscluster zeigt Abbildung 47, wo auf der linken Seite die Draufsicht in den quadratisch planaren Innenraum mit seinem $\mu_4\text{-OH}$ zu sehen ist. Rechts ist die Seitenansicht des Koordinationsclusters dargestellt. Bei einer genauen Betrachtung von dessen Ecken fällt auf, dass die vier MeOH-Liganden an zwei inversionssymmetrischen Dysprosium(III)ionen koordiniert sind. Ansonsten sind keine Unterschiede zu $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{-5}$ zu erkennen.

In Abbildung 48 ist die Elementarzelle von $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4]\cdot 34\text{MeOH}$ (**13**) dargestellt. Diese Verbindung kristallisiert in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $C2/m$. Die Kantenlängen der Elementarzelle betragen $a = 23,752 \text{ \AA}$, $b = 26,293 \text{ \AA}$ und $c = 18,321 \text{ \AA}$, mit $\beta = 107,615^\circ$. Daraus resultiert ein Volumen der Elementarzelle von $10906,8 \text{ \AA}^3$.

In der Elementarzelle sind insgesamt zwei $[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4]^{+3}$ -Koordinationscluster enthalten (**13**). Diese setzen sich aus einem kompletten zentralen Cluster plus vier $\frac{1}{4}$ Clustern zusammen, da sich letztere auf den Ecken der Zelle befinden. D. h. die Cluster sind wie eine Fünf auf einem

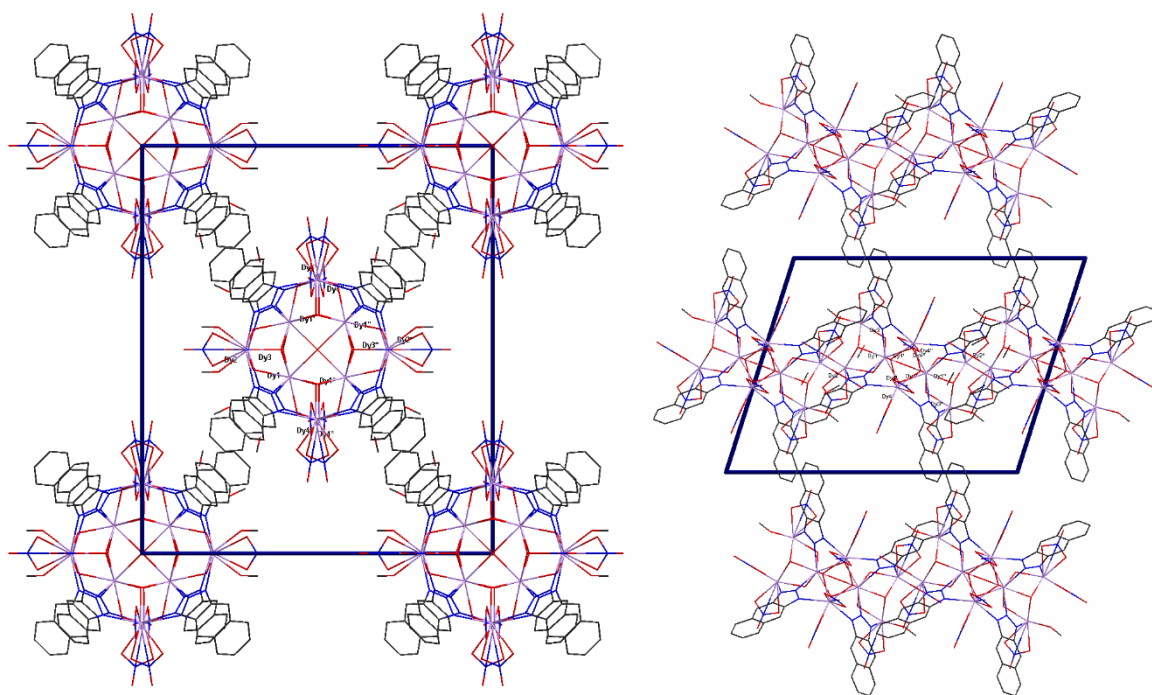


Abbildung 48: Elementarzelle von $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4] \cdot 34\text{MeOH}$ (**13**). Linke Seite: a-b-Ebene, rechte Seite: a-c-Ebene.

Würfel angeordnet, wenn entlang der c-Achse auf die a-b-Ebene geblickt wird. Bei Betrachtung der rechten Seite von Abbildung 48 ist zu erkennen, dass die Cluster leicht gestaffelt sind, und zwar verschoben um den Winkel β , und nicht, wie die linke Seite suggeriert, direkt untereinander angeordnet sind.

6.7 Zusammenfassung der Ln_{12} -Koordinationscluster

Der Strategiewechsel hat sich teilweise bewährt, da eine schon bekannte Struktur mit einem anderen Liganden (Triazolaten) synthetisiert werden konnte.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass mit der Erweiterung des aromatischen Ringes bzw. dessen Entfernung das Strukturmotiv $[\text{Ln}_{12}\text{L}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}]$ mit den Liganden 1,2,3-Triazol, 1,2,3-Benzotriazol und 1,2,3-Naphthotriazol beibehalten werden konnte. Hierbei konnten von Yttrium, Dysprosium und Holmium Kristalle isoliert werden. Aus den anderen Lanthanoiden konnten bisher keine Kristalle gewonnen werden.

Auffällig ist, dass dieses Strukturmotiv eine sehr große Bandbreite an Clusterladung aufweisen kann, nämlich von 11+ bis 5-, was einer Differenz von 16 Elektronen entspricht. Diese Eigenschaft zeigt die hohe Stabilität dieses Koordinationsclusters. Ein relevanter Befund besteht darin, dass die höchste positive Ladung (11+) bei Reaktionen mit Chlorid erreicht wurde und die höchste negative Ladung (5-) mit reinem Nitrat. Hierbei spielen die Ecken des Koordinationsclusters eine wichtige Rolle, da diese

Tabelle 7: Zusammenfassung der Ln₁₂-Koordinationscluster.

Cluster	Ln	Anionen	Ligand	Clusterladung
(5)	Dy	Cl	HBtz	11+
(6)	Y	NO ₃	HBtz	4+
(7)	Dy	NO ₃	HBtz	5-
(8)	Dy	NO ₃ /Piv	HBtz	2-
(9)	Dy	NO ₃ /Piv	HBtz	2-
(11.1)	Ho	NO ₃	HBtz	4-
(11.2)	Ho	NO ₃	HBtz	1+
(12)	Dy	NO ₃	HTz	1+
(13)	Dy	NO ₃	HNtz	3+

entweder komplett mit einem Anion oder auch mit neutralen Lösungsmittelliganden wie Wasser- und Methanolkolekülen besetzt werden können. Bei der Mischung von Pivalaten mit Nitraten ist zu beobachten, dass wesentlich moderatere Clusterladungen (2-) auftreten, da sich hier verschiedene geladene und ungeladene Liganden an den Clusterecken befinden.

Beim Wechsel von Dysprosium(III)nitrat zu Holmium(III)nitrat konnte beobachtet werden, dass sogar zwei verschiedene Koordinationscluster in einem Kristall koexistieren können, die unterschiedliche Clusterladungen (4- und 1+) aufweisen. Selbst der Wechsel von Liganden hatte einen Effekt auf die Clusterladung bei gleichen Reaktionsbedingungen: Beim Liganden 1H-1,2,3-Triazol wurde eine Clusterladung von 1+ beobachtet, während aus der Reaktion mit 2,3-Naphtho-1H-1,2,3-Triazol eine Clusterladung von 3+ resultierte. Tabelle 7 zeigt eine kurze Zusammenfassung der in dieser Dissertation vorgestellten Ln₁₂-Koordinationscluster mit den für die Synthese benötigten Salzen und Liganden sowie der erhaltenen Clusterladung.

Tabelle 8: Zusammenfassung 1 der Kristalldaten von Ln₁₂-Koordinationsclustern.

Verbindung	5	6	7	8
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	C2/m	Immm	Immm	P-1
a [Å]	21,154(5)	15,0651(3)	15,325(3)	15,9829(4)
b [Å]	23,352(5)	18,0598(4)	18,410(3)	16,5684(4)
c [Å]	14,309(3)	30,2457(6)	31,211(5)	18,6300(6)
α [°]	90	90	90	116,267(3)
β [°]	95,197(18)	90	90	91,637(2)
γ [°]	90	90	90	109,843(2)
Volumen [Å ³]	7040(3)	8229,0(3)	8806(3)	4066,8(2)
Z	2	2	2	1

Tabelle 9: Zusammenfassung 2 der Kristalldaten von Ln₁₂-Koordinationsclustern.

Verbindung	9	11	12	13
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P-1	C2/c	C2/m
a [Å]	29,272(3)	18,1207(8)	27,0920(12)	23,752(2)
b [Å]	31,674(4)	18,8040(9)	15,8542(7)	26,293(3)
c [Å]	30,556(4)	28,3705(13)	22,4117(11)	18,3206(19)
α [°]	90	79,715(4)	90	90
β [°]	90,028(2)	73,697(4)	99,491(4)	107,615(2)
γ [°]	90	61,703(3)	90	90
Volumen [Å ³]	28331(6)	8157,7(7)	9494,5(8)	10906,8(18)
Z	4	1	4	2

Die Tabellen 8 und 9 geben einen Überblick über die Kristalldaten der vorgestellten Ln₁₂-Koordinationscluster. In Tabelle 8 sind die Kristalldaten für die Kristalle mit verschiedenen Dysprosium(III)salzen und 1H-Benzotriazol (HBtz) als Liganden dargestellt. Tabelle 9 zeigt die Kristalldaten des Holmiumderivats mit 1H-Benzotriazol (HBtz) als Liganden und zweier Dy₁₂-Koordinationscluster mit 1H-1,2,3-Triazol (HTz) und 1H-2,3-Naphthotriazol (HNtz) als Liganden.

Bei diesen Versuchsreihen konnten mit verschiedenen Triazol-Liganden ähnliche bis gleiche Ln₁₂-Koordinationscluster synthetisiert werden. Hierbei sollte studiert werden, wie weit das aromatische System erweitert werden kann, bevor der Ligand unlöslich wird oder nicht mehr mit den Lanthanoidsalzen reagiert. Um die Eigenschaften der Ln₁₂-Koordinationscluster bei der Absorption des UV/Vis-Bereiches zu verändern müssen die Liganden verändert werden. Diese Veränderung umfasst die Vergrößerung des aromatischen Systems des Liganden.

Bei der Lanthanoidchemie ist es möglich, dass das μ₄-OH von der anderen Seite aus eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Proton eingehen kann. Dies kann wie folgt aussehen: die p_x- und p_y-Orbitale koordinieren mit den Dysprosium(III)ionen, welche den quadratischen Innenraum aufspannen, während das p_z-Orbital eine kovalente Bindung mit seinem Wasserstoffatom und eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Proton eingeht. Die Abstände von Wasserstoffatom und Proton sollten unterschiedlich ausfallen. Für das Wasserstoffatom wird der Abstand zum Sauerstoffatom kleiner sein als der vom Proton zum Wasserstoffatom. Dies kann mit einem Neutronenbeugungsexperiment nachgewiesen werden, da dieses in der Lage ist Protonen aufzulösen.

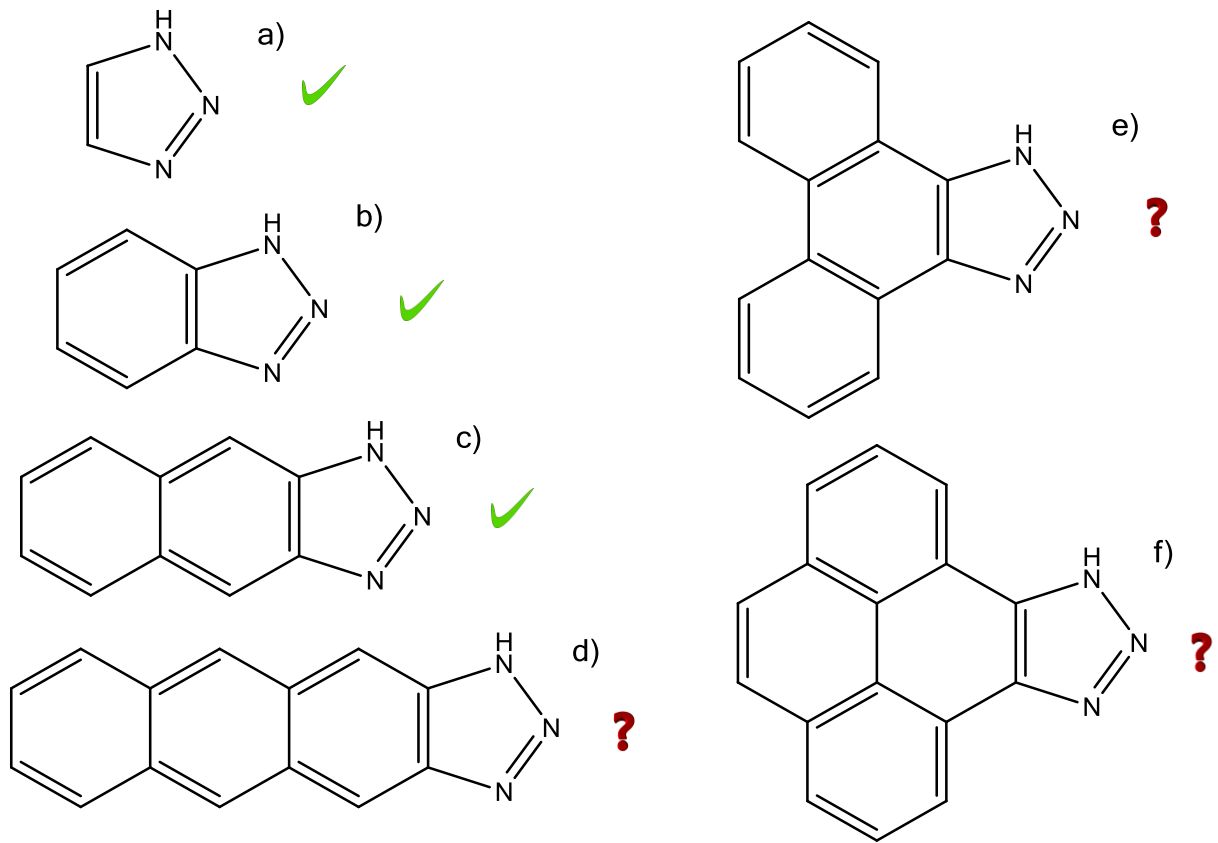


Abbildung 49: Verschiedene 1,2,3-Triazole: a) 1,2,3-Triazol b) Benzotriazol c) Naphthotriazol d) Anthrazetotriazol e) Phenanthrotriazol f) Pyrenetriazol.

7 Zweikernige Lanthanoid-Komplexe mit Phenanthren-semiquinonato-Liganden

7.1 $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{LM})_2]$ -Komplexe

Bei der Erweiterung des aromatischen Systems für die $[\text{Ln}_{12}\text{L}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}]$ -Koordinationscluster wurde eine in situ Ligandensynthese durchgeführt. Es sollte 9,10-Phenanthrendiamin mit Natriumnitrit diazotiert und dann ein interner Ringschluss zum Triazol durchgeführt werden, analog zur Synthese von 2,3-Naphto-1H-1,2,3-triazol^[84] (Abbildung 46) aus 2,3-Diaminonaphthalen. Nach der Zugabe von Lanthanoid(III)nitrat zur Lösung wurde diese beim Erwärmen dunkelgrün. Der Rückstand wurde filtriert, dabei wurde die Lösung wieder gelb. Die Lösungen wurden ans Fenster (Südseite) gestellt und wurden dort nach einigen Tagen wieder dunkelgrün. Dies wurde mit allen Lanthanoiden und Yttrium mit demselben Befund wiederholt. Die erhaltenen Lösungen sind in Abbildung 50 dargestellt.

Es konnten nach langer Zeit (d.h. mehrere Wochen) dunkelgrüne Kristalle isoliert und kristallographisch untersucht werden. Dabei wurde festgestellt, dass sich ein zweikerniger Lanthanoid-Komplex gebildet hatte und nicht der erwartete $[\text{Dy}_{12}\text{Phetz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}]$ -Koordinationscluster (Phetz: 9,10-Phenanthrentriazol). Das erste von einem solchen Kristall angefertigte Datenset war nicht gut genug um den Unterschied zwischen dem Amin und dem Semiquinon sichtbar zu machen. Ein so gutes Datenset eines Kristalls konnte erst am ANKA-Synchrotron aufgenommen werden. Hier war die Präzision der Bindungsabstände so hoch, dass wie oben (Abbildung 16 und Tabelle 3) erwähnt die Abstände zwischen den wichtigen Atomen unterschieden und zu dem Semiquinon zugeordnet werden konnten.



Abbildung 50: Schnappdeckelgläser mit Reaktionen von Lanthanoid(III)nitrat mit Phenanthrendion vor der kristallographischen Untersuchung. Von links nach rechts: Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Dy, Ho, Er, Yb und Lu.

Abbildung 51 stellt den theoretisch geplanten Reaktionsweg dem wahrscheinlich aufgetretenen gegenüber. Die Hypothese, dass ein Semiquinon entstanden sei, wurde durch die direkte Synthese mit 9,10-Phenanthrendion und Dysprosium(III)nitrat geprüft. Dabei konnten die gleiche grün gefärbte Lösung und die gleichen Kristalle erhalten werden, die allerdings bessere Datensets geliefert haben als die zuvor erstellten. Aus der gezielten Synthese mit 9,10-Phenanthrendion konnten verschiedene Dimere erhalten werden, die in diesem Kapitel beschrieben werden, nämlich $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{LM})_2]$ mit Ln: Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb und Lu (**14** bis **23**). Die Beobachtung hat gezeigt, dass die Erbium- und Ytterbium-Verbindung schneller auf Licht reagieren als andere dinukleare Lanthanoidkomplexe dieser Verbindungen. Dies konnte mit einem qualitativen Zeit-Licht-Experiment (Abbildung 52) gezeigt werden. Dabei ist zu beachten, dass sich sowohl Licht als auch Temperatur im Laufe der Zeit verändern, da das Experiment morgens begann und nachmittags endete. Der Wechsel der Farben konnte über mehrere Tage von morgens bis abends beobachtet werden. Nach einigen Tagen ist die Lösung der beiden Lanthanoide Erbium und Ytterbium dunkelgrün geblieben. Dies deutet auf eine Gleichgewichtsreaktion hin.

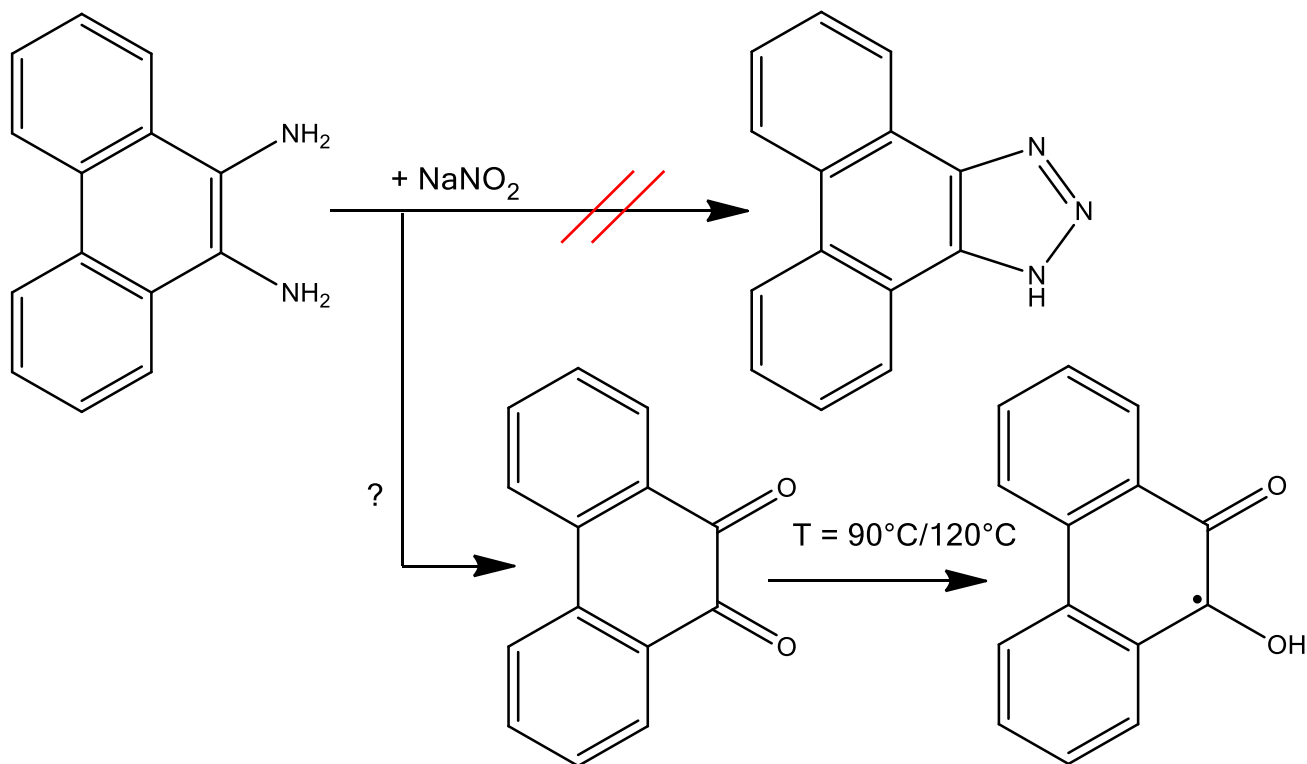


Abbildung 51: Reaktionsgleichung: geplante Reaktion von 9,10-Phenanthrendiamin zu Phenanthrenetriazol und wahrscheinliche Reaktion zum Phenanthrendion und unter Erwärmen zum Phenanthrensemiquinon.

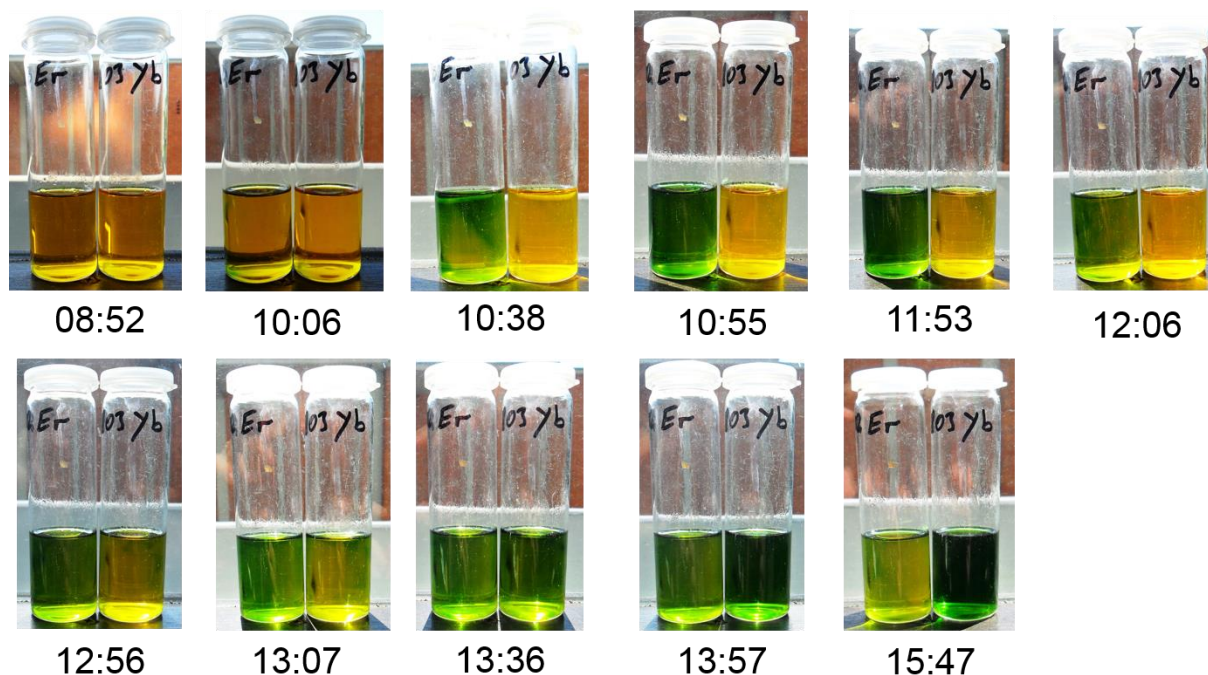


Abbildung 52: Die einzelnen Bilder zeigen die Reaktion von Er- und Yb-Nitrat mit Phenanthroldion, wobei sich über die Zeit in der Sonne der grüne Komplex bildet.

Es konnte ein Einkristall aus der Dysprosium-Reaktion isoliert und röntgenographisch untersucht werden, wobei festgestellt wurde, dass diese dunkelgrünen Kristalle aus Dimeren (Abbildung 53) aufgebaut sind. Die Dimere bestehen jeweils aus zwei Dysprosium(III)ionen, die über vier Phenanthrensemiquinonato-Liganden verbrückt sind. Ein Semiquinon ist über ein Sauerstoffatom mit nur einem Dysprosium(III)ion verbunden. Mit dem zweiten Sauerstoffatom verbrückt es die beiden Dysprosium(III)ionen. Zwischen diesen spannen vier verbrückende Sauerstoffatome der Phenanthrensemiquinone eine quadratische Grundfläche auf. Senkrecht dazu stehen oberhalb und unterhalb der Grundfläche die zwei Dysprosium(III)ionen und bilden mit den vier verbrückenden Sauerstoffatomen ein Oktaeder. Auf dessen zentraler Position befindet sich das Inversionszentrum für das Dysprosiumdimer.

Die beiden Dysprosium(III)kationen haben somit eine Koordinationszahl von neun (vier Sauerstoffatome von vier Liganden, zwei Sauerstoffatome von zwei Liganden, zwei Sauerstoffatome von einem Nitrat anion und ein Sauerstoffatom von Methanol/Wasser).

Innerhalb der Kristallstruktur existiert ein fehlgeordnetes Lösungsmittelmolekül: Methanol. Dieses ist mit dem Methanolmolekül des Dysprosium(III)kations über eine Wasserstoffbrücke verbunden.

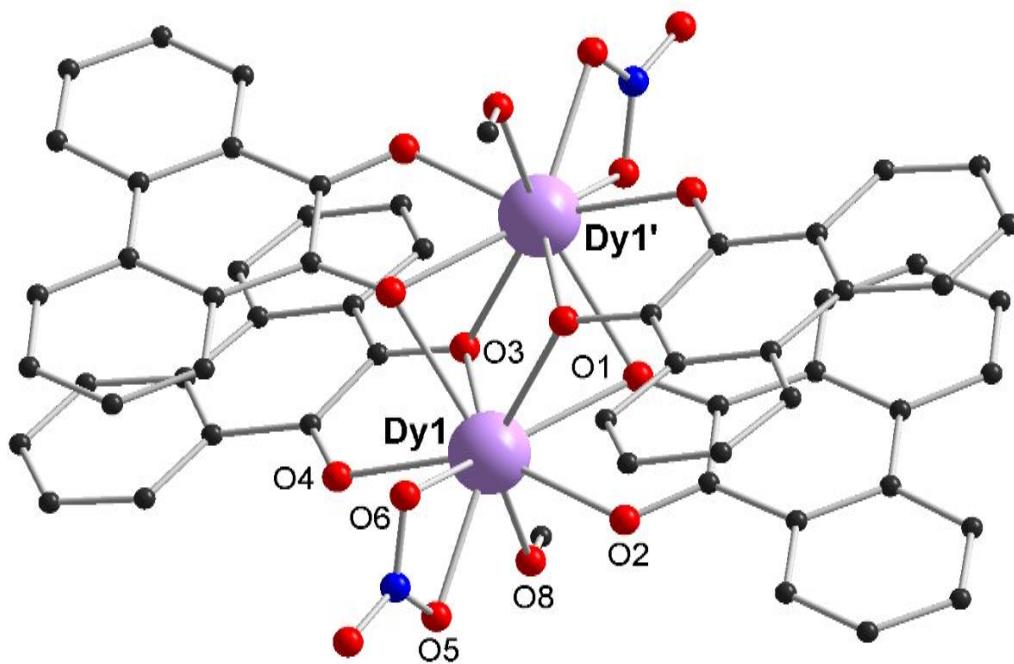


Abbildung 53: Molekülstruktur von $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (14 bis 23).

Die Liganden auf einer Seite haben einen Winkel von 16° zueinander und einen durchschnittlichen Abstand voneinander in Höhe von $2,4 \text{ \AA}$. Dadurch befinden sich die Kohlenstoffatome der übereinander liegenden Liganden nicht direkt übereinander. Durch deren versetztes übereinander Liegen wird eine Interaktion der p_z -Orbitale eines Kohlenstoffes mit dem σ -Gerüst des darüber/darunter liegenden aromatischen Systems^[85] ausgelöst, die auch π -Stacking genannt wird. Dies konnte anhand der magnetischen Messungen und der theoretischen Rechnungen gezeigt werden, die in der vorgelegten Dissertation in einem späteren Kapitel (

Magnetismus der $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexe) weiter erläutert werden.

Abbildung 54 zeigt die Elementarzelle von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (**19**). Auf der linken Seite ist sie mit Sicht auf die a-b-Ebene dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Dysprosium(III)dimere entlang der c-Achse und die Phenanthrensemiquinonato-Liganden entlang der a-Achse ausgerichtet sind.

Auf der Mitte der Achsen a, b und c ist jeweils ein Dimer zu finden. Da es in der Elementarzelle jeweils vier Achsen mit der gleichen Ausrichtung gibt, existieren auch vier Dimere pro Achsenrichtung. Ein Dimer, das auf einer Achse zu finden ist, zählt zu der Elementarzelle nur zu einem Viertel. Da jeweils vier Dimere auf einer Achsenrichtung liegen und dies für jede der drei Achsen gilt, sind in der Summe drei Dimere

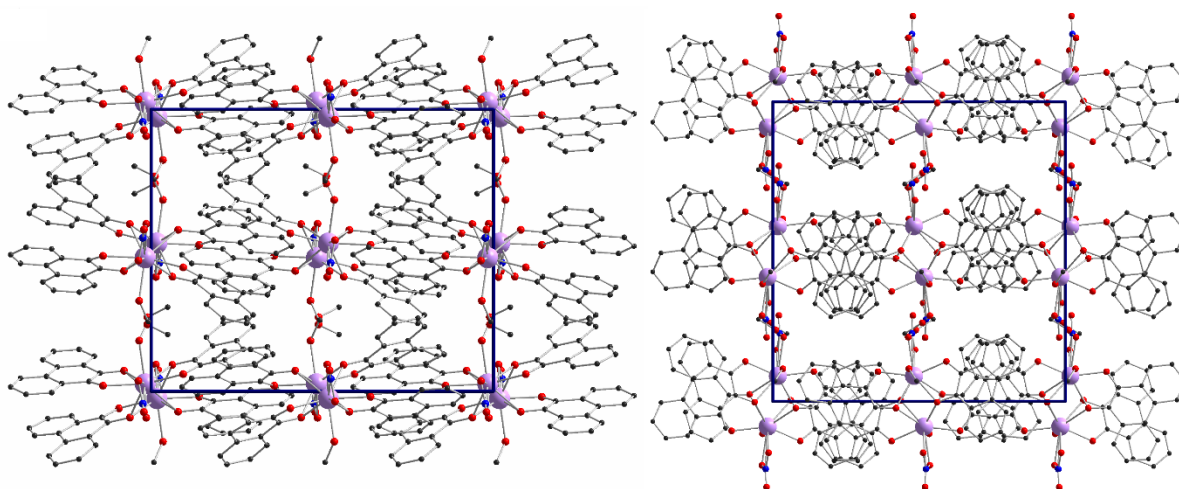


Abbildung 54: Elementarzelle von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (14 bis 23). Links Sicht auf die a-b-Ebene und rechts auf die a-c-Ebene.

zur Elementarzelle zu zählen. Das vierte Dimer zählt komplett, da es zentral in der Mitte der Zelle liegt. Daraus resultiert ein $Z = 4$.

Aus der rechten Seite von **Abbildung 54** ist zu erkennen, dass sich die Liganden entlang der a-Achse ausrichten und damit Schichten mit der Schichtfolge AB auf der a-b-Ebene bilden.

Abbildung 55 zeigt die postulierte Reaktionsgleichung für die Synthese von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen (**19**). Bei der Reaktion entstehen aus vier 9,10-Phenanthrendionen vier Phenanthrensemiquinone, die über ihre Sauerstoffatome mit dem Dysprosium(III)ion verbunden sind.

Die Elementarzelle (Daten für die anderen zweikernigen Komplexe: Tabelle **10**) hat eine orthorhombische Symmetrie und eine Raumgruppe von $Pbca$. Die Winkel der

Elementarzelle umfassen alle drei 90° , die Seitenlängen von a, b und c sind 18,4010 Å, 15,1093 Å und 18,7977 Å. Das Zellvolumen beträgt 5226 \AA^3 . Die Elementarzelle wird von vier Komplexmolekülen und Lösungsmittelmolekülen gefüllt.

Wie oben gezeigt wurde, reagieren alle Lanthanoide mit 9,10-Phenanthredion in Methanol. In den Tabellen **10** und **11** sind die Daten der Elementarzellen, die analog zum $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -System (Ln: Y, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Er, Yb und Lu) (**14** bis **23** ohne **19**) sind, aufgeführt. Die Lanthanoide Thulium und Promethium reagieren höchst wahrscheinlich auch mit 9,10-Phenanthredion zu dem zweikernigen Komplex, sind aber nur für die Komplettierung der Lanthanoid-Reihe und kristallographische Daten wichtig. Es fällt auf, dass sich wegen der kristallographischen Konventionen die Achsen bei Gadolinium, Europium und Samarium verschieben.

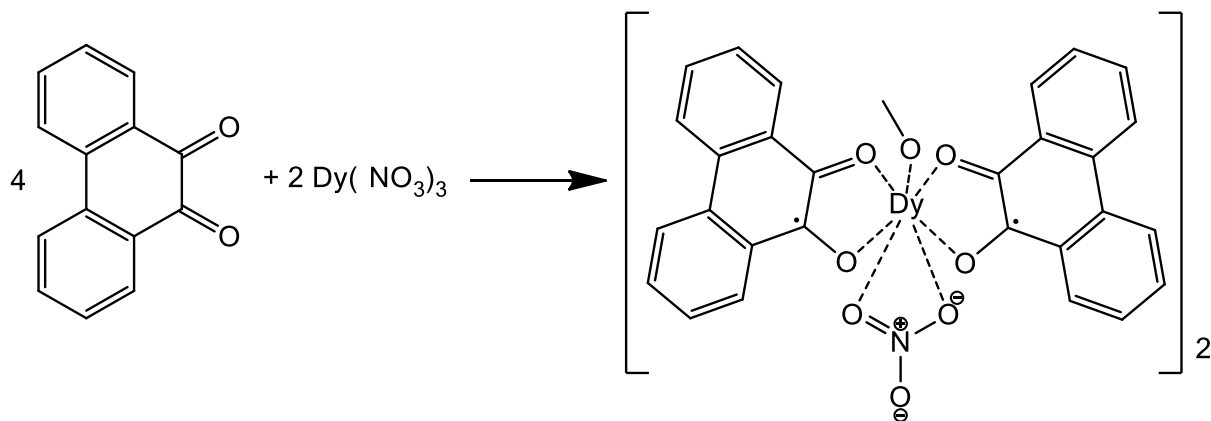


Abbildung 55: Reaktionsgleichung für die Synthese von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2] \cdot 2\text{MeOH}$ (**19**).

Bei der Veränderung der Reaktionsbedingungen (Temperatur auf 120°C) konnte ein strukturelles Isomer kristallisiert werden. Es bildet ebenso dunkelgrüne Kristalle. Nach der Einkristalldiffraktometrie kann das Isomer mit der Formel $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ mit Ln = Europium (**24**), Gadolinium (**25**) und Dysprosium (**26**) beschrieben werden.

Tabelle 10: Kristalldaten von $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen mit Ln: Y, Sm, Eu und Gd.

Verbindung	Y_2L_4 (14)	Sm_2L_4 (15)	Eu_2L_4 (16)	Gd_2L_4 (17)	Tb_2L_4 (18)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	18,3209(5)	14,9649(7)	15,3413(10)	15,5896(9)	18,5158(6)
b [Å]	15,0280(6)	18,1809(8)	18,4322(11)	18,2871(7)	15,1710(6)
c [Å]	18,8653(5)	18,4162(8)	18,6058(8)	18,6536(7)	18,7742(6)
α [°]	90	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90	90
γ [°]	90	90	90	90	90

Volumen [Å³]	5194,1	5010,6(4)	5251,2(5)	5317,9(4)	5273,7(3)
Z	8	4	4	4	4

Tabelle 11: Kristalldaten von [Ln₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂]-Komplexen mit Ln: Ho, Er, Yb und Lu.

Verbindung	Ho₂L₄ (20)	Er₂L₄ (21)	Yb₂L₄ (22)	Lu₂L₄ (23)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	18,3736(3)	15,7902(4)	18,1646(3)	18,0739(6)
b [Å]	15,1171(2)	18,2471(5)	14,8950(3)	14,8576(5)
c [Å]	18,7888(3)	18,5770(4)	18,3008(3)	18,3150(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	90	90	90
γ [°]	90	90	90	90
Volumen [Å³]	5218,69	5352,5(2)	4951,50(15)	4918,2(3)
Z	4	4	4	4

Diese Verbindung ist in Abbildung 56 als asymmetrische Einheit dargestellt. Ihre Molekülstruktur ist nahezu analog zu den in diesem Kapitel vorgestellten zweikernigen Komplexen aufgebaut. Dies gilt mit dem ersten Unterschied, dass das Nitratanion die Position des Lösungsmittelliganden einnimmt und der Lösungsmittelligand die des Nitratanions. Zweitens hat sich die Natur des Lösungsmittelliganden geändert: Der vorherige Methanolligand wurde durch einen Wasserliganden ersetzt, der mit einem Wasserstoffatom mit dem Nitratanion eine Wasserstoffbrückenbindung ausbilden kann. Dies führt zu einer Fehlordnung der Liganden Wasser und Nitrat am Lanthanoid, die aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung ein wenig ihre Positionen verschieben.

In Abbildung 57 ist die Elementarzelle von [Dy₂L₄(NO₃)₂(H₂O)₂]-Komplexen (**26**) dargestellt. Die Struktur von [Dy₂L₄(NO₃)₂(H₂O)₂]-Komplexen (**26**) ist analog zu der von [Dy₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂]-2MeOH (**19**) aufgebaut. Auf den halben Achsenlängen von a, b und c befinden sich jeweils vier Dimere und im Inneren der Elementarzelle ein komplettes Dimer. Die Ausrichtung einer Schicht folgt der a-b-Ebene; geschichtet wird entlang der c-Achse.

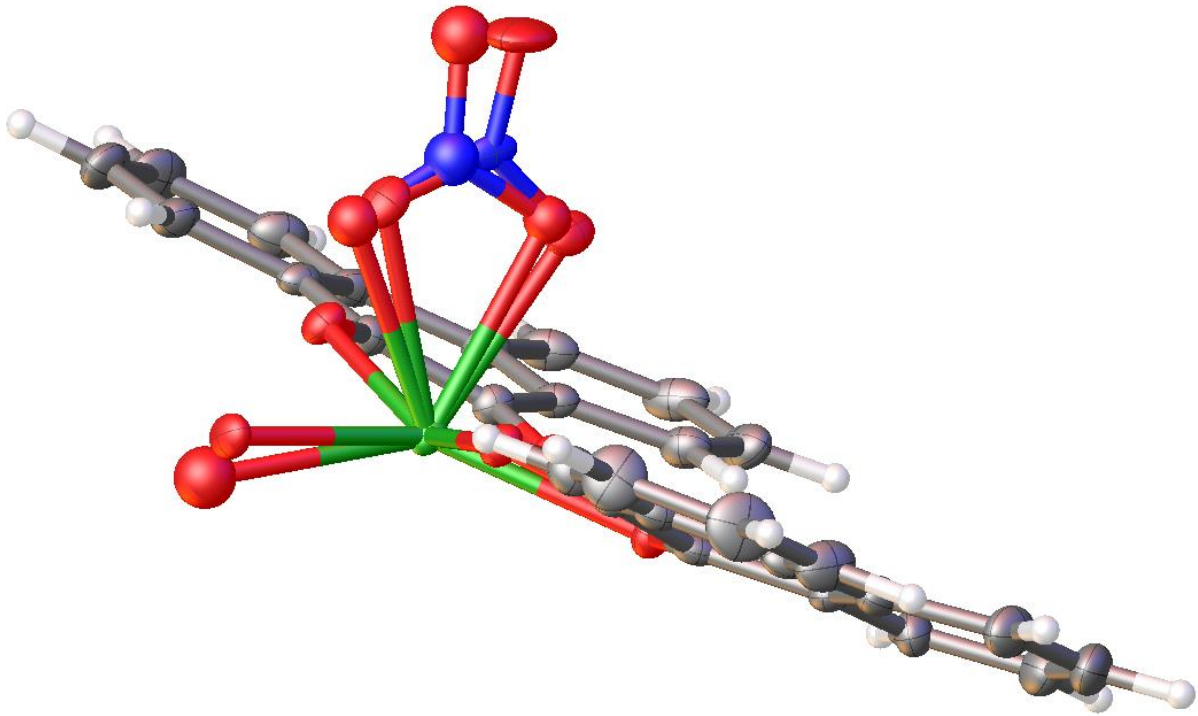


Abbildung 56: Asymmetrische Einheit von $[\text{Eu}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**24**) mit Sicht auf die Fehlordnung von Nitratanion und Wasserliganden.

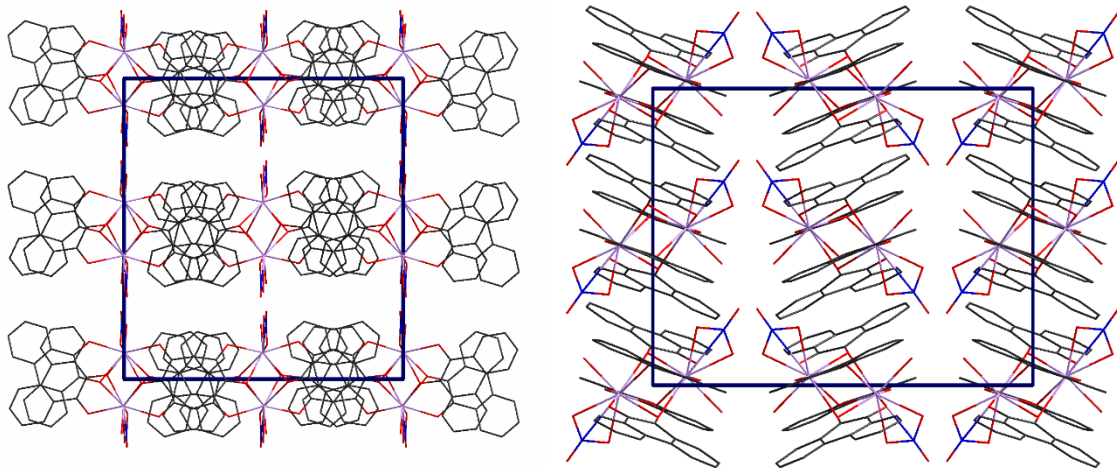


Abbildung 57: Elementarzelle des $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Isomers (**26**). Links die Sicht auf die a-c-Ebene und rechts die Sicht auf die b-c-Ebene.

Die Schichtfolge ist ebenso AB, was aus der linken Seite von Abbildung 57 anhand der Ausrichtung der Liganden in einer Schicht ersichtlich wird. Die Liganden der gegenüberliegenden Schichten haben einen Winkel von ca. 120° zueinander. Wie bei den „normalen“ zweikernigen Lanthanoidkomplexen ist auch bei der isomeren Form

durch die kristallographische Konvention eine Änderung der Achsen vorhanden, die beim Gadoliniumkomplex liegt.

Aus den Tabellen **22** und **23** ist zu erkennen, dass die Lanthanoid(III)nitrate, die rechts von Promethium stehen, mit Phenanthrendion zu $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ -Komplexen reagieren. Der Umkehrschluss ist, dass die Lanthanoid(III)nitrate, die links von Promethium stehen, zu $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen reagieren. Ursache hierfür ist die Verkleinerung der Ionenradien von Lanthan zu Lutetium.

Tabelle 12: Isomere der zweikernigen Lanthanoidkomplexe.

Verbindung	Eu_2L_4 -Isomer (24)	Gd_2L_4 -Isomer (25)	Dy_2L_4 -Isomer (26)
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>	<i>Pbca</i>
a [Å]	18,3645(3)	17,1665(7)	17,0804(4)
b [Å]	17,1555(3)	14,3692(6)	14,2954(3)
c [Å]	14,3466(2)	18,3889(10)	18,3605(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	90	90
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å ³]	4519,93(10)	4536,0(4)	4483,24

7.1.1 UV/Vis-Messungen der $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{LM})_2]$ -Komplexe

Die Verbindungen mit der allgemeinen Formel $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{LM})_2]$ -Komplex wurden mittels UV/Vis-Spektroskopie weiter charakterisiert. Da die Kristalle in Abhängigkeit von ihren Lanthaniden eine dunkelgrüne bis dunkelblaue Färbung aufweisen, werden in den entsprechenden Bereichen im Absorptionsspektrum Banden erwartet. Der Komplex ist in Lösung mit Luftsauerstoff nicht ganz stabil, weshalb die UV/Vis-Messungen mit KBr-Presslingen durchgeführt wurden. Die Messergebnisse für 9,10-Phenanthrendion, $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) und $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14**) sind in Abbildung 58 dargestellt.

Die Kurve des 9,10-Phenanthrendions (blau dargestellt) weist drei Banden und zwei „Schultern“ auf. Die erste Bande liegt bei 221 nm und ist stark und scharf. Die zweite Bande ist ebenso stark, etwas breiter, und liegt bei 271 nm. Die dritte Bande liegt bei 356 nm und ist mittelstark und breiter als die zweite Bande. Es folgen zwei „Schultern“ bei 422 bis 459 nm und bei 513 nm.

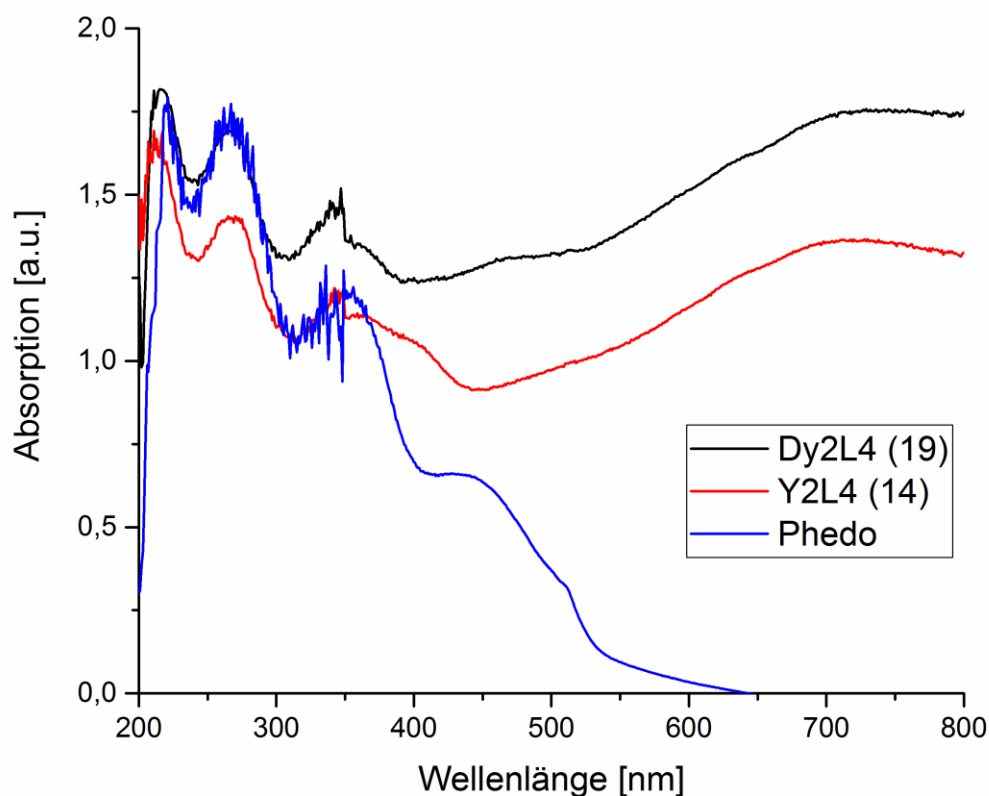


Abbildung 58: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen (Ln: Dy schwarz, Y rot) und 9,10-Phenanthrendion (blau)).

Tabelle 13: Daten zu dem UV/Vis-Spektrum des Dysprosiumdimers (in Abbildung 58 schwarz) und des Yttriumdimers (in Abbildung 58 rot).

Bandenform	$[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (19)	$[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (14)
starke, scharfe Bande	217 nm	215 nm
starke, scharfe Bande	264 nm	267 nm
mittelstarke, breite Bande	343 nm	343 nm
mittelstarke, sehr breite Bande	600-800 nm	600-800 nm
Schulter in der breiten Bande	648 nm	641 nm

Die Komplexe von Dysprosium und Yttrium sind sich sehr ähnlich. Ihre Graphen haben beide Banden, die eindeutig vom Liganden beeinflusst werden. Dies sind die ersten drei Banden, welche nur geringfügig in ihren Maxima verschoben sind. Zusätzlich fällt eine mittelstarke, sehr breite Bande zwischen 600 und 800 nm auf. Diese ist konzentrationsabhängig: Bei hohen Komplex-Konzentrationen ist sie gut zu erkennen, beim Verringern der Konzentration wird sie immer kleiner. In dieser sehr breiten Bande ist eine „Schulter“ integriert; diese liegt bei 648 nm für das Dysprosiumdimer (19) und 641 nm für das Yttriumdimer (14). Es ist davon auszugehen, dass

die sehr breite Bande eigentlich aus mehreren Banden besteht, welche sehr nah beieinander liegen. Die Daten zu den UV/Vis-Spektren sind in Tabelle **13** aufgelistet.

Die meisten anderen $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexe (Ln: Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu und Y; **14** bis **23**) wurden ebenso mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 59 dargestellt; dort wurden auch die Komplexe von Dysprosium (**19**) und Yttrium (**14**) wegen der Vergleichbarkeit mit den anderen Lanthanoiden nochmals integriert. Es ist zu erkennen, dass die mittelstarke, sehr breite Bande auch vom Lanthanoid abhängt. Die ersten drei Banden sind hier auch nur wenig verschoben. Auffällig ist eine schwache breitere Bande beim Lutetium-Komplex (**23**), welche bei 520nm zu finden ist.

In Abbildung 60 ist auf der linken Ordinate die Reflexion und auf der rechten die Absorption aufgetragen. Die Messung der Reflexion wurde mit $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen (**14**) durchgeführt. Beim Vergleich mit der Absorption im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm korrespondieren wie erwartet die Maxima der Reflexion mit den Minima der Absorption. Es sind zwei mittelstarke, scharfe Banden (241 nm und 312 nm) zu erkennen, auf die eine sehr breite, mittelstarke Bande folgt. Bei dieser sind zwei Maxima (460 nm und 518 nm) zu erahnen und bestimmbar. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass unter der sehr breiten Bande eigentlich zwei sehr nah beieinander liegende Banden zu finden sind.

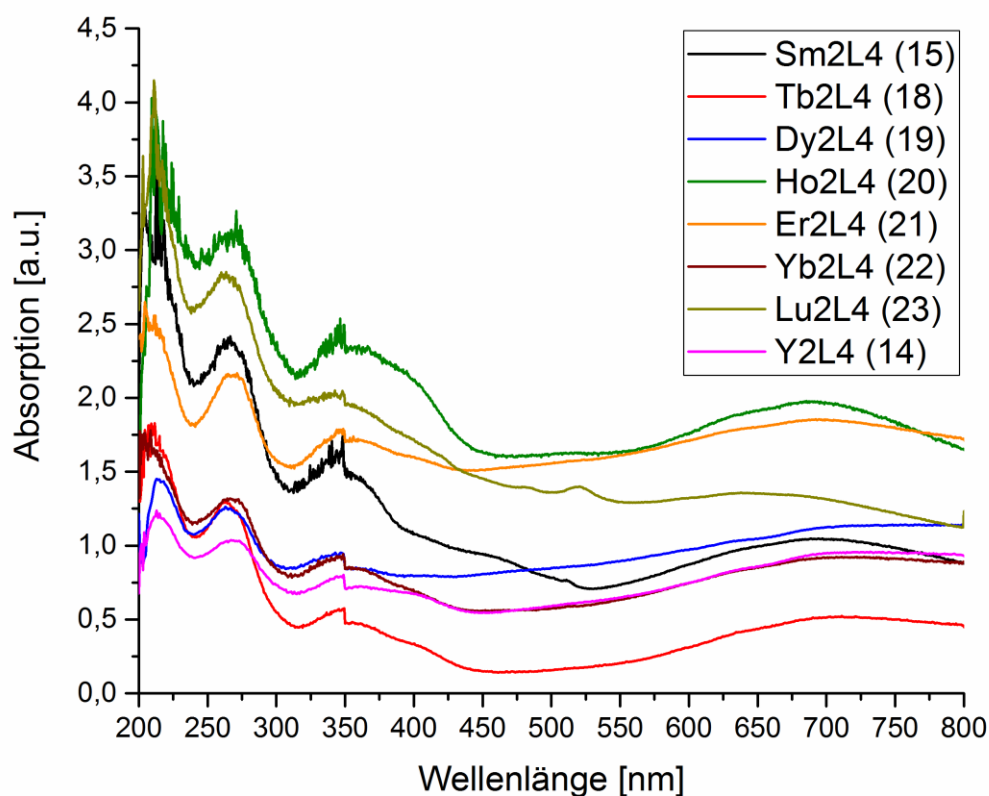


Abbildung 59: UV/Vis-Spektren von $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen mit Ln: Sm (schwarz), Tb (rot), Dy (blau), Ho (grün), Er (orange), Yb (Lila), Lu (grau) und Y (magenta).

Die Messung von UV/Vis-Spektren in Lösung ist wegen der relativ hohen Reaktionsfähigkeit der Lanthanoiddimere problematisch. Es ist zu erwarten, dass diese über die Zeit und mit größer werdender Verdünnung mit Methanol (technisch) zurückreaktieren zu den Lanthanoidsalzen und 9,10-Phenanthrendion (Abbildung 61). Dennoch wurden die UV/Vis-Spektren-Messungen in Lösung durchgeführt um weitere Informationen über die Absorption im sichtbaren und nahen IR-Bereich zu erhalten. Die ersten Versuche fanden mit 9,10-Phenanthrendion in verschiedenen Konzentrationen statt. Diese Vorgehensweise war nötig um schwache Banden sichtbar zu machen und vor allem das Ende des Abbaus des Semiquinons zu erkennen. Das erhaltene Spektrum ist in Abbildung 62 auf der linken Seite dargestellt. Bei kleineren Konzentrationen werden vier Banden und eine Schulter im UV-Bereich sichtbar: zwei scharfe Banden bei 210 und 256 nm, eine breite Bande bei 314 nm, eine Schulter bei 355 nm und eine weitere breite Bande bei 411 nm.

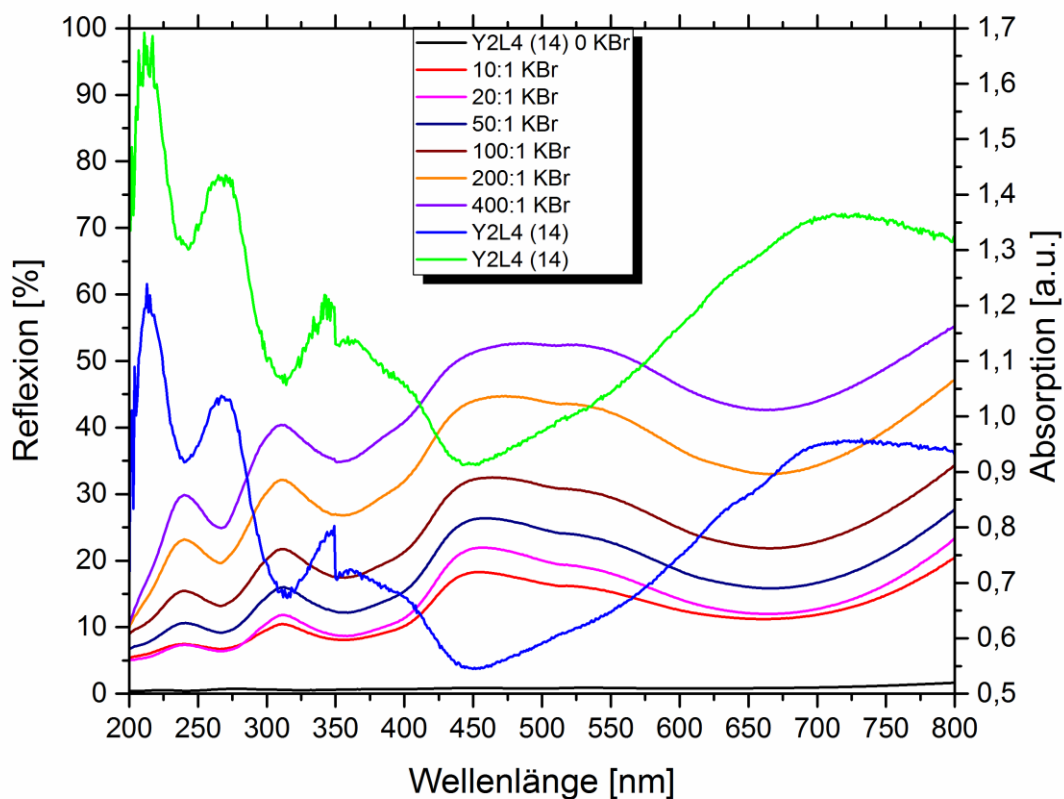


Abbildung 60: Vergleich der Reflexion mit der Absorption von $[Y_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplex (**14**) im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm.

Bei der Vermessung der Lanthanoiddimere (**14** bis **23**) kamen nicht alle für die Analyse in Frage, weil sich einige schneller abbauen als sie gescannt werden können. Erfolgreich konnten die Dimere von Yttrium, Praseodym, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Ytterbium vermessen werden. Diese sind in Abbildung 62 auf der

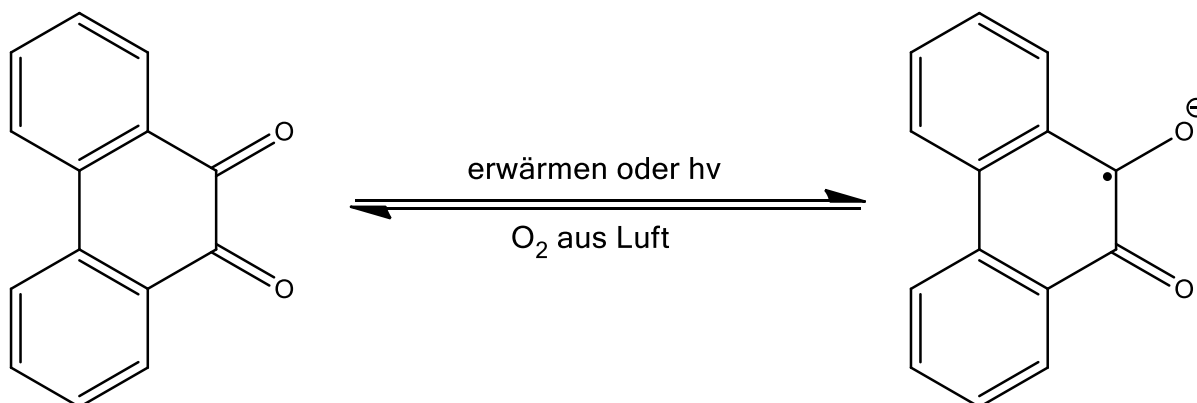


Abbildung 61: Reaktion von 9,10-Phenanthrendion zu 9,10-Phenanthrensemiquinonat und zurück.

rechten Seite dargestellt. Es ist zu sehen, dass im sichtbaren Bereich verschieden starke Banden in Abhängigkeit von den Lanthanoiden auftreten. Des Weiteren sind im nahen IR-Bereich schwache Banden zu erkennen, die sich von Lanthanoiddimer zu Lanthanoiddimer unterscheiden. Eine Zusammenfassung der Banden ist in Tabelle **14** zu finden. Weiter unten in dieser Dissertation sind Details der Absorptionsspektren von Dysprosium (**19**), Erbium (**21**) und Ytterbium (**22**) präsentiert.

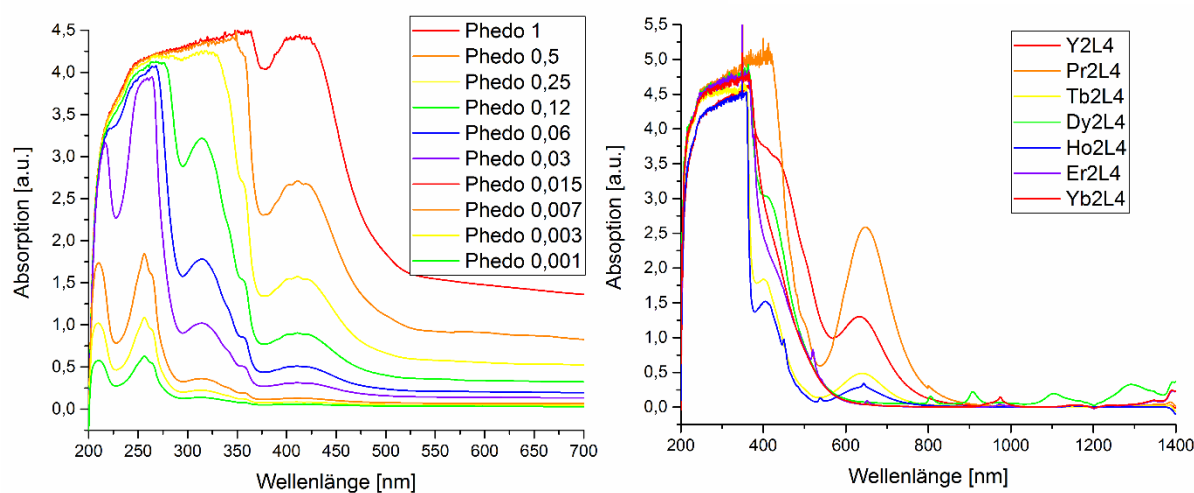


Abbildung 62: UV/Vis-Spektren in Methanollösung. Linke Seite 9,10-Phenanthrendion in verschiedenen Konzentrationen und rechte Seite UV/Vis-Spektren verschiedener Lanthanoide in Lösung.

Abbildung 63 zeigt die vollständigen Messungen und die Details von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**), $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) und $[\text{Yb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**22**). Diese drei Verbindungen wurden für die Messung ausgewählt, da sie in Gegenwart von Luftsauerstoff von allen am langsamsten abbauen und daher noch gut interpretierbare Absorptionsspektren liefern.

Es ist zu sehen, dass die Absorptionsspektren im nahen IR-Bereich unterschiedliche Banden haben. Diese sind bei den Messungen am Feststoff nicht sichtbar. $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) weist sechs schwache Banden (größer 700 nm) im nahen IR-Bereich auf. In deren Verlauf ist der Abbau des Semiquinons gut zu sehen: Die Banden werden immer kleiner, während die Banden von 9,10-Phenanthrendion im UV-Bereich langsam sichtbar werden. Das gleiche ist bei $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) und $[\text{Yb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**22**) zu beobachten. Der Erbiumkomplex (**21**) erzeugt wie auch der Dysprosiumkomplex (**19**) sechs schwache Banden, von denen die erste bei

Tabelle 14: Zusammenfassung der Banden der UV/Vis-Spektren.

Verbindung	Wellenlänge [nm]	
	9,10-Phenanthrendion	210
256		scharfe Bande
314		breite Bande
355		Schulter
411		breite Bande
Y ₂ L ₄	407	Schulter (370 -450)
	633	mittelstarke, breite Bande
Pr ₂ L ₆	648	starke, breite Bande
Tb ₂ L ₄	401	schwache Bande
	639	mittelstarke, breite Bande
Ho ₂ L ₄	405	mittelstarke, breite Bande
	450	schwache Bande
	537	sehr schwache Bande
	643	schwache, breite Bande
Dy ₂ L ₄	302	kleine Bande, korrespondiert mit Ligand (314)
	356	Schulter/schwache Bande
	405	Schulter (400 - 410), Reaktion von Phesq zu Phedo
	757	sehr schwache Bande
	806	schwache Bande
	908	schwache Bande
	1104	schwache, breite Bande
	1291	schwache, breite Bande
Er ₂ L ₄	377	mittelstarke Bande
	520	schwache Bande
	652	mittelstarke Bande
	950	Schulter
	972	schwache Bande
	1165	schwache, breite Schulter
	1186	Schulter
	1242	schwache, breite Bande
	1347	schwache, breite Bande
	1389	schwache Bande
Yb ₂ L ₄	225	starke, breite Bande
	256	schwache Bande an Schulter
	975	schwache Bande
	1165	schwache Bande
	1186	kleine Schulter
	1244	sehr schwache Bande
	1348	schwache Bande
	1388	schwache Bande

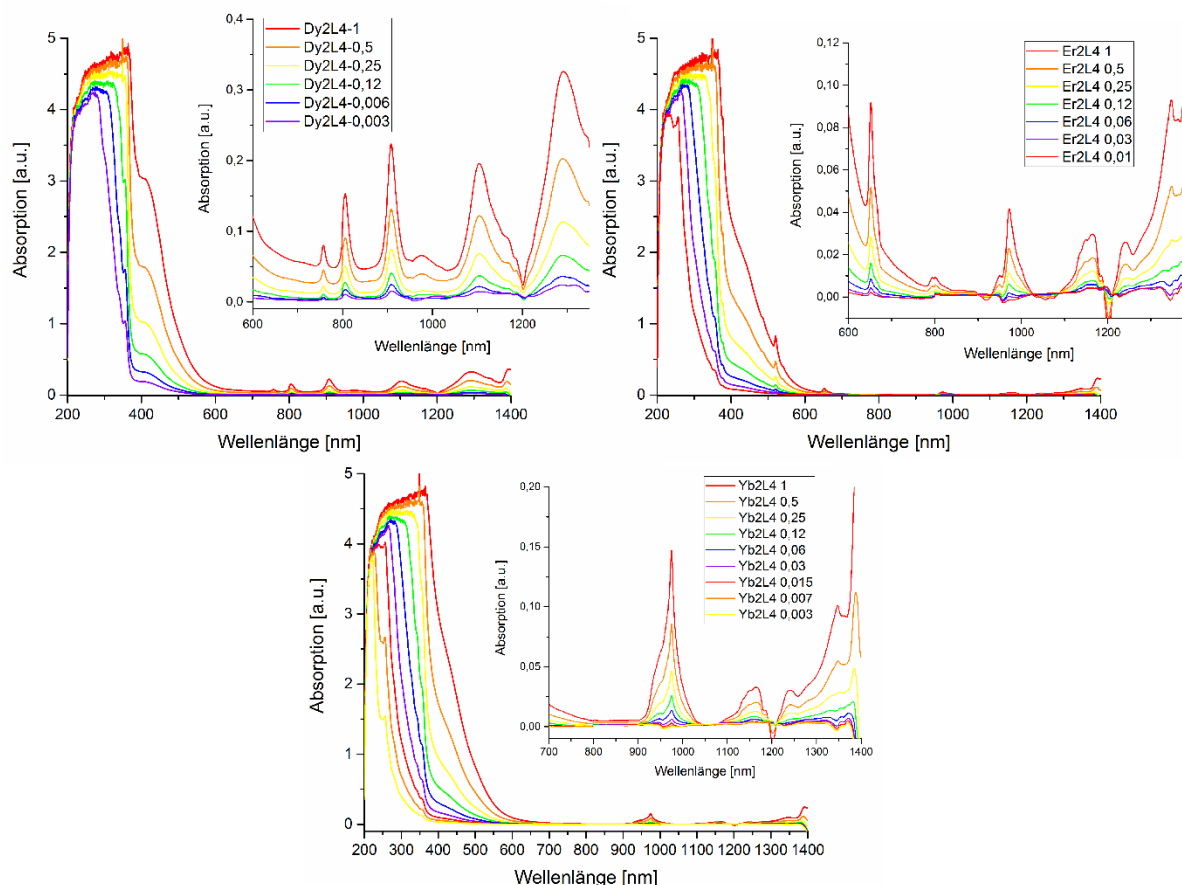


Abbildung 63: UV/Vis-Spektren von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**), $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) und $[\text{Yb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**22**) mit jeweils vergrößertem nahen IR-Bereich.

600 nm liegt. Die Banden des Ytterbiumkomplexes (**22**) fangen bei 900 nm an. Die erste ist eine für diesen Bereich ziemlich große Bande, anhand derer sich der Abbau des Komplexes gut verfolgen lässt. Insgesamt sind nur vier Banden zu sehen. Die genauen Wellenlängen aller erhaltenen Banden zeigt Tabelle 14.

Für ein besseres Studium der Absorptionsbanden wären beheizbare Küvetten nötig. Denn darin kann die Rückreaktion wieder umgekehrt werden, indem die Küvette auf 60°C geheizt wird. Dies wird zwar die benötigte Messzeit erhöhen, dafür aber wesentlich präzisere Daten liefern. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde dies noch nicht durchgeführt. Falls in Zukunft exaktere Datensätze benötigt werden, empfiehlt sich der Weg über beheizbare Küvetten für die weitere Forschung.

7.1.2 Magnetismus der $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexe

Die zweikernigen Komplexe von $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ mit Ln = Y (**14**), Gd (**17**), Tb (**18**), Ho (**20**), Dy (**19** und **26**) und Er (**21**) wurden mittels des arbeitskreiseigenen SQUID magnetisch untersucht.

Die Materialien für die magnetischen Untersuchungen wurden anhand von Solvothermalsynthesen dargestellt. Dies war nötig um schneller Kristalle erhalten zu können. Bei dieser Vorgehensweise ist zu beachten, dass kleine Mengen von 9,10-Phenanthrendion mitkristallisieren, was bei der Analyse berücksichtigt werden muss. Denn da die magnetischen Messungen mit dem SQUID sehr empfindlich sind, haben kleine Mengen diamagnetischer Begleitstoffe relativ große Auswirkungen bei der Berechnung der Magnetisierung und des χT -Produkts. Denn in diese fließt die möglichst exakte Molmasse ein, die aus den kristallographischen Daten gewonnen wird. Daher wird es eine Abweichung in der Molmasse zwischen der Pulverprobe und dem Einkristall geben, die sich auf die berechneten Werte auswirkt.

Die theoretischen Werte für ungekoppelte Lanthanoide sind in Tabelle 15 zu sehen. Sie umfassen den Grundzustand nach Russel-Saunders-Kopplungsschema $^{2S+1}L_J$, den g-Faktor (auch Landé-Faktor) und das χT -Produkt für ein ungekoppeltes Lanthanoid sowie das χT -Produkt für zwei ungekoppelte Lanthanoide. Außerdem ist den theoretischen Werten das gemessene χT -Produkt gegenübergestellt.

Die magnetischen Messungen wurden zuerst am $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplex (**14**) durchgeführt. Denn daran kann der Einfluss des paramagnetischen Liganden beobachtet werden, weil das Yttrium(III)kation diamagnetisch ist. Dies wird durch die Elektronenkonfiguration des Yttrium(III)ions verursacht, welche eine reine Edelgas-Konfiguration ist [Kr]. Theoretisch erwartet wurde für den zweikernigen Komplex $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14**) mit L = 9,10-Phenanthrensemiquinonato eine Magnetisierung von $4 \mu_B$ ($M = n g S \mu_B = 4 \cdot 1/2 \cdot 2 \cdot \mu_B$).

Tabelle 15: Theoretische Werte für ungekoppelte Lanthanoide und Ergebnisse der magnetischen Messungen für das χT -Produkt.

Ln	Grundzustand	g _J	χT (Theo)	χT (Theo)	χT (Messung)
Gd	$^8\text{S}_{7/2}$	2	7,88	15,76	15,77
Tb	$^7\text{F}_6$	3/2	11,82	23,64	20,24
Dy	$^6\text{H}_{15/2}$	4/3	14,17	28,34	29,5
Ho	$^5\text{I}_8$	5/4	14,07	28,14	28,23
Er	$^4\text{I}_{15/2}$	6/5	11,48	22,96	21,47

Die Verbindung erwies sich jedoch als diamagnetisch. Die vier paramagnetischen Liganden müssen folglich untereinander antiferromagnetisch koppeln, damit die Spins sich gegenseitig auslöschen und nach außen hin diamagnetisch wirken.

Die magnetischen Messungen des Lutetiumdimers $[\text{Lu}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**23**) stehen noch aus und können in der vorliegenden Dissertation nicht besprochen werden. Bei ihnen wird ebenso wie beim Yttriumdimer (**14**) diamagnetisches Verhalten erwartet.

Um die Resultate der magnetischen Messung zu erklären wurden von Tilmann Bodenstein^[31] aus dem Arbeitskreis Fink^[31] (Institut für Nanotechnologie, Campus Nord, KIT) Broken-Symmetrie-DFT-Rechnungen (DFT steht für **D**ichtefunktional**t**heorie) durchgeführt, um die Kopplungsstärke der Radikale bei dem aus der Kristallstruktur ermittelten Abstand zwischen den gestapelten Phenanthrensemiquinonato-Liganden zu bestimmen.

Die Yttrium(III)kationen liegen in der [Kr]-Konfiguration vor, einer so genannten abgeschlossenen Schale. Diese Tatsache hilft bei der Berechnung der Austauschkopplungen zwischen den gestapelten und den gegenüberliegenden Liganden. Kristallographische Daten und die Optimierung der Protonen am Liganden fließen bei der Berechnung der Austauschkopplungen mit ein. Benutzt wurde ein Ising-Hamiltonian der Form:

$$\hat{H}^{\text{Ising}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z$$

Zur Anwendung der Formel werden die paramagnetischen Liganden um das Yttriumdimer $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14**) nummeriert. Die Liganden 1 und 4 und 2 und 3 sind dabei übereinander gestapelt, wie es aus der Kristallstruktur (Abbildung 53) bekannt ist. Bei dieser Methode der Berechnung der Austauschkopplungen wird zunächst die Energie des High-Spin-Zustands (HS) berechnet. Im HS-Zustand ist auf jedem Liganden ein ungepaartes Elektron lokalisiert. Diese ungepaarten Elektronen haben alle parallelen Spin. Danach werden jeweils zwei der Spins umgedreht um die drei verschiedenen Broken-Symmetrie-Zustände (BS) darzustellen und deren Energie zu berechnen (Abbildung 64). Aus den Energiedifferenzen der verschiedenen Zustände lassen sich die Austauschkopplungen J berechnen.



Abbildung 64: Links: Modell der Anordnung der Liganden im $[Y_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplexes (**14**) für die Berechnung^[31] des HS-Zustandes und der BS-Zustände. Rechts: Modell des HS-Zustandes und die drei relevanten BS-Zustände, die berechnet worden sind.

Aus den Broken-Symmetrie-Zuständen ergeben sich drei Gleichungen für die Austauschwechselwirkungen, denen die Energie jeder einzelnen Kopplung entspricht.

$$J_{12} = \frac{1}{4hc} (E_{BS1} + E_{BS2} - E_{BS3} - E_{HS})$$

$$J_{13} = \frac{1}{4hc} (E_{BS1} - E_{BS2} + E_{BS3} - E_{HS})$$

$$J_{14} = \frac{1}{4hc} (-E_{BS1} + E_{BS2} + E_{BS3} - E_{HS})$$

Die Austauschkopplung J zwischen den Liganden 1 und 2 sowie 1 und 3 sind mit $-3,43 \text{ cm}^{-1}$ und $-3,66 \text{ cm}^{-1}$ sehr klein. Die Austauschkopplung zwischen den gestapelten Liganden 1 und 4 ist dagegen ungewöhnlich groß mit $-6340,93 \text{ cm}^{-1}$. Dies entspricht ca. $-75,85 \text{ kJ/mol}$, was im Bereich einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung liegt. Zur besseren Übersicht werden die erhaltenen Kopplungskonstanten aufgelistet.

$$\frac{J_{12}}{hc} = -3,43 \text{ cm}^{-1} = -41,0 \text{ J/mol}$$

$$\frac{J_{13}}{hc} = -3,66 \text{ cm}^{-1} = -43,8 \text{ J/mol}$$

$$\frac{J_{14}}{hc} = -6340,93 \text{ cm}^{-1} = -75,85 \text{ kJ/mol}$$

Wie die Ergebnisse zeigen, besteht der Grund für den Diamagnetismus der eigentlich radikalischen Phenanthrensemiquinonato-Liganden in der sehr großen Austauschkopplung zwischen den π -gestapelten Radikalliganden. Dies ist der Grund, dass im SQUID keine ungepaarten Elektronen im $[Y_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplex zu beobachten ist. Das heißt, dass die Radikale sich praktisch wie ein geschlossenschaliges System verhalten. Aufgrund dessen geht der Magnetismus trotz vier paramagnetischer Liganden nur von den beiden Lanthanoidionen in den verschiedenen Lanthanoid-Komplexen aus.

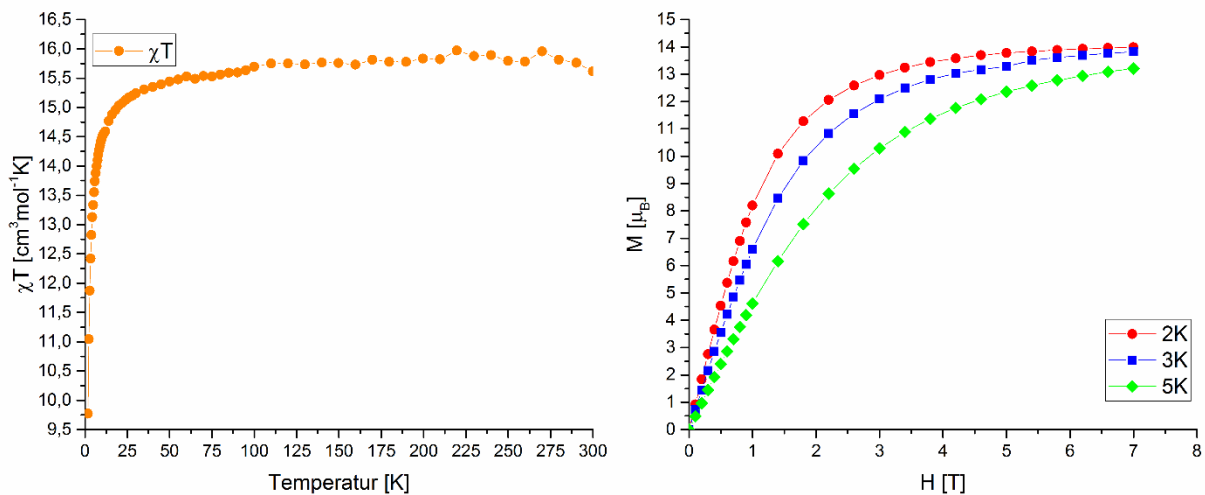


Abbildung 65: Linke Seite χT -Produkt des $[\text{Gd}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexes (**17**) bei einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe in Abhängigkeit von der Temperatur und auf der rechten Seite die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei konstanten Temperaturen (rot: 2 K, blau: 3 K und grün: 5 K).

Abbildung 65 zeigt die magnetischen Messungen des $[\text{Gd}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexes (**17**). Auf der linken Seite ist das χT -Produkt zu sehen, das eine starke antiferromagnetische Kopplung aufweist, da es von einer Sättigung bei hohen Temperaturen ausgehend mit sinkender Temperatur immer geringer wird. Der gemessene χT (RT) = $15,77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ passt gut zu dem theoretischen Wert von χT (RT) = $15,76 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ für 2 ungekoppelte Gd^{3+} Ionen ($^8\text{S}_{7/2} g = 2$). Bei tiefen Temperaturen wird der Wert für χT immer kleiner, bis er bei 1,8 K den Wert von $9,77 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ erreicht. Dies bedeutet, dass eine schwache antiferromagnetische Kopplung vorliegt.

Die Magnetisierung nähert sich bei steigendem Magnetfeld einer Sättigung an. Diese geht mit steigender Temperatur etwas zurück. Bei der Temperatur von 2 K und 3 K liegt die Magnetisierung bei $M(2 \text{ K}) = 13,99 \mu_B$ und $M(3 \text{ K}) = 13,81 \mu_B$. Bei einer höheren Temperatur fällt die Magnetisierung geringer aus: $M(5 \text{ K}) = 13,17 \mu_B$. Dies passt bei 2 K gut zu der theoretischen maximalen Sättigung von $14 \mu_B$.

Die Magnetisierung und das χT -Produkt wurden mit dem Programm Phi für einen Heisenberg Operator angepasst. Der angenommene Grundzustand von Gadolinium(III)ionen wurde dazu aus Tabelle 13 entnommen.

$$\hat{H}^{\text{Heisenberg}} = -2 \sum_{i < j} J_{ij} \hat{S}_i \hat{S}_j$$

Um die starke Ligandkopplung zu berücksichtigen wurden die Kopplungskonstanten aus den DFT-Rechnungen von $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14**) als Konstanten einbezogen. Die Ergebnisse des Fits sind in Abbildung 66 zu sehen.

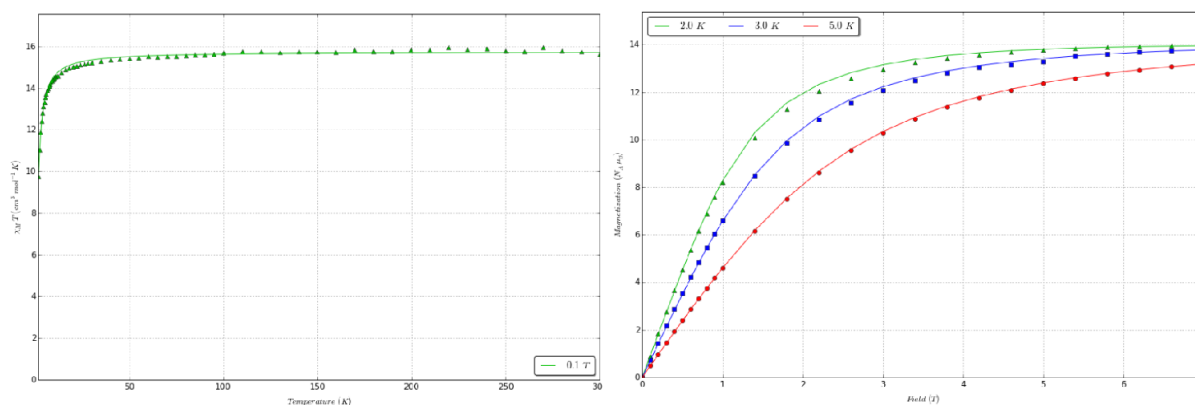


Abbildung 66: Die Ergebnisse der Simulation von χT und Magnetisierung von (17) mittels Phi. Links das χT -Produkt und rechts die Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (2 K grün, 3 K blau und 5 K rot)

Es ergibt sich ein guter Fit für die experimentellen Daten bei einer sehr schwachen Gd^{3+} - Gd^{3+} Austauschkopplungskonstante von $J_{\text{Gd-Gd}} = -0,05 \text{ cm}^{-1}$ und Gd^{3+} -Radikalkopplungen von $J_{\text{Gd-L}} = -0,56 \text{ cm}^{-1}$.

Diese liegen im unteren Spektrum der zu erwartenden Kopplungsstärken für radikalverbrückte Lanthanoidkomplexe, wo diese in den letzten Jahren eine Renaissance erlebt haben, nachdem in einem N_2^{3-} verbrückenden Dy^{3+} Radikal die bislang höchste blocking Temperatur festgestellt wurde, in dem die magnetische Kopplung durch die Radikalverbrückung stark erhöht war. Im Fall von $[\text{Gd}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (17) sorgt die starke magnetische Kopplung der Radikale untereinander für eine reduzierte Wechselwirkung des Radikals mit dem Gd^{3+} .

Abbildung 67 zeigt die Magnetisierung der zweikernigen Komplexe mit vier 9,10-Phenanthrensemiquinonatoliganden von $[\text{Ho}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (20), $[\text{Tb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (18), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (19), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (26) (Isomer) und $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (21) in Abhängigkeit vom Magnetfeld und bei verschiedenen Temperaturen (rot: 2 K, blau: 3 K und grün: 5 K).

Die Magnetisierung des zweikernigen Holmiumkomplexes (20) liegt bei gemessenen $11,1 \mu_B$. Für die Komplexe von Terbium (18) beträgt sie $8,3 \mu_B$, für Erbium (21) $10,1 \mu_B$, für Dysprosium (19) $11,3 \mu_B$ und für das Dysprosium-Isomer (26) $15,1 \mu_B$. Das Messergebnis für $[\text{Tb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (18) kommt den theoretischen Werten noch am nächsten, während die anderen Messungen relativ stark von diesen theoretischen Werten abweichen. Das liegt daran, dass die Substanzen noch andere diamagnetische Stoffe enthalten, nämlich 9,10-Phenanthrendion (orangefarbene Kristalle) oder ein auftretendes Nebenprodukt: Diphenanthro-1,4-dioxin (32), welches ebenso dunkelgrüne Kristalle bildet. Diese beiden Begleitsubstanzen lassen sich

nicht durch Lösen entfernen, da sie in den gleichen Lösungsmitteln löslich sind wie der $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplex.

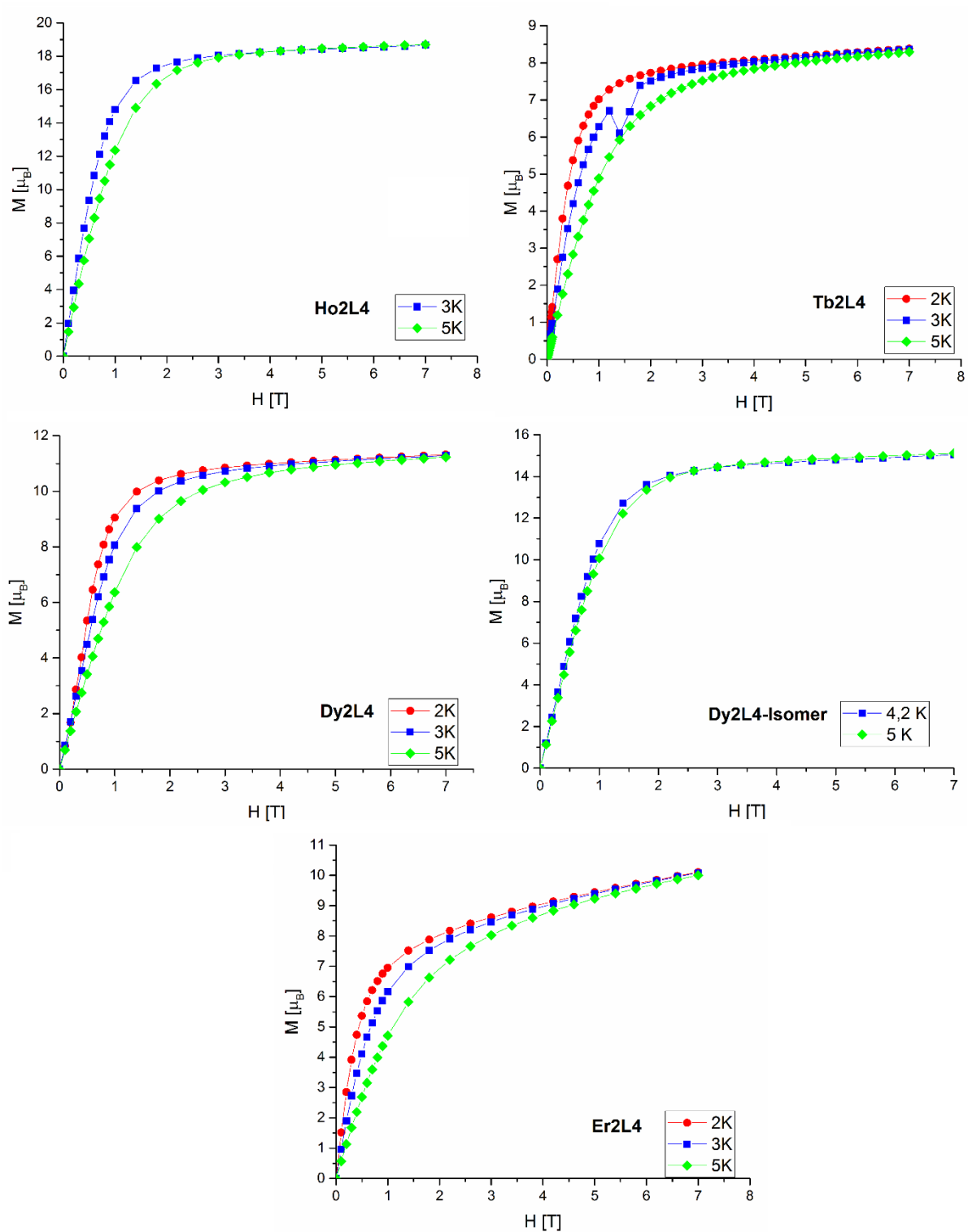


Abbildung 67: Magnetisierung von $[\text{Ho}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**20**), $[\text{Tb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**18**), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) und $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen.

Die weiter oben dargestellte Tabelle 13 zeigt die theoretischen und die gemessenen Werte für das χT -Produkt für die zweikernigen Komplexe von Holmium, Terbium, Erbium und Dysprosium. Der Wert des Dysprosium-Isomers $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) ist dort nicht aufgelistet. Dieses wird weiter unten im Anschluss an den zweikernigen Komplex von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) vorgestellt.

Abbildung 68 zeigt das χT -Produkt der zweikernigen Komplexe von Holmium, Terbium, Erbium, Dysprosium und des Dysprosium-Isomers in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messungen wurden alle mit einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe (0,1 T) durchgeführt.

Für den zweikernigen Holmiumkomplex $[\text{Ho}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**20**) wurde ein Wert von $28,23 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ gemessen. Dieser stimmt mit dem theoretischen sehr gut überein: Der theoretische Grundzustand^[86] ($^5\text{I}_3$) und der Landé-Faktor^[86] ($g_J = 5/4$) sind identisch. Der Kurvenverlauf zeigt eine starke antiferromagnetische Kopplung.

Das χT -Produkt des zweikernigen Terbiumkomplexes $[\text{Tb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**18**) startet bei einer Sättigung von $20,24 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ und nimmt mit fallender Temperatur immer weiter und schneller ab bis zu einem Wert von $\chi T(1,8 \text{ K}) = 15,84 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Dieser Kurvenverlauf deutet ebenso auf starke antiferromagnetische Kopplungen hin wie bei $[\text{Ho}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**20**). Der theoretische Wert für das χT -Produkt für zwei Terbium(III)ionen beträgt $23,64 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ ($\chi T(\text{RT}) = 11,82 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ für ein einzelnes Terbium(III)ion). Er liegt $3,40 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ über dem gemessenen $\chi T(\text{RT})$. Der theoretische Grundzustand^[86] ist $^7\text{F}_6$ und hat einen Landé-Faktor von $g_J = 3/2$. Aufgrund der Abweichung des theoretischen χT -Produkts von demjenigen der realen Messung ist davon auszugehen, dass in der Verbindung $[\text{Tb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**18**) nicht der theoretische Grundzustand von $^7\text{F}_6$ vorliegt bzw. die Probe wie oben bereits einmal erwähnt mit diamagnetischen Begleitstoffen (9,10-Phenanthrendion und Phenanthro-1,4-dioxin (**32**)) verunreinigt ist.

Der Startwert des zweikernigen Erbiumkomplexes $[\text{Ho}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) liegt bei $21,47 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, geht durch ein Minimum bei 26 K ($\chi T(26 \text{ K}) = 24,19 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$) und steigt bei weiter sinkender Temperatur auf einen Wert von $\chi T(2 \text{ K}) = 16,93 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Dieser Kurvenverlauf deutet auf ferromagnetische Kopplung hin.

Der Wert für $\chi T(\text{RT})$ beträgt $21,47 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Der theoretische Wert^[86] für zwei Erbium(III)ionen liegt bei $\chi T(\text{RT}) = 22,96 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Die Differenz zwischen dem theore-

tischen und dem gemessenen Wert umfasst $1,49 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$, was noch innerhalb des Toleranzbereichs liegt. Der theoretische Grundzustand^[86] für die Verbindung Erbium(III)ion ist $^4I_{15/2}$ und der Landé-Faktor $g_J = 6/5$. Da der theoretische Wert von χT mit dem Wert der Messung übereinstimmt, ist anzunehmen, dass der Grundzustand von $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ dem des Erbium(III)ions gleicht.

Der Wert für $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) für das χT -Produkt bei Raumtemperatur liegt bei $\chi T(\text{RT}) = 29,50 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und wird bei sinkender Temperatur immer kleiner bis zu einem Wert von $\chi T(\text{RT}) = 9,37 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Der Kurvenverlauf lässt auf eine starke antiferromagnetische Kopplung schließen. Der theoretische Grundzustand^[86] für ein Dysprosium(III)ion ist $^6H_{15/2}$ mit einem Landé-Faktor von $g_J = 4/3$. Der theoretische $\chi T(\text{RT})$ beträgt $28,38 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ für zwei Dysprosium(III)ionen. Beim Vergleich von theoretischem mit gemessenem Wert liegt der gemessene $1,12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ über dem theoretischen. Da die beiden Werte nah genug beieinanderliegen, ist der Grundzustand im Komplex der gleiche wie im theoretischen Dysprosium(III)ion.

Auch das Dysprosium-Isomer (**26**) wurde magnetisch mit dem SQUID vermessen. Das χT -Produkt bei Raumtemperatur liegt bei $\chi T(\text{RT}) = 31,7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ und endet bei $\chi T(1,8 \text{ K}) = 9,89 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$. Der Wert für das χT -Produkt wird wie bei $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) mit sinkender Temperatur immer kleiner. Dies lässt darauf schließen, dass dieser zweikernige Dysprosiumkomplex ebenso stark antiferromagnetisch gekoppelt ist. Die Abweichung vom theoretischen Wert ist relativ groß und kann wie weiter vorne beschrieben mit diamagnetischen Verunreinigungen erklärt werden. Daraus resultiert auch für $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) ein theoretischer Grundzustand^[86] von $^6H_{15/2}$ mit einem Landé-Faktor^[86] von $g_J = 4/3$.

Abbildung 69 zeigt die Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitätsmessungen von $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) und $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**). Der zweikernige Erbiumkomplex (**21**) wurde zwischen den Temperaturen von 2 K und 4 K gemessen. Für die beiden Dysprosiumdimere (**19**) und (**26**) wurde die Messung bei 2 K angefangen und beendet bei 21 K für $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) und 30 K für $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**). Es ist zu erkennen, dass die Maxima der Graphen sich bei höheren Temperaturen zu höheren Frequenzen hin verschieben. Dies bedeutet, dass alle drei Lanthanoidkomplexe Einzelmolekülmagneten-Verhalten aufweisen.

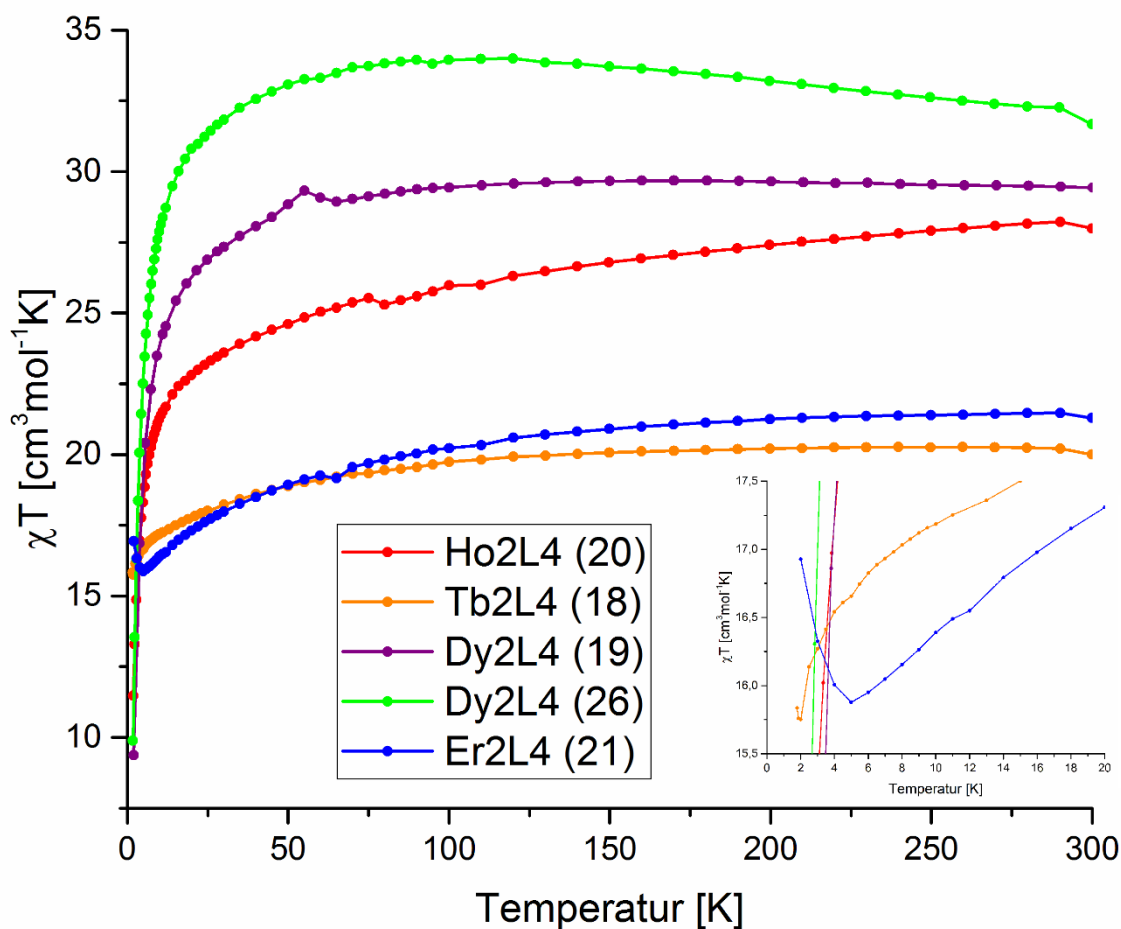


Abbildung 68: χT -Produkt den zweikernigen $[\text{Ho}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ - (**20**), $[\text{Tb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ - (**18**), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ - (**19**), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ - (**26**) und $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ - (**21**) Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur.

Der zweikernige Erbiumkomplex $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) wurde im Temperaturbereich von 1,8 K bis 3,9 K bei verschiedenen angelegten Magnetfeldern (1000 Oe und 2000 Oe) gemessen. Es bilden sich bei den Out-of-Phase-Signalen keine klaren Maxima bei verschiedenen Frequenzen aus, da das Quantentunneln sehr schnell abläuft. Daher lässt sich für das Erbiumderivat (**21**) kein Arrhenius-Plot aufstellen und damit auch keine Energiebarriere (U_{eff}) und Relaxationszeit (τ_0) berechnen.

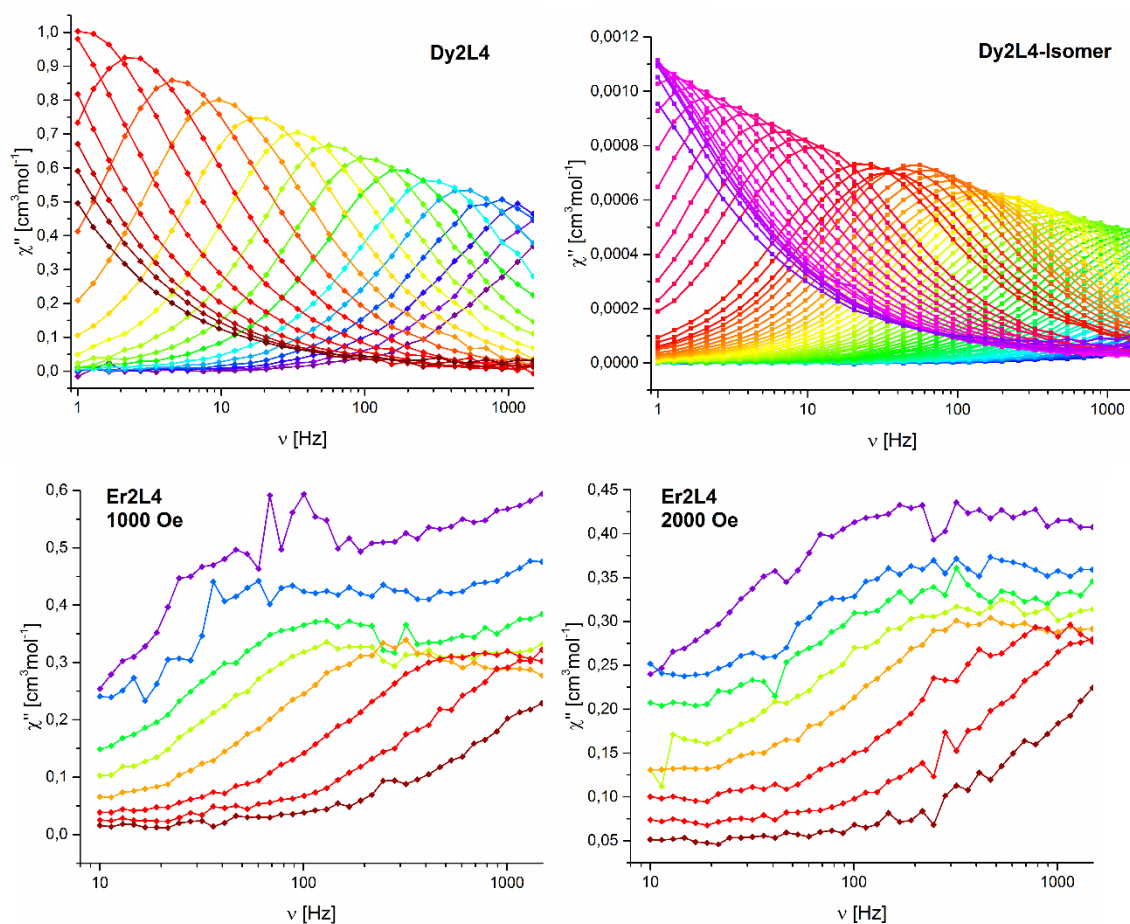


Abbildung 69: Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitätsmessungen: oben $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) und $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) und unten $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) in Abhängigkeit von der Frequenz.

Abbildung 70 zeigt den Arrhenius-Plot von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) und $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**). Die einzelnen Punkte im Arrhenius-Plot werden aus den Maxima der frequenzabhängigen χ'' -Kurven bei den verschiedenen Temperaturen abgeleitet. Die Punkte bei hohen Temperaturen, die auf einer gedachten Geraden liegen, werden für die Berechnung der Energiebarriere U_{eff} [K] und der Relaxationszeit τ_0 [s] berücksichtigt. Hier die dafür erforderlichen Formeln:

$$\tau = \tau_0 \exp\left[\frac{-\Delta E}{k_B} \cdot \frac{1}{T}\right] \quad \text{mit } \frac{\Delta E}{k_B} = U_{\text{eff}}$$

$$\ln(\tau) = \ln(A) - BX$$

Das Ergebnis dieser Rechnung ist eine Relaxationszeit von $\tau_0 = 2,4 \cdot 10^{-8}$ s und eine Energiebarriere $U_{\text{eff}} = 161,45 \text{ K} = 112,16 \text{ cm}^{-1}$ für den zweikernigen Dysprosiumkomplex $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**). Für das Isomer $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) wird eine Relaxationszeit von $\tau_0 = 3,5 \cdot 10^{-6}$ s und eine Energiebarriere $U_{\text{eff}} = 78,28 \text{ K} = 54,38 \text{ cm}^{-1}$ errechnet. Bei beiden Graphen flachen die Kurven zum tiefen Temperaturbereich hin ab.

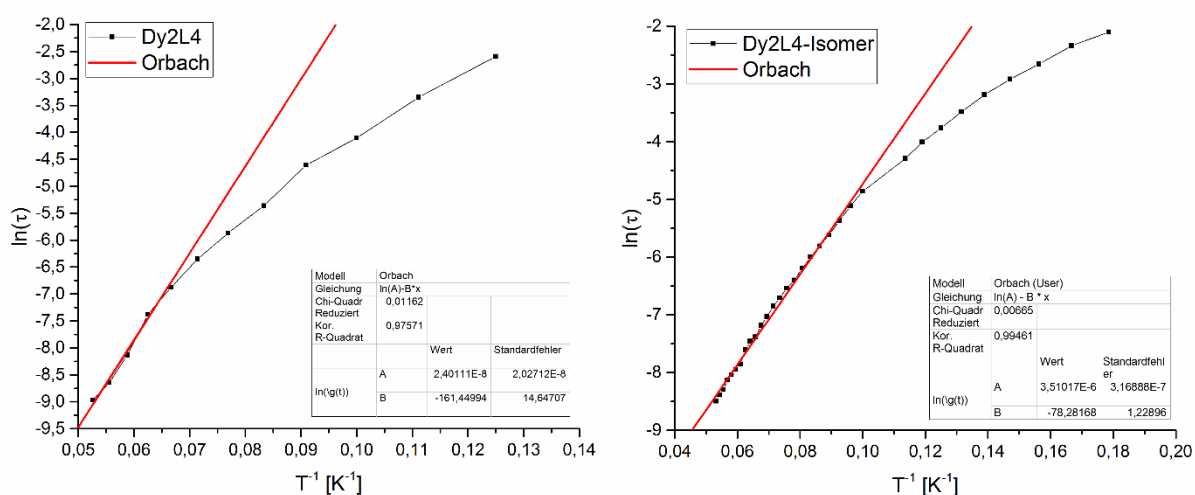


Abbildung 70: Arrhenius-Plots für beide zweikernige Dy-Komplexe. Links $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) und rechts $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**).

Der Relaxationsprozess wechselt also im Temperaturverlauf vom Orbachprozess zu dem Tunneln aus dem Grundzustand.

Komplex	(19)	(26)
τ_0 [s]	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$
U_{eff} [K]	161,45	78,28

Beim Vergleich der Werte der beiden zweikernigen Dysprosiumkomplexe fällt auf, dass die Energiebarriere U_{eff} von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) größer ist als die von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**). Die Energiebarriere von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) ist um einen Faktor 2,1 größer. Dies bedeutet, dass Quantentunneln in diesem Komplex schwerer ist.

Die Relaxationszeit τ_0 ist bei $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) deutlich größer als bei $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**). Die Relaxationszeit von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) ist um einen Faktor 145,8 größer, dieser Einzelmolekülmagnet relaxiert also wesentlich langsamer. Dieser Befund überrascht zunächst, da propagiert wird, dass eine möglichst hohe Energiebarriere nötig sei um die Relaxation zu verlangsamen. In dem vorliegenden Fall scheint das nicht zuzutreffen. Hier kann stattdessen die Energiebarriere unabhängig von der Relaxationszeit betrachtet werden.

7.2 $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexe

Bei der Umsetzung von Dysprosium(III)chlorid oder Yttrium(III)chlorid entstehen dunkelgrüne Kristalle, die mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht werden können. Die allgemeine Formel dieser Verbindungen ist $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (Abbildung 71) mit Ln gleich Dy (**30**). Analoge Strukturen konnten auch aus Cer(III)nitrat (**28**) und Neodym(III)nitrat (**29**) synthetisiert werden.

Abbildung 71 zeigt die Molekülstruktur des $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexes (**28 bis 30**). Der Hauptunterschied zu der Molekülstruktur von $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14 bis 23**) besteht darin, dass sich hier anstelle der beiden Nitratanionen jeweils ein Phenanthrensemiquinonato befindet. Durch diese Liganden können die Komplexe im Kristall Ketten bilden. Ein Teil einer solchen Kette wird in Abbildung 72 dargestellt.

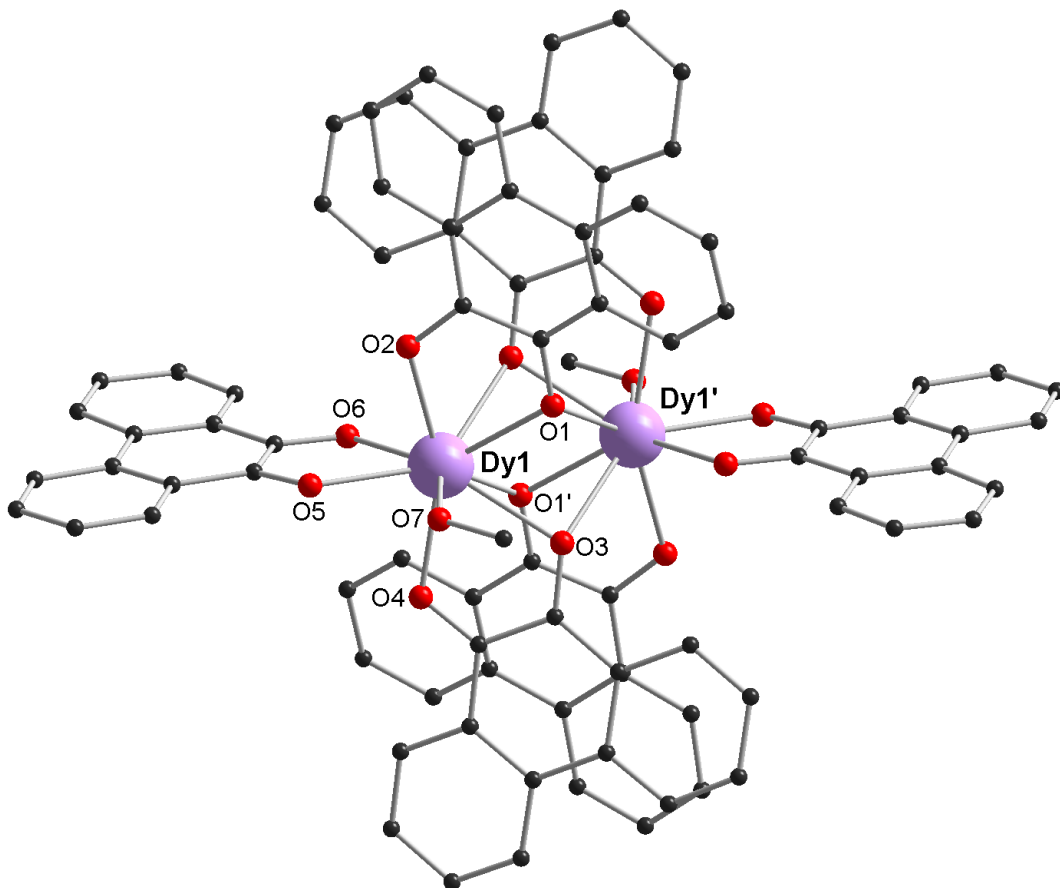


Abbildung 71: Molekülstruktur eines $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexes (Ln: Ce, Nd, Dy) (**28, 29 und 30**). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden keine Wasserstoffatome dargestellt.

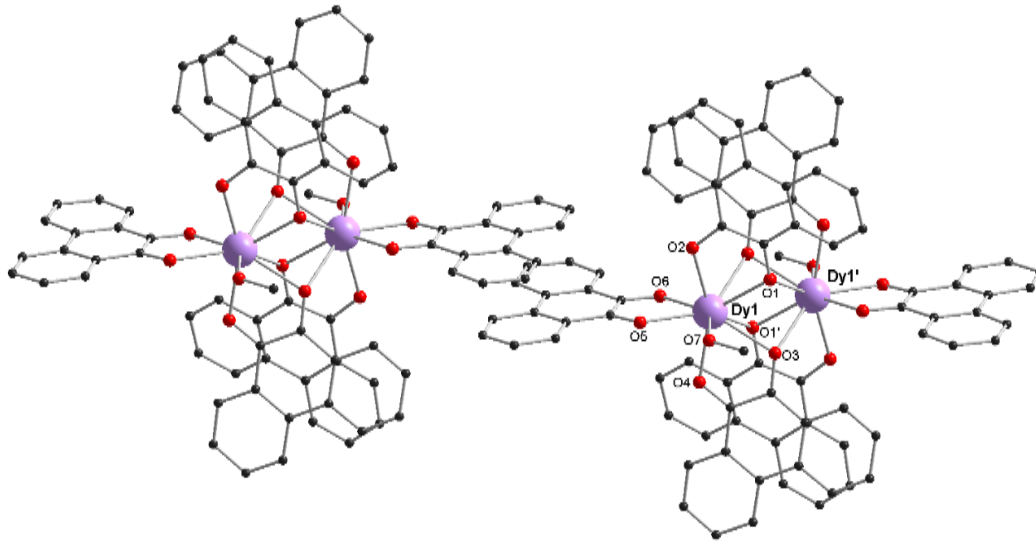


Abbildung 72: $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ mit $\text{Ln} = \text{Ce}$, Nd und Dy (**28** bis **30**) bilden in Kristallen über die äquatorialen Phenanthrensemiquinone-Liganden Ketten über π -Stacking.

Da die Dysprosium(III) -Kationen eine Koordinationszahl von neun anstreben und aufgrund des Ladungsausgleichs, wird ein zweizähliger Phenanthrensemiquinonato-Ligand gegenüber einem Chloridanion bevorzugt koordiniert. Diese fünften und sechsten Semiquinonato-Liganden müssen wegen deren sterischen Anspruchs senkrecht zu den ersten vier Semiquinonato-Liganden koordinieren.

Da auch Neodym(III)- (**29**) und Cer(III)-nitrat (**28**) den Komplex $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ darstellen und damit zwei chelatisierende Liganden um die äquatoriale Position im Komplex konkurrieren, liegt die Vermutung nahe, dass die Ionenradien von Lanthanoiden bei deren Reaktionen eine wichtige Rolle spielen. Bei der Synthese von $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14** bis **23**) kristallisieren nur die Lanthanoide rechts von Promethium in der beschriebenen Weise. Die Lanthanoide links von Promethium in der $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Struktur kristallisieren trotz des Einsatzes der Lanthanoid(III)nitrate nicht, da ihr Ionenradius so groß ist, dass es für diese Lanthanoide günstiger ist mit einem weiteren Phenanthrensemiquinonato-Liganden einen Fünf Ring zu bilden als mit einem Nitrat anion einen viergliedrigen Ring.

Tabelle 16 zeigt die Eckdaten der Elementarzellen von $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Ce}$ (**28**), Nd (**29**) und Dy (**30**)). Deren Kristallsystem ist monoklin und besitzt die Raumgruppe $C2/c$. Die Längen der Elementarzellen des Dysprosium-Komplexes betragen $a = 26,5970 \text{ \AA}$, $b = 15,2572 \text{ \AA}$, $c = 19,0802 \text{ \AA}$, mit $\beta = 94,244^\circ$. Daraus ergibt sich ein Zellenvolumen von $7721,4 \text{ \AA}^3$.

Tabelle 16: Übersicht der Kristalldaten von $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen.

	Dy (30)	Nd (29)	Ce (28)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	C2/c	C2/c
a [Å]	26,5970(2)	26,7123(11)	26,7238(10)
b [Å]	15,2572(2)	15,3091(7)	15,3985(5)
c [Å]	19,0802(2)	19,0089(7)	19,0918(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	94,244(5)	94,159(4)	94,661(3)
γ [°]	90	90	90
Volumen [Å³]	7721,43(14)	7753,1(6)	7829,0(5)
Z	4	4	4

Die Hypothese, dass es vom Ionenradius abhängt, ob aus dem Lanthanoid(III)nitrat ein $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplex oder ein $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ entsteht, wird von den Kristalldaten der Cer- und Neodym-Komplexe gestützt. Das heißt, dass die Grenze, die zwischen den beiden möglichen Produkten entscheidet, bei Promethium liegt. Promethium(III)nitrat wird entweder zu $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ - oder $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Varianten reagieren. Das Promethiumderivat wird in dieser Dissertation nicht vorkommen, da alle Promethium-Isotope radioaktiv sind. Außerdem deutet auf den Einfluss der Ionenradien hin, dass die die Zellvolumina von Dysprosium (30) bis Cer (28) steigen.

Die Abstände der mit den Sauerstoffatomen verknüpften Kohlenstoffatome liegen in der Größenordnung des Radikals wie es von Wieghard et al.^[61] postuliert wird. Die Abstände in den einzelnen Semiquinonato-Liganden sind: C1-C1 = 1,447(5) Å, C15-C16 = 1,444(5) Å und C29-C30 = 1,442(5) Å. Zum Vergleich: Die postulierten^[61] C-C-Abstände betragen 1,43 Å (Abbildung 16). Die Oxidationsstufe der Cer-Ionen wurde mittels des BVS-Berechnungsverfahrens^[81] konsolidiert.

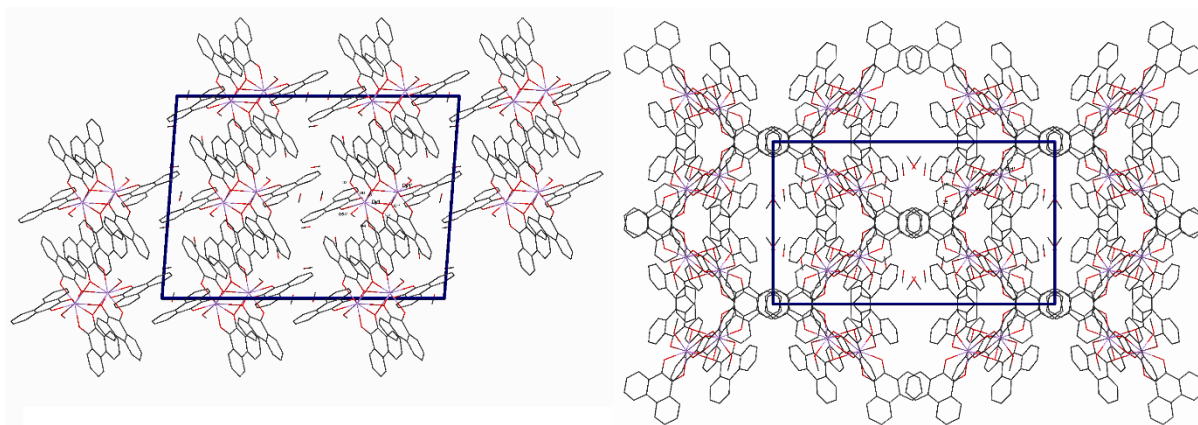


Abbildung 73: Packung von $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen (Ln: Ce, Nd, Dy) (28 bis 30) im Kristall.

Das Ergebnis ist 3,02, d.h. die Oxidationsstufe ist definitiv +III. Cer wird also während der Reaktion bei der Bildung des Phenanthrensemiquinonato-Liganden oder der Kristallisation nicht zu Cer(IV) oxidiert.

Abbildung 73 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen. Die linke Seite stellt die Sicht auf die Fläche a - c dar und die rechte einen Blick auf den Ursprung von a-, b- und c-Achse. Die einzelnen Komplex-Ketten sind um etwa 45° zueinander verdreht, dies wird aus der Sicht auf den Koordinatenursprung ersichtlich.

7.2.1 UV/Vis-Messung von $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{LM})_2]$

Der zweikernigen Dysprosiumkomplex $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) wurde im UV/Vis-Bereich weiter charakterisiert. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 74 dargestellt. Wie bei den Verbindungen $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{LM})_2]$ sind hier auch zwei starke und scharfe Banden bei 224 nm und 256 nm zusehen. Die folgende mittelstarke und etwas breitere Bande (325 bis 375 nm) kann nicht exakt bestimmt werden, da in dem Bereich der Detektorwechsel (349 nm) stattfindet.

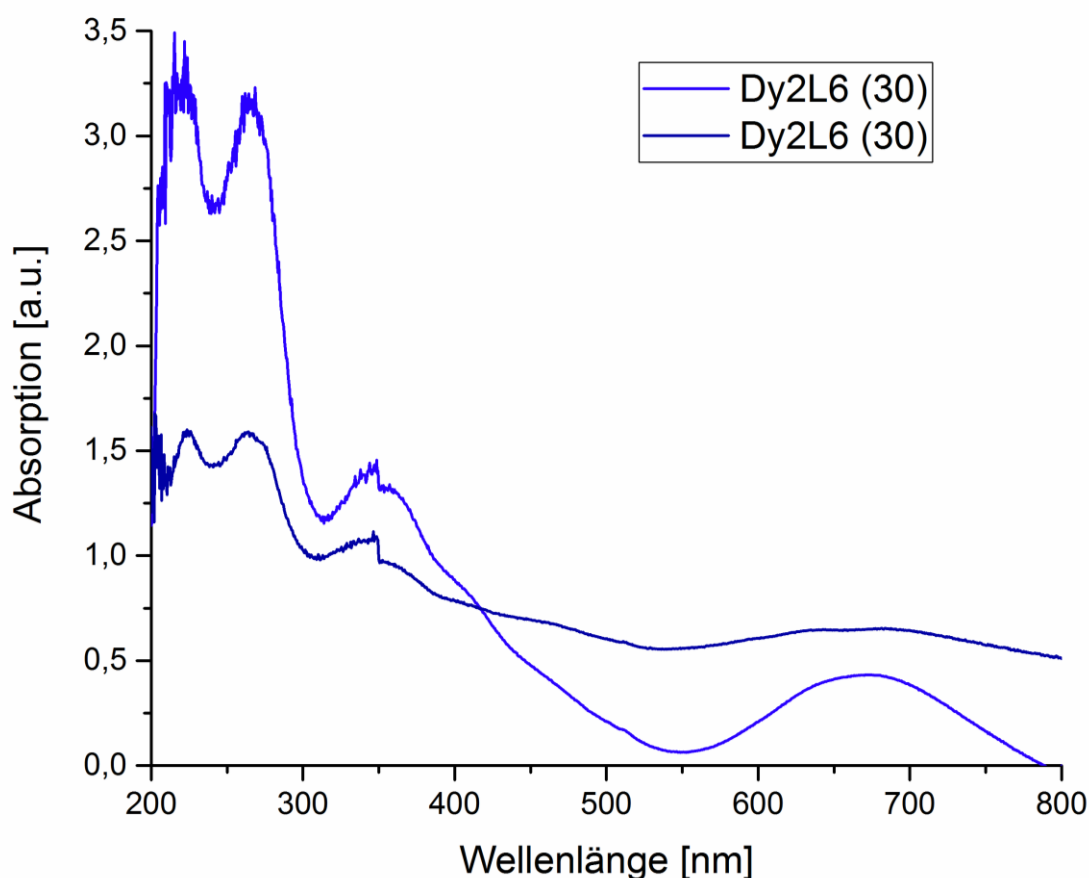


Abbildung 74: UV/Vis-Absorptionsmessungen von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) mittels KBr-Pressling bei verschiedenen Konzentrationen.

Die mittelstarke breite Bande am Ende des Spektrums ist nur bei den Messungen mit hoher Konzentration zu sehen. Sie reicht von 600 nm bis 800 nm für $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (30).

7.2.2 Magnetische Messungen von $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$

Da nur der zweikernige Dysprosiumkomplex $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (30) vorliegt, konnte auch nur dieser am SQUID gemessen werden. Abbildung 75 zeigt das Ergebnis der DC-Messungen. Auf der linken Seite ist das χT -Produkt bei einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe dargestellt. Innerhalb der Kurve für das χT -Produkt ist die Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen von 2, 3 und 5 K zu sehen. Auf der rechten Seite ist die Messung des Hystereseverhaltens bei den Temperaturen 2, 4 und 10 K zu sehen.

Das gemessene χT -Produkt beginnt bei 300 K bei einem Wert von $\chi T(\text{RT}) = 35,17 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$, der theoretische Wert für das χT -Produkt^[86] liegt bei $28,34 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ für zwei Dysprosium(III)ionen. Der Wert fällt sinkender Temperatur immer weiter bis hin zu $\chi T(2 \text{ K}) = 13,24 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Dieser Verlauf des χT -Produkts weist auf antiferromagnetische Kopplungen und eine Depopulation angeregter magnetischer Zustände hin.

Magnetisierung, da die Kurve durch Null geht und die inverse Sättigungsmagnetisierung erreicht. Die Kurve bei 10 K magnetisiert noch langsamer als diejenige bei 5 K, erreicht aber ebenso die Sättigungsmagnetisierung.

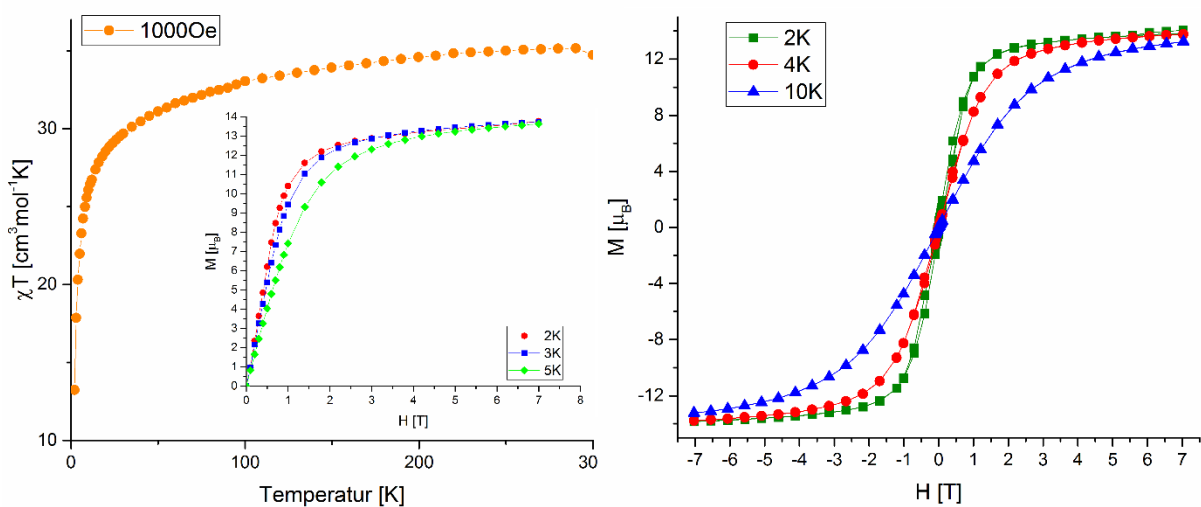


Abbildung 75: Links das χT -Produkt bei einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe und die Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (rot: 2 K, blau: 3 K und grün: 5 K) und rechts das Hystereseverhalten bei verschiedenen Temperaturen (grün: 2 K, rot: 4 K und blau: 10 K) von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (30).

Dass der gemessene Wert des Komplexes $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) um $6,83 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ höher liegt als der theoretische, kann einerseits mit der Annahme erklärt werden, dass noch andere diamagnetische Begleitmaterialien (9,10-Phenanthrendion und Phenanthro-1,4-dioxin) in der Probe enthalten sind. Andererseits ist auch denkbar, dass der zweikernige Dysprosiumkomplex (**30**) einen anderen Grundzustand aufweist.

Die Magnetisierungen bei den verschiedenen Temperaturen (2 K, 3 K und 5 K) zeigen, dass diese eine gemeinsame Sättigung aufweisen. Die Magnetisierbarkeit der Verbindung wird mit steigender Temperatur geringer. Dies zeigen die drei Kurven bei den Temperaturen von 2 K, 3 K und 5 K. Dabei hat die Kurve bei 2 K die stärkste Steigung bei kleineren Magnetfeldern, während die Kurve bei 5 K die Sättigung erst bei höheren Magnetfeldern erreicht.

Auf der rechten Seite von Abbildung 75 sind die Hysteresen bei verschiedenen Temperaturen von 2 K, 3 K und 5 K dargestellt. Beim Rücklauf des angelegten Magnetfeldes tritt nur invertierte Magnetisierung auf. Dieses Ergebnis ist konsistent mit der Abbildung 76 zeigt die magnetische Out-of-Phase-AC-Suszeptibilität in Abhängigkeit von der Frequenz. Diese wurde in einem Temperaturbereich von 9 bis 26 K (violett zu schwarz) gemessen. Es ist zu beobachten, dass sich die Maxima zu höheren Frequenzen bei steigenden Temperaturen verschieben. Dies deutet auf Einzelmolekülmagneten-Verhalten hin.

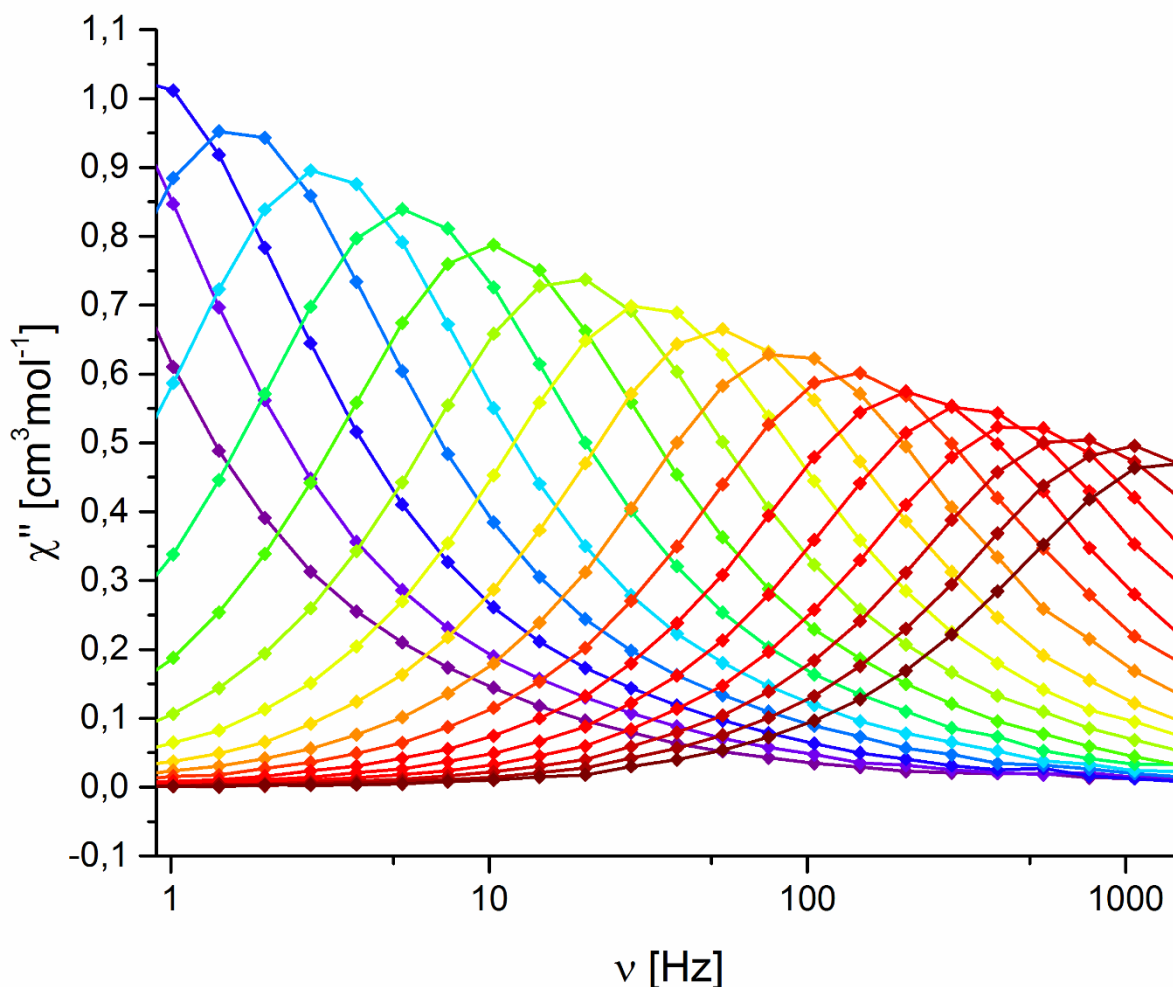


Abbildung 76: Frequenzabhängige Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitätsmessung von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**): das Out-of-Phase-Signal χ'' .

Aus den Maxima aus χ'' wurde ein Arrhenius-Plot erstellt, der in Abbildung 77 gezeigt wird. Die Ergebnisse aus der Orbach-Gleichung sind: Energiebarriere $U_{\text{eff}} = 152,72 \text{ K}$ ($106,10 \text{ cm}^{-1}$) und Relaxationszeit $\tau_0 = 5,28 \cdot 10^{-7} \text{ s}$.

Die Energiebarriere ist gegenüber derjenigen von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) nur um $8,73 \text{ K}$ kleiner, d.h. das Tunneln aus dem Grundzustand und das thermisch angeregte Tunneln sind ähnlich wahrscheinlich. Die Unterschiede in den Relaxationszeiten sind erheblich: Die Relaxationszeit ist um einen Faktor $6,63$ kleiner gegenüber derjenigen von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) und um einen Faktor von $22,0$ größer als die von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**). Daraus folgt, dass der zweikernige Dysprosiumkomplex $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) eine Relaxationszeit zwischen denen der anderen beiden Dysprosiumdimere aufweist.

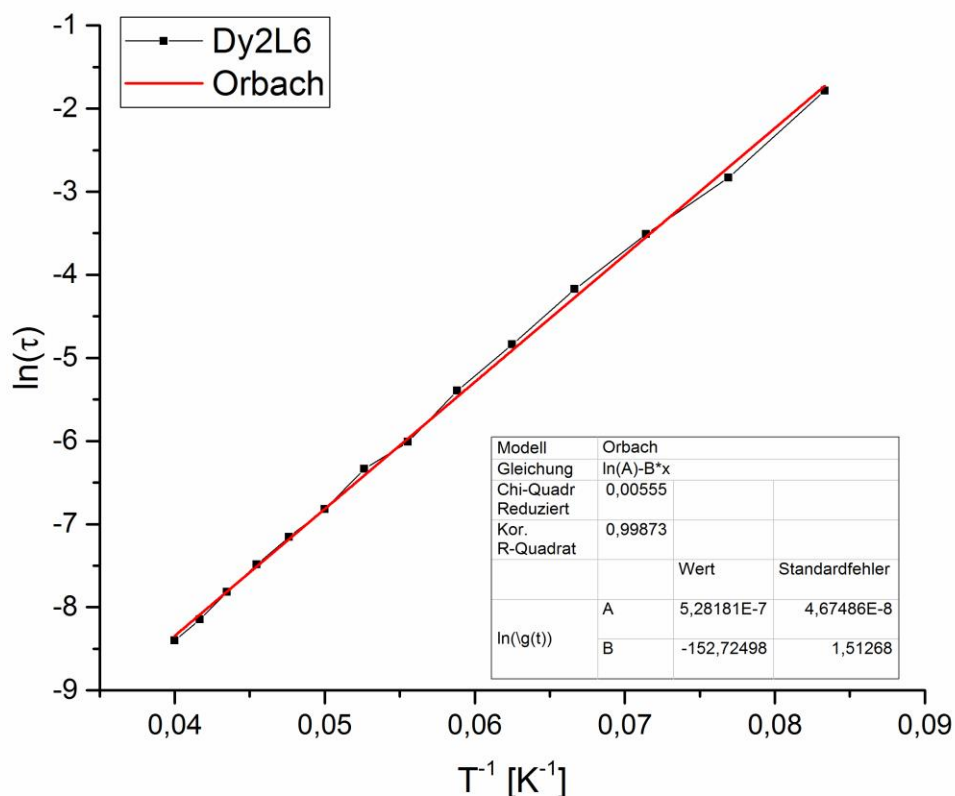


Abbildung 77: Arrhenius-Plot von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**).

Die Verbindung $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) ist ein Einzelmolekülmagnet und hat ebenso starke antiferromagnetische Kopplungen zwischen den gestapelten Liganden wie $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**). Die Frage ist an dieser Stelle, ob auch antiferromagnetische Kopplungen über zwei übereinanderliegende äquatoriale Phenanthrensemiquinone existieren. Daher wurde von Tilmann Bodenstern^[31] vom Arbeitskreis Fink (Institut für Nanotechnologie, Campus Nord, KIT) weitere DFT-Rechnungen durchgeführt, die diesen Sachverhalt klären sollten.

Hierzu wurde ein Ising-Modell aufgestellt wie bei dem Modellkomplex $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14**). Auf den Modellkomplex $[\text{Y}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ werden die strukturellen Parameter von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) übertragen. Für die Berechnung der Energiezustände sind neun Gleichungen notwendig, eine für den High-Spin-Zustand und acht Gleichungen für verschiedene Broken-Symmetrie-Zustände durch drehen der Spins. Dies wird in Abbildung 78 dargestellt. Aus diesen neun Gleichungen können die Austauschkopplungen für den Modellkomplex $[\text{Y}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$. Diese

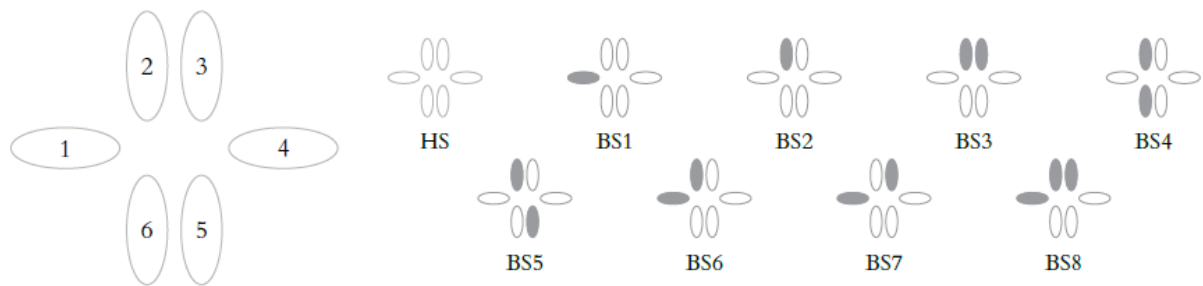


Abbildung 78: Schematischer Aufbau des Modellkomplexes $[Y_2L_6(H_2O)_2]$ (rechts) und Nummerierung der Phenanthrensemiquinonato-Liganden für die Berechnung der Energien. High-Spin-Zustand und die acht verschiedenen Broken-Symmetrie-Zustände (links), welche durch drehen der Spins erzeugt werden können.

Austauschkopplungen lassen sich auf analoge Verbindungen wie $[Dy_2L_6(MeOH)_2]$ (30) übertragen.

Aus den acht Broken-Symmetrie-Zuständen und dem High-Spin-Zustand ergeben sich acht Gleichungen um die verschiedenen Austauschkopplungen (J-Werte) zu berechnen, die für die verschiedenen im Komplex möglichen Kopplungen stehen.

$$J_{12} = \frac{1}{2hc} (-E_{BS2} + E_{BS3} + E_{BS7} - E_{BS8})$$

$$J_{13} = \frac{1}{2hc} (-E_{BS2} + E_{BS3} + E_{BS6} - E_{BS8})$$

$$J_{14} = \frac{1}{hc} (-E_{BS3} + E_{BS8})$$

$$J_{23} = \frac{1}{4hc} (-E_{BS1} - 2E_{BS3} + E_{BS3} + E_{BS5} + E_{BS8})$$

$$J_{25} = \frac{1}{4hc} (-E_{BS1} + E_{BS4} - E_{BS5} + E_{BS8})$$

$$J_{26} = \frac{1}{4hc} (-E_{BS1} - E_{BS4} + E_{BS5} + E_{BS8})$$

Die Ergebnisse der acht Rechnungen für die Austauschkopplungen lauten wie folgt:

$$\frac{J_{12}}{hc} = +6,63\text{cm}^{-1} = +79,3\text{J/mol}$$

$$\frac{J_{13}}{hc} = +1,70\text{cm}^{-1} = 20,3\text{J/mol}$$

$$\frac{J_{14}}{hc} = -33,16\text{cm}^{-1} = -396,7\text{J/mol}$$

$$\frac{J_{23}}{hc} = -3005,08\text{cm}^{-1} = -35,95\text{kJ/mol}$$

$$\frac{J_{25}}{hc} = -8,79\text{cm}^{-1} = -105\text{J/mol}$$

$$\frac{J_{26}}{hc} = -10,05\text{cm}^{-1} = -120,2\text{J/mol}$$

Die größte Austauschkopplung ist $J_{23} = 3005,08 \text{ cm}^{-1}$ ($35,95 \text{ kJ/mol}$). Sie ist den gestapelten Phenanthrensemiquinonato-Liganden zugeordnet und ist im Vergleich zu der antiferromagnetischen Austauschkopplung im Modellkomplex $[\text{Y}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14**) ca. halb so groß mit $6340,93 \text{ cm}^{-1}$ ($75,85 \text{ kJ/mol}$); aber immer noch stark genug dass die beiden Spins der gestapelten Phenanthrensemiquinonato-Liganden sich immer antiparallel ausrichten. Die vier anderen Austauschkopplungen sind mit Werten von $+6,63 \text{ cm}^{-1}$, $+1,70 \text{ cm}^{-1}$, $-33,16 \text{ cm}^{-1}$, $-8,79 \text{ cm}^{-1}$ und $-10,05 \text{ cm}^{-1}$ vernachlässigbar klein.

Um die intramolekulare Austauschkopplung zu berechnen musste eine Broken-Symmetrie für zwei benachbarten Modellkomplexe $[\text{Y}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ erstellt werden, die in Abbildung 79 dargestellt ist.

Dazu wurde zu dem High-Spin-Zustand ein Broken-Symmetrie-Zustand durch umkehren eines Spins erstellt. Die Energiedifferenz entspricht der Austauschkopplung.

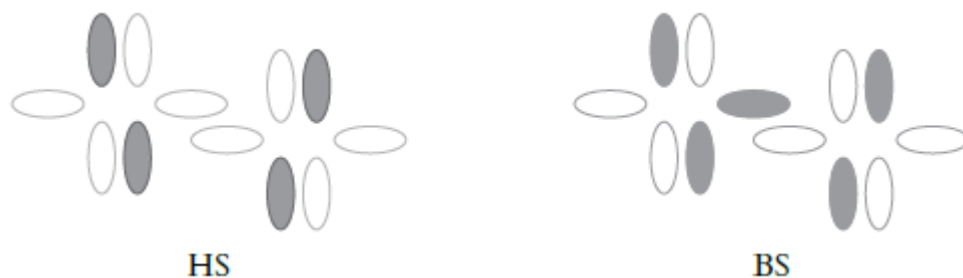


Abbildung 79: Links das Modell für den High-Spin-Zustand und Rechts des Broken-Symmetrie-Zustands für die Berechnung der intramolekularen Austauschkopplung zwischen zwei Modellkomplexen $[\text{Y}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$.

Durch Lösen einer Gleichung wird folgendes Resultat erzielt:

$$J_{\text{Dimer}} = -174,85 \text{ cm}^{-1} = -2091,6 \text{ J/mol}$$

Das Ergebnis der Rechnung zeigt, dass eine antiferromagnetische Kopplung zwischen zwei Komplexmolekülen vorliegt. Damit wirken die zwei gegenüber liegenden Phenanthrensemiquinonato-Liganden wie ein closed-shell System und sind damit unsichtbar im SQUID.

7.3 $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplexe

Die Reaktion von Erbium(III)chlorid mit 9,10-Phenanthrendion hat dunkelgrüne Kristalle mit der Formel $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) ergeben (Abbildung 80) und nicht wie erwartet einen $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{Lm})_2]$ -Komplex. Die Struktur ähnelt derjenigen von $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$. Allerdings treten an Stelle der beiden Nitrationen zwei Chloridionen auf. Denn der Ionenradius von Erbium(III)kationen ist so klein, dass Erbium die Chloridanionen bevorzugt, da mit diesen eine kleine Koordinationszahl (KZ = 8) möglich ist. Mit zwei weiteren Phenanthrensemiquinonato-Liganden (KZ = 9) würde die Koordinationssphäre für Erbium zu groß.

Darum ist die Bindung eines fünften und sechsten Phenanthrensemiquinonato-Liganden trotz der Bildung eines Chelatringes nicht bevorzugt. Es ist zu erwarten, dass die Lanthanoide Thulium, Ytterbium und Lutetium analoge Dimere ausbilden.

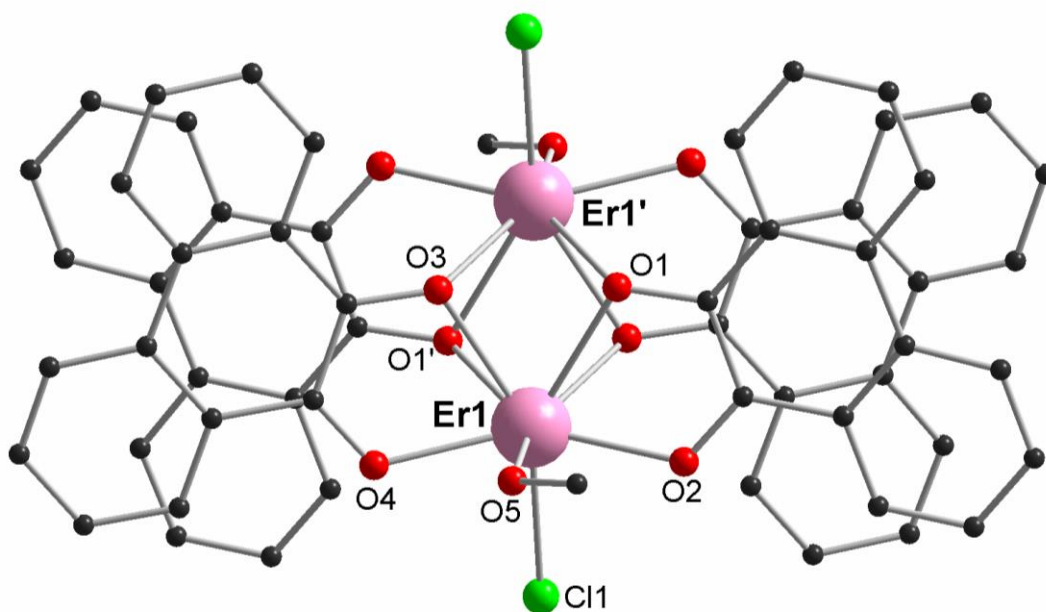


Abbildung 80: Molekülstruktur von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**30**). Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

Wie in Abbildung 80 zu sehen ist, sind an der Position, an der im $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ -Komplex (**30**) das Nitrat anion war, in diesem Komplex Chloridanionen. Die koordinierenden Methanol-Liganden haben ihre Position in der axialen Ebene beibehalten. Dadurch ändert sich die Koordinationszahl an einem Erbium auf acht.

Ein Erbium(III)-kation ist von jeweils einem Chloridanion und Methanol-Molekül, von zwei Sauerstoffatomen von zwei Phenanthrensemiquinonato-Liganden und den vier verbrückenden Sauerstoffatomen der vier Phenanthrensemiquinonato-Liganden verbunden. Das gleiche gilt für das zweite Erbium(III)kation, weil sich zwischen den beiden Erbium(III)kationen ein Inversionszentrum befindet. Im Komplex liegen die Semiquinon-Liganden auch hier nicht direkt übereinander. Dies führt zu dem so genannten π -Stacking oder auch Pancakebonds^[85]. Der durchschnittliche Abstand der übereinander gestapelten Semiquinonato-Liganden beträgt auch hier 2,4 Å. Damit sind sich diese Liganden auch nah genug, 3,4 Å oder näher, um miteinander antiferromagnetisch zu koppeln. Folglich richten sich die Elektronenspins der beiden Radikalliganden antiparallel aus und bilden daher ein closed-shell-System auf beiden Seiten des Komplexes.

In **Tabelle 17** sind die Daten für den Kristall $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) aufgelistet. Die Komplexe kristallisieren in einem monoklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P2_1/c$. Die Seitenlängen der Elementarzelle betragen $a = 9,1547 \text{ \AA}$, $b = 16,3601 \text{ \AA}$ und $c = 15,3234 \text{ \AA}$; β umfasst $101,2^\circ$. Daraus ergibt sich ein Zellenvolumen von 2251 \AA^3 .

Tabelle 17: Kristalldaten von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**).

Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
$a \text{ [\AA]}$	9,1547(3)
$b \text{ [\AA]}$	16,3601(5)
$c \text{ [\AA]}$	15,3234(5)
$\beta \text{ [}^\circ\text{]}$	101,239(3)
Volumen $[\text{\AA}^3]$	2251,00(13)
Z'	2

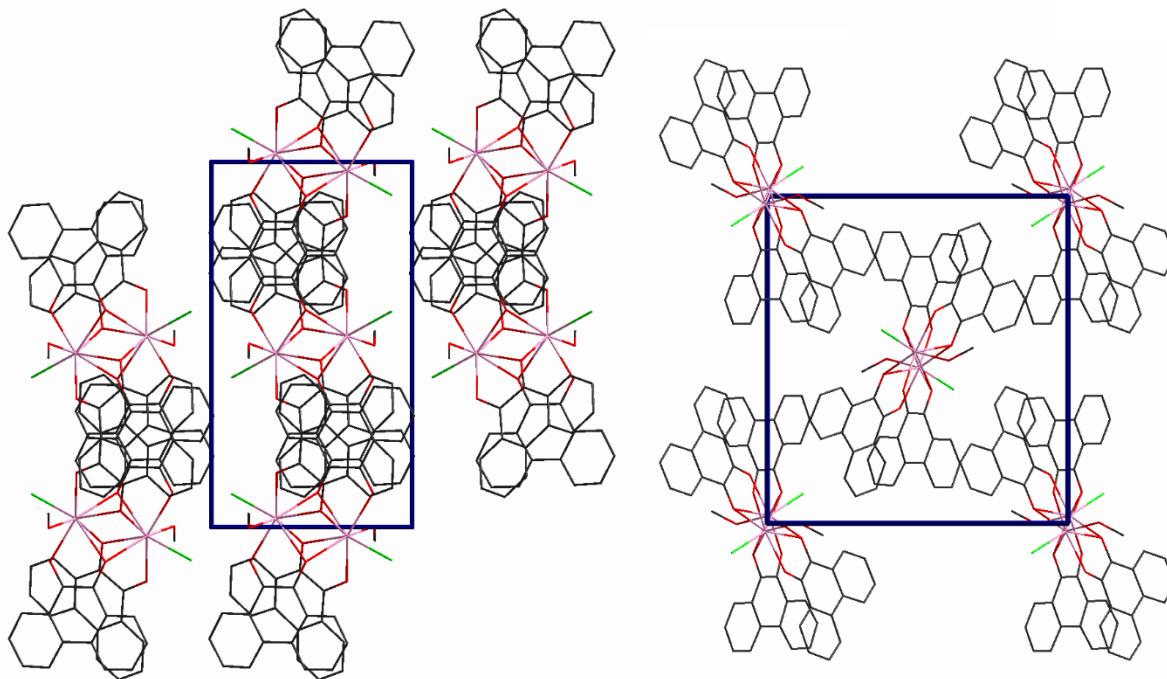


Abbildung 81: Packung von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) im Kristall. Auf der linken Seite ist die Fläche a - b zu sehen und auf der rechten Seite die Fläche b - c.

Abbildung 81 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**). Auf der linken Seite ist die Fläche a - b zu sehen. Auf der a-Achse liegt ein Komplex, bei dem die Achse nur durch das Inversionszentrum geht, weil dieser verdreht zur Achse und zur Fläche liegt. Mit einer Entfernung von $b = 16,36 \text{ \AA}$ liegt in Richtung der a-Achse ein weiterer Komplex. Auf der Fläche a - b sind damit auf halber Länge (also im Inversionszentrum) der a-Achse zwei Komplexe lokalisiert.

Auf der rechten Seite von Abbildung 81 wird die Fläche b - c des Kristalls dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass die Phenanthrensemiquinonato-Liganden alle die gleiche Ausrichtung im Kristall besitzen, und zwar um ca. 45° verdreht zur c-Achse. Außerdem zeigt sich, dass die Komplexe eine AB-Schichtung aufweisen. Auf der Achse c liegt die A-Schicht und bei $\frac{1}{2} b$ liegt die B-Schicht. Darüber hinaus bildet die Fläche b - c eine Schicht, die sich entlang der a-Achse wiederholt und sich nicht verschiebt.

7.3.1 UV/Vis-Messungen $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$

Die Verbindung $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert. Die Messungen wurden wie schon bei $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14** bis **23**) aufgrund der relativen Instabilität in Lösung mit KBr-Pressling durchgeführt, und zwar mit verschiedenen Konzentrationen und Messzeiten. Die schwarze Kurve erscheint bei hoher Konzentration, die rote bei niedriger Konzentration und die grüne Kurve bei niedriger Konzentration und einer niedrigen Abtastrate. Das UV/Vis-Spektrum wird in Abbildung 82 dargestellt.

Das Erbiumdimer $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) hat wie die $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14** bis **23**) zwei starke, scharfe Banden (223 nm und 266 nm) und eine mittelstarke breitere Bande bei ~350 nm. Diese kann aufgrund des hier auftretenden Detektorwechsels nicht exakt bestimmt werden, da hier die Absorption sprunghaft fällt. Die sehr breite, mittelstarke Bande ist hier etwas kürzer als bei $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (Dy (**19**) oder Er (**21**)) von 600 bis 750 nm. Sie sieht ein wenig so aus, als ob unter der breiten Bande eigentlich zwei Banden zu finden wären, deren Maxima nah beieinander stehen.

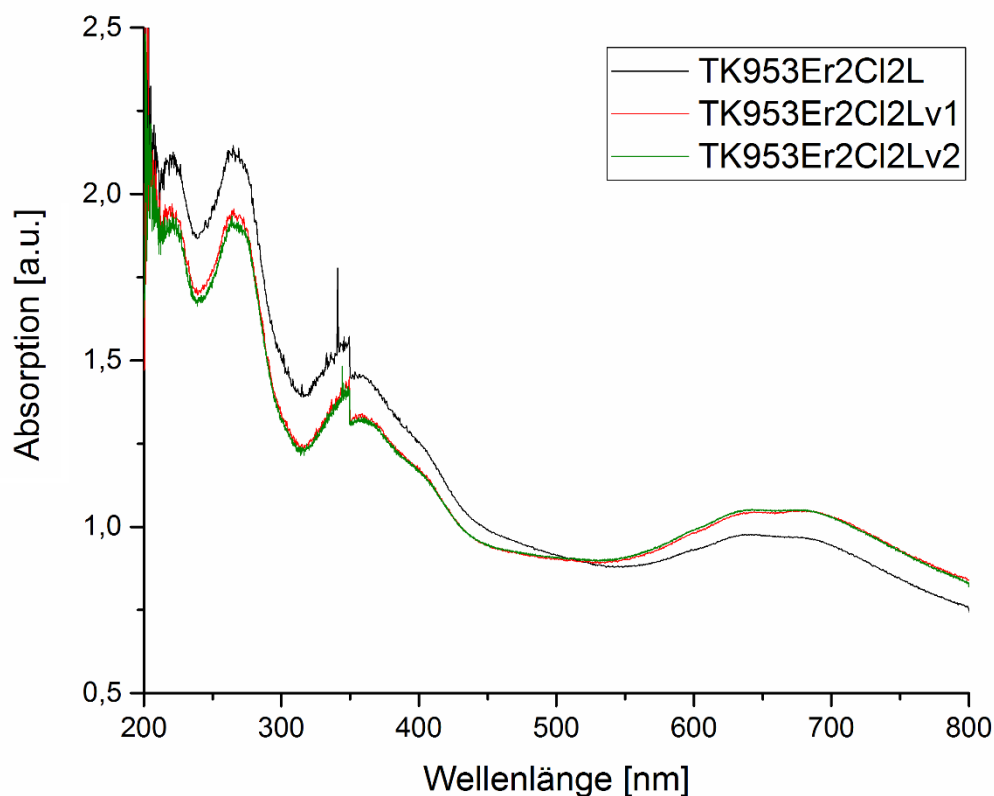


Abbildung 82: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) in zwei verschiedenen Konzentrationen und Messdauer.

7.3.2 Magnetische Messungen von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$

Abbildung 83 zeigt das χT -Produkt (links) und die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld (rechts) bei verschiedenen Temperaturen (rot: 2 K, blau: 3 K und grün: 5 K) von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**). Das χT -Produkt besitzt einen Raumtemperaturwert von $\chi T(\text{RT}) = 27,15 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ und durchläuft ein Minimum bei $\chi T(24 \text{ K})$ gleich $24,19 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ und steigt mit weiter fallender Temperatur wieder an bis $\chi T(3 \text{ K})$ gleich $34,74 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Dieses Verhalten deutet auf eine starke antiferromagnetische Kopplung hin. Der Wert für $\chi T(\text{RT})$ ist $27,07 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Dieser liegt $4,15 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ über dem theoretischen Wert^[86] von $\chi T(\text{RT})$ gleich $22,96 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$. Da die Übereinstimmung von Theorie und Messung nicht so gut ist, kann davon ausgegangen werden, dass der Komplex (**31**) nicht den theoretischen Grundzustand^[86] von $^4I_{15/2}$ und einen Landé-Faktor von $g_J = 6/5$ einnimmt.

Die Magnetisierung erreicht ihre Sättigung bei $11,45 \mu_B$ bei den Temperaturen von 2 und 3 K.

Beim Vergleich von $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) mit $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) fällt auf, dass es Unterschiede beim $\chi T(T)$ -Produkt und der Magnetisierung gibt. Das χT -Produkt bei Raumtemperatur liegt bei $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) um $5,68 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}$ höher als bei $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**). Dies deutet darauf hin, dass die beiden Komplexe unterschiedliche Grundzustände haben. Bei der Magnetisierung liegt $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) um $1,37 \mu_B$ höher. Der Hauptunterschied zwischen den beiden Verbindungen besteht im Ligandenfeld: Bei $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) liegt das Nitrat anion in der äquatorialen Ebene (senkrecht zu den 9,10-Phenanthrensemiquinonliganden) und ist mit zwei Sauerstoffatomen zu einem vielliedrigen Ring verbunden. Dem gegenüber ist beim $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) das Chloridion einfach in der äquatorialen Ebene angeordnet, da Erbium die Koordinationszahl von acht bevorzugt.

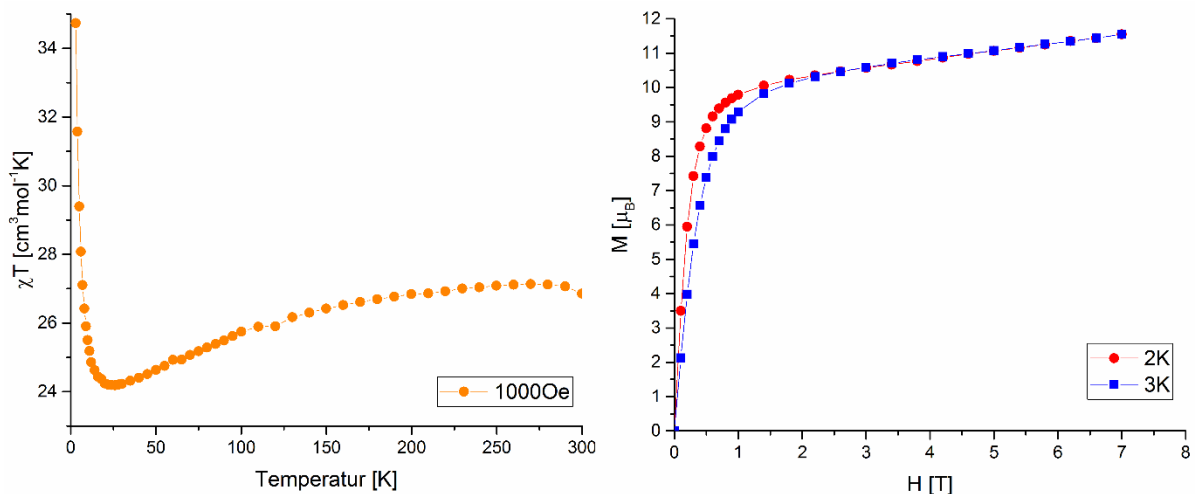


Abbildung 83: Links das χT -Produkt und rechts die Magnetisierung von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 84 zeigt die Out-of-Phase-AC-Suszeptibilität von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) in Abhängigkeit von der Frequenz (links) und der Temperatur (rechts). Diese sind vergleichbar mit den Signalen von $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) und $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**), da beide Verbindungen Einzelmolekülmagnet-Eigenschaften aufweisen.

Bei den Out-of-Phase-Signalen χ'' in Abhängigkeit von der Frequenz ist zu beobachten, dass sich bei diesen wie bei denjenigen von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) das Maximum mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen verschiebt.

Das Out-of-Phase-Signal χ'' in Abhängigkeit von der Temperatur weist bei den Frequenzen 100, 200 und 400 Hz zwei dicht beieinander liegende Maxima auf. Das vordere Maximum ist von der Temperatur unabhängig und wird mit steigender Frequenz kleiner. Das zweite Maximum verschiebt sich bei höheren Frequenzen in Richtung höherer Temperatur. Dies deutet darauf hin, dass im Komplex von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) zwei verschiedene Relaxationsprozesse ablaufen.

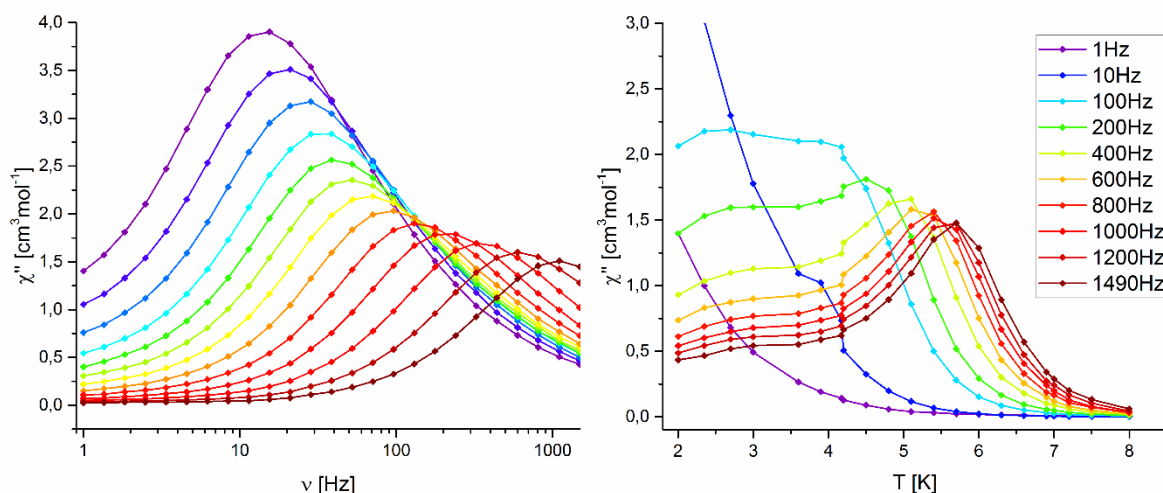


Abbildung 84: Out-of-Phase-AC-Suszeptibilität von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**). Links χ'' in Abhängigkeit von der Frequenz und rechts χ'' in Abhängigkeit von der Temperatur.

Aus den χ'' - Graphen von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) kann ein Arrhenius-Plot generiert werden. Das Ergebnis der Orbachgleichung ist für die Energiebarriere $U_{\text{eff}} = 39,16 \text{ K}$ ($27,21 \text{ cm}^{-1}$) und für die Relaxationszeit $\tau_0 = 1,69 \cdot 10^{-7} \text{ s}$. Gemessen an diesen ist dieser Einzelmolekülmagnet ein relativ schlechter, da er eine relativ niedrige Energiebarriere und kurze Relaxationszeit aufweist. Die beiden zweikernigen Erbiumkomplexe können nicht gut miteinander verglichen werden, da für $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**21**) keine Werte für die Energiebarriere und Relaxationszeit berechnet werden konnten. Folglich ist nur ein Vergleich mit den Dysprosiumkomplexen möglich. Die Energiebarriere des zweikernigen Erbiumkomplexes (**31**) ist wesentlich als bei den Dysprosiumkomplexen: 4,1 (161,45 K) Mal kleiner als bei $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**), 3,9 Mal (152,72 K) kleiner als bei $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**) und 1,9 Mal (78,28 K) kleiner als bei $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**).

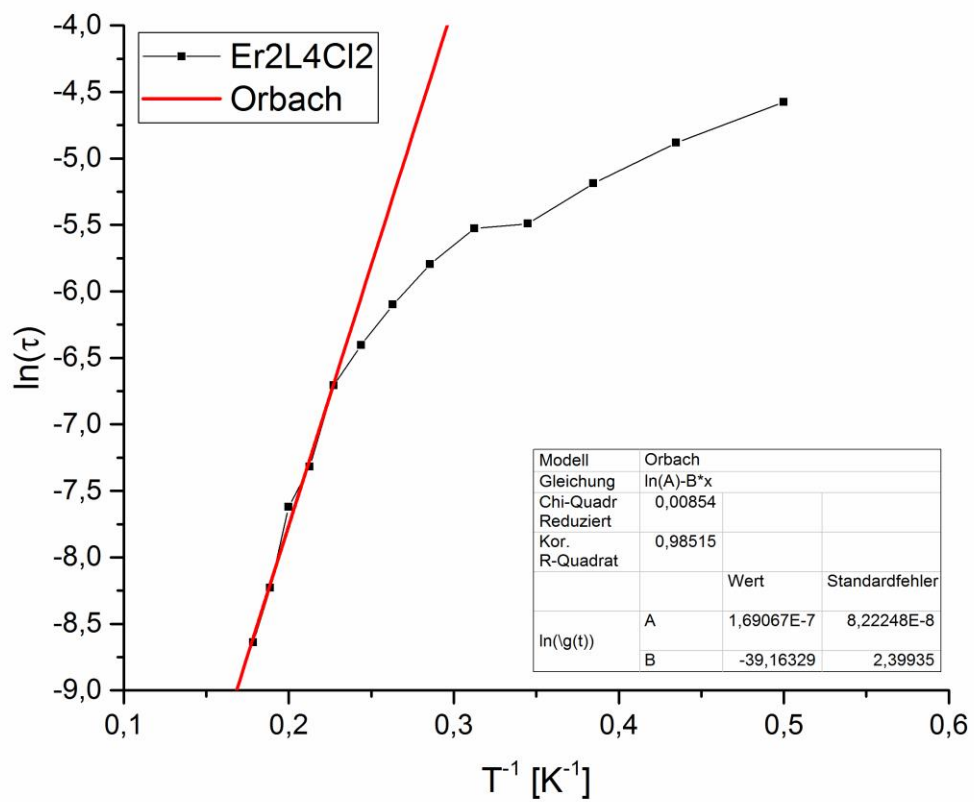


Abbildung 85: Arrhenius-Plot von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (31).

7.4 Nebenprodukt: organisches Dimer Diphenanthro-1,4-dioxin

Als Nebenprodukt bei der Synthese von $[La_2L_6(MeOH)_2]$ -Komplexen und bei dem Versuch Pyren zwischen zwei $[Y_2L_6(MeOH)_2]$ -Komplexen (**27**) einzufügen konnten gelbe bzw. dunkelgrüne Kristalle isoliert und danach mittels Röntgenbeugung charakterisiert werden. Beide Messungen ergaben die gleiche Molekülstruktur in zwei verschiedenen Elementarzellen. Abbildung 86 zeigt die Molekülstruktur. Die Zusammenfassung der zwei Elementarzellen ist in Tabelle **18** dargestellt.

Die Struktur von Diphenanthro-1,4-dioxin^[87] ist bereits bekannt, wurde aber vorher noch nicht auf dem beschriebenen Weg hergestellt, sondern über 9-Bromophenanthren synthetisiert.^{[88][89]} Somit wurde im Zuge der vorliegenden Dissertation ein neuer Syntheseweg gefunden.

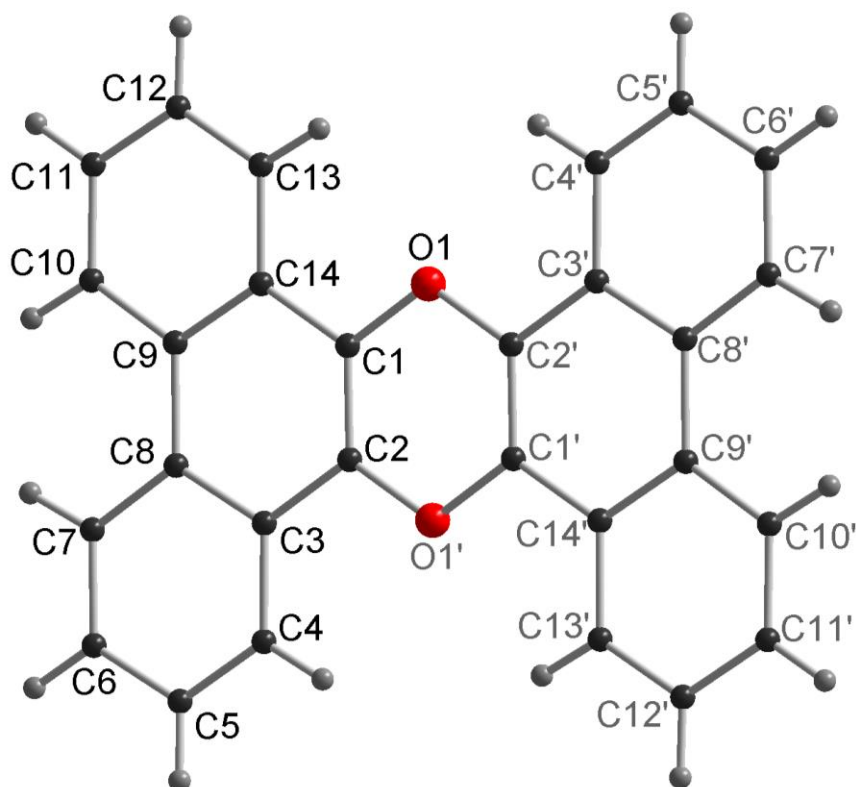


Abbildung 86: Molekülstruktur von Diphenanthro-1,4-dioxin (**32** und **33**).

Die dunklen Kristalle von Diphenanthren-1,4-dioxin (**32**) wurden mit KBr-Palets im UV/Vis-Bereich charakterisiert. Die Messungen sind in Abbildung 87 dargestellt, die Zusammenfassung der verschiedenen Banden in Tabelle **19** aufgelistet. Im UV/Vis-Spektrum sind zwei relativ scharfe, aber schwache Banden zu sehen, und zwar bei 524 nm und 484 nm. Diese beiden Banden sind bei 9,10-Phenanthrendion nicht zu erkennen und somit dem 1,4-Dioxin zuzuordnen. Des Weiteren existiert eine mittel

Tabelle 18: Zusammenfassung der Kristalldaten von Diphenanthro-1,4-dioxin in dunkelgrüner (32) und gelber (33) Kristallstruktur.

Verbindung	Dunkelgrüne Kristalle (32)	Gelbe Kristalle (33)
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a [Å]	9,3736(4)	12,0396(4)
b [Å]	15,1939(5)	5,2994(2)
c [Å]	6,3189(3)	14,1790(5)
β [°]	98,788(4)	97,000(3)
Volumen [Å ³]	889,38(6)	897,91(6)
Z	2	2

starke, aber breite Bande bei 265 nm und eine Schulter bzw. eine schwächere, breite Bande bei 227 nm.

Diese beiden Banden zeigen sich auch beim 9,10-Phenanthrendion, sind dort aber gegenüber den hier auftretenden ein wenig verschoben. Daher liegt der Schluss nahe, dass diese Banden zum aromatischen System des Phenanthren gehören.

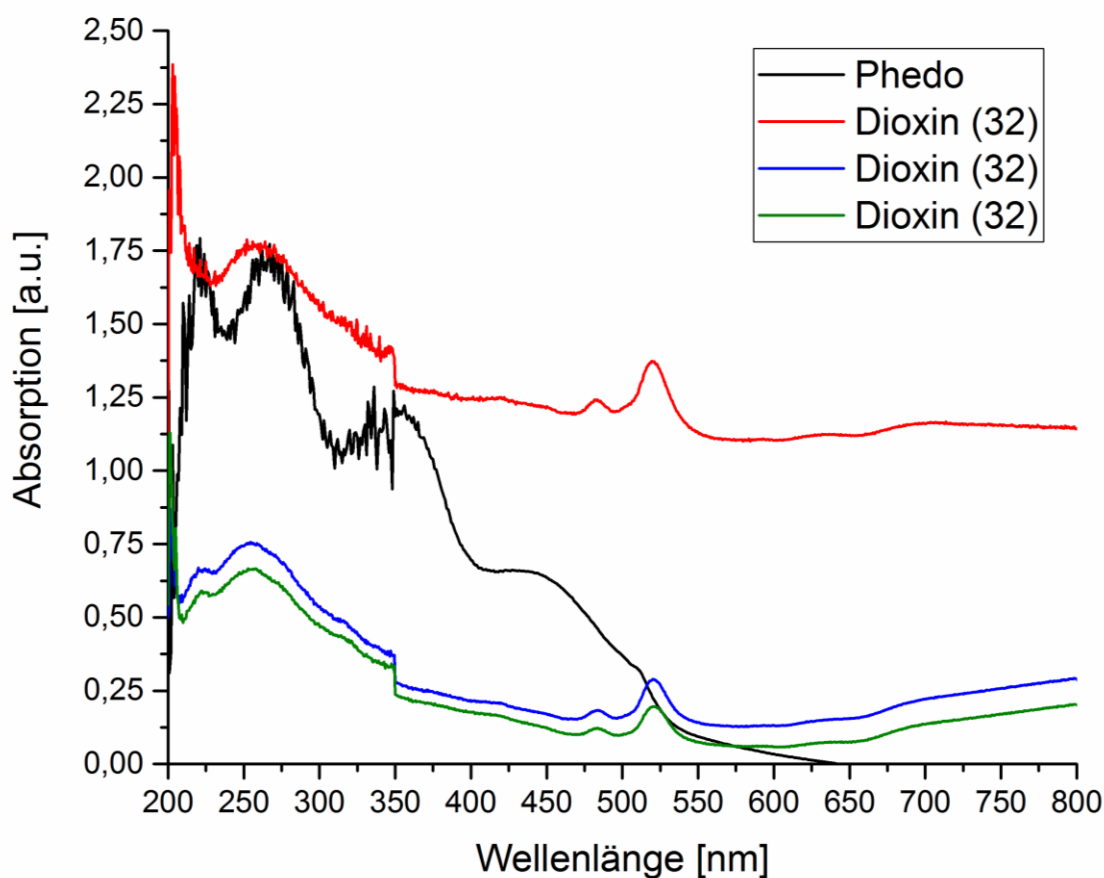


Abbildung 87: UV/Vis-Messung von 9,10-Phenanthrendion und Diphenanthro-1,4-dioxin (32) dunkelgrüne Kristalle.

Tabelle 19: Zusammenfassung der Absorption von 9,10-Phenanthrendion und Diphenanthro-1,4-dioxin (32).

Wellenlänge [nm]	Phedo
221	starke, scharfe Bande
271	starke, scharfe Bande
356	mittelstarke, breite Bande
422 - 459	breite Schulter
513	schmale Schulter
Wellenlänge [nm]	Phenanthro-1,4-dioxin (32)
226	Schulter
264	mittelstarke, breite Bande
484	schwache Bande
520	schwache Bande

Eine Simulation der Isotopenverteilung von Kohlenstoff ergibt ein Massesignal A (100%) und drei Isotopensignale mit höherer Masse. Die Isotopensignale werden mit steigender Masse kleiner: A+1 (385,1184g/mol, 30,52%), A+2 (386,1216g/mol, 4,85%) und A+3 (387,1246g/mol, 0,54%)

Abbildung 88 zeigt die Ergebnisse der Massenspektroskopie von Diphenanthro-1,4-dioxin (oben dunkelgrüne Kristalle (32) unten gelbe Kristalle (33)) und in den Tabellen 20 (32) und 21 (33) die Ergebnisse der Rechnungen für die Bestimmung der Zusammensetzung der einzelnen Massensignale. Daraus soll ermittelt werden, ob die dunkelgrünen (32) Kristalle eine protonierte Spezies von Diphenanthro-1,4-dioxin sind.

Der Beginn der Rechnung ist bei einem Massensignal, welches links zu finden ist und damit um einige Protonen leichter als Diphenanthro-1,4-dioxin ist. Hier wurde bei der Masse von 378 g/mol begonnen, was einer Spezies von Diphenanthro-1,4-dioxin weniger sechs Protonen entspricht. Weiter wird angenommen, dass dieses Massensignal zu 100% zu dem Dioxin -6H gehört. Daraus ergibt sich eine Isotopenverteilung dieser Spezies auf die Massen 379 g/mol (A+1), 380 g/mol (A+2) und 381 g/mol (A+3). Das Massensignal 379 g/mol besteht somit aus zwei verschiedenen Spezies: zum einen aus Dioxin -6H aus der Isotopenverteilung (A+1) und zum anderen aus dem Massenpeak (A) von Dimer -5H. Dies wird immer weiter geführt bis zu dem Massensignal 385 g/mol, wobei vorher festgestellt wird, dass das Massensignal 384 g/mol aus der Isotopenverteilung aus den Spezies Dioxin -1H, -2H und -3H besteht. D.h. es gibt keine protonierte Spezies von Diphenanthro-1,4-dioxin. Die gelben Kristalle wurden ebenso untersucht mit dem gleichen Ergebnis.

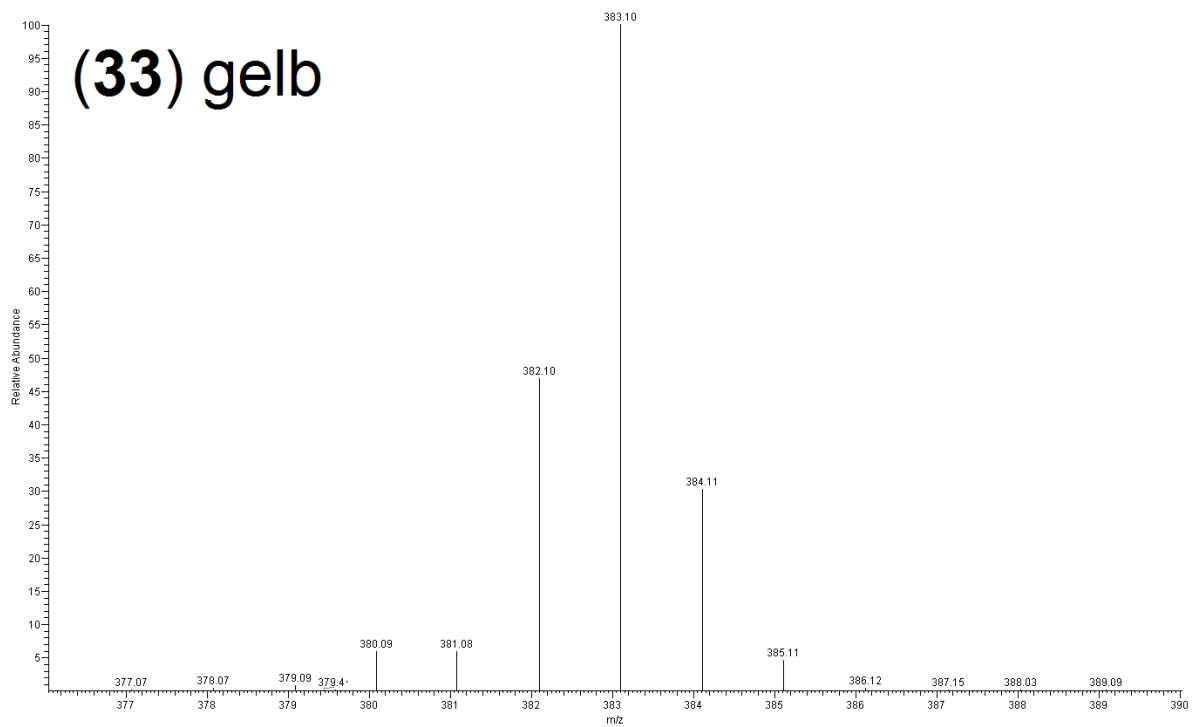
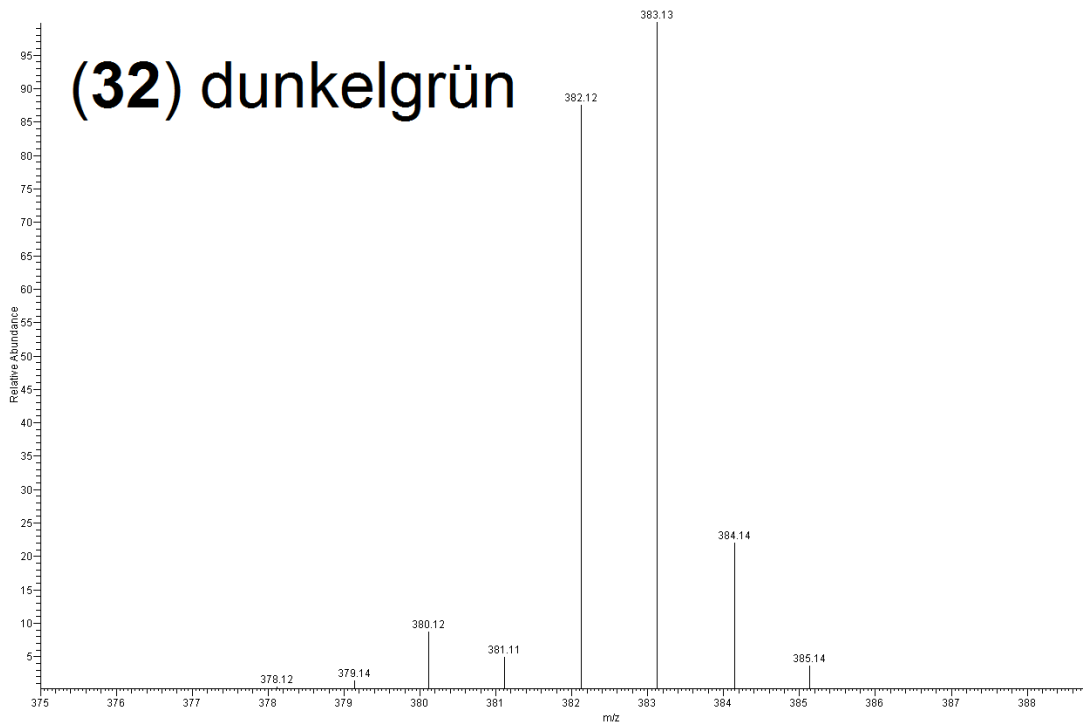


Abbildung 88: Massenspektren von Diphenanthro-1,4-dioxin (**32**) oben dunkelgrüne Kristalle und unten gelbe Kristalle (**33**).

Tabelle 20: Übersicht über die Rechnung von Diphenanthro-1,4-dioxin (dunkelgrüne Kristalle) (32).

Masse	378,132			379,143		
Intensität	822,4			2586,1		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	-6H	822,4	100	-5H	2335,7	90,32
A+1	-	-	-	-6H	250,4	9,68
A+2	-	-	-	-	-	-
A+3	-	-	-	-	-	-
Masse	380,12			381,114		
Intensität	16532,9			9452,5		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	-4H	15781,7	95,46	-3H	4526,4	47,89
A+1	-5H	711,5	4,30	-4H	4808,7	50,87
A+2	-6H	39,7	0,24	-5H	113,0	1,20
A+3	-	-	-	-6H	4,4	0,05
Masse	382,124			383,128		
Intensität	166831,1			190679,3		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	-2H	164675,2	98,71	-1H	140183,6	73,52
A+1	-3H	1379,6	0,83	-2H	50193,0	26,32
A+2	-4H	763,8	0,46	-3H	219,1	0,11
A+3	-5H	12,4	0,01	-4H	83,6	0,04
Masse	384,143			385,136		
Intensität	41903,99			6879,8		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	Dimer	-8846,7	-21,11			
A+1	-1H	42756,0	102,03	Dimer	0	0
A+2	-2H	7970,3	19,02	-1H	2073,67	30,14
A+3	-3H	24,4	0,06	-2H	889,25	12,93
Masse	384,143			385,136		
Intensität	41903,99			6879,8		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	korrigierte Verhältnisse			korrigierte Verhältnisse		
A+1	-1H	35304,1	84,25			
A+2	-2H	6578,9	15,70	-1H	4815,17	69,99
A+3	-3H	21,0	0,05	-2H	2064,63	30,01

Die dunklen Kristalle von Phenanthro-1,4-dioxin wurden auch magnetisch charakterisiert. Die Annahme war, dass diese Verbindung ein Radikal sein könnte, da sie die gleiche Farbe hat wie die zweikernigen Lanthanoidkomplexe. Daher wurde eine Magnetisierung von $M(H) = 1 \mu_B$ für eine einfache paramagnetische Verbindung erwartet. Die magnetische Messung hat aber ergeben, dass die Verbindung diamagnetisch ist. Die Annahme musste damit verworfen werden und es ist weitere Forschung nötig.

Tabelle 21: Übersicht über die Rechnung von Diphenanthro-1,4-dioxin (gelbe Kristalle) (33).

Masse	378,094			379,088		
Intensität	14384,0			27274,9		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	-6H	14384,0	100	-5H	22895,0	83,94
A+1	-	-	-	-6H	4379,9	16,06
A+2	-	-	-	-	-	-
A+3	-	-	-	-	-	-
Masse	380,091			381,077		
Intensität	183088,9			181225,4		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	-4H	175420,3	95,81	-3H	126590,5	69,85
A+1	-5H	6973,8	3,81	-4H	53450,6	29,49
A+2	-6H	694,7	0,38	-5H	1108,1	0,61
A+3	-	-	-	-6H	76,2	0,04
Masse	382,098			383,104		
Intensität	1443298			3074805,5		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	-2H	1396101,5	96,73	-1H	2642217,0	85,93
A+1	-3H	38584,8	2,67	-2H	425531,7	13,84
A+2	-4H	8490,3	0,59	-3H	6127,0	0,20
A+3	-5H	121,3	0,01	-4H	929,7	0,03
Masse	384,106			385,112		
Intensität	929811,99			141629,8		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	Dimer	55680,9	5,99	Rest	78012,05	55,08
A+1	-1H	805876,2	86,67	Dimer	16993,80713	12,00
A+2	-2H	67571,3	7,27	-1H	39085,00	27,60
A+3	-3H	683,6	0,07	-2H	7538,95	5,32
Masse	386,132			387		
Intensität	14045,9			0		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	Rest	-2922,6	-20,81			
A+1						
A+2	Dimer	2700,5	19,23			
A+3	-1H	14268,0	101,58	Dimer	300,68	
Masse	385,112			386,132		
Intensität	141629,8			14045,9		
	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]	Kompos.	Intensitäten	Anteil [%]
A	korrigierte Verhältnisse			korrigierte Verhältnisse		
A+1	Dimer	37829,3	26,71			
A+2	-1H	87017,3	61,44	Dimer	2234,70	15,91
A+3	-2H	16783,1	11,85	-1H	11811,20	84,09

7.5 Zusammenfassung der zweikernigen Lanthanoidkomplexe

Bei der Reaktion von 9,10-Phenanthrendion mit Lanthanoid(III)nitraten und -chloriden wurden drei verschiedene Komplexe synthetisiert und charakterisiert. Dabei hat sich gezeigt, dass das Entstehen einer bestimmten Verbindung nicht nur vom eingesetzten Anion abhängt, sondern auch vom Ionenradius des Lanthanoids. Die erhaltenen Verbindungen werden in den Tabellen 22 und 23 dargestellt.

Tabelle 22: Komplexvariante in Abhängigkeit vom Gegenion und dem Ionenradius von La bis Gd.^[26]

Nitrate	?	Ln ₂ L ₆				?	Ln ₂ L ₄ (NO ₃) ₂ (MeOH) ₂		
Ln(III)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	
Radii [pm]	116	114	113	111	109	108	107	105	
Chloride	?								

Tabelle 23: Komplexvarianten in Abhängigkeit vom Gegenanions und dem Ionenradius von Tb bis Lu.^{[26][90]}

Nitrate	Ln ₂ L ₄ (NO ₃) ₂ (MeOH) ₂					?	Ln ₂ L ₄	
Ln(III)	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
Radii [pm]	104	103	102	102	100	99	99	98
Chloride	?	Ln ₂ L ₆	?	?	Ln ₂ L ₄ Cl ₂	?		

Tabelle 24 fasst die Werte für Relaxationszeit und Energiebarriere für die fünf SMMs zusammen. Es fällt auf, dass der „normale“ zweikernige Dysprosiumkomplex [Dy₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] die höchste Energiebarriere hat, aber die kürzeste Relaxationszeit aufweist. Die längste Relaxationszeit hat das Isomer [Dy₂L₄(NO₃)₂(H₂O)₂], dafür aber nur eine halb (Faktor 2,1) so hohe Energiebarriere. Die Energiebarriere von [Dy₂L₆(MeOH)₂] ist die zweithöchste, die Verbindung hat aber die deutliche kürzeste (Faktor 22) Relaxationszeit. [Dy₂L₆(MeOH)₂] zeigt laut Auswertung des Arrhenius-Plots kein Quantentunneln. Dies ist auch der Grund für die hohe Relaxationszeit.

Die Energiebarrieren der beiden Erbiumkomplexe sind geringer als diejenigen der Dysprosiumkomplexe, da erstere sehr schnelle Quantentunnel aufweisen. Dafür sind diese beiden Komplexe im Gegensatz zu den anderen ferromagnetisch gekoppelt. Durch die Kombination von hoher Rate an Quantentunneln und nicht sehr hoher Energiebarriere kann kein Arrhenius-Plot für [Er₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] erstellt und damit auch keine Energiebarriere U_{eff} und Relaxationszeit τ₀ berechnet werden.

Tabelle 24: Übersicht über zweikernige Lanthanoidkomplexe, die Einzelmolekülmagneten-Verhalten aufweisen.

Komplex	U_{eff} [K]	τ_0 [s]
Dy ₂ L ₄	161,45	2,40E-08
Dy ₂ L ₄ -Isomer	78,28	3,50E-06
Dy ₂ L ₆	152,72	5,28E-07
Er ₂ L ₄	-	-
Er ₂ L ₄ Cl ₂	39,16	1,69E-07

Die in diesem Kapitel vorgestellte Chemie sollte auch auf strukturell ähnliche Liganden anwendbar sein. Diese sind in Abbildung 89 dargestellt und umfassen a) Pyren-4,5-dion, b) Pyren-4,5,9,10-tetraon, c) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion und d) 3,6-R-9,10-Phenanthrendion^[64] und e) Acenaphthalendion. Des Weiteren können an 3,6-R-9,10-Phenanthrendion^[64] verschiedene Substituenten^[64] R wie Methoxy, Methyl, Fluor und Chlor Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben. Die Synthesen für Pyren-4,5-dion^[91] und Pyren-4,5,9,10-tetraon^[92] sind bereits publiziert. Die beiden anderen Liganden sind im Handel erhältlich. Mit dem Liganden 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion sind schon einige Komplexe mit 3d-Metallen in der Oxidationsstufe +II bekannt: Cu^[93], Co^[94], Zn^[95], Co (Fe, Ni, Cu)^[96], Co^[97] und Ru^[98].

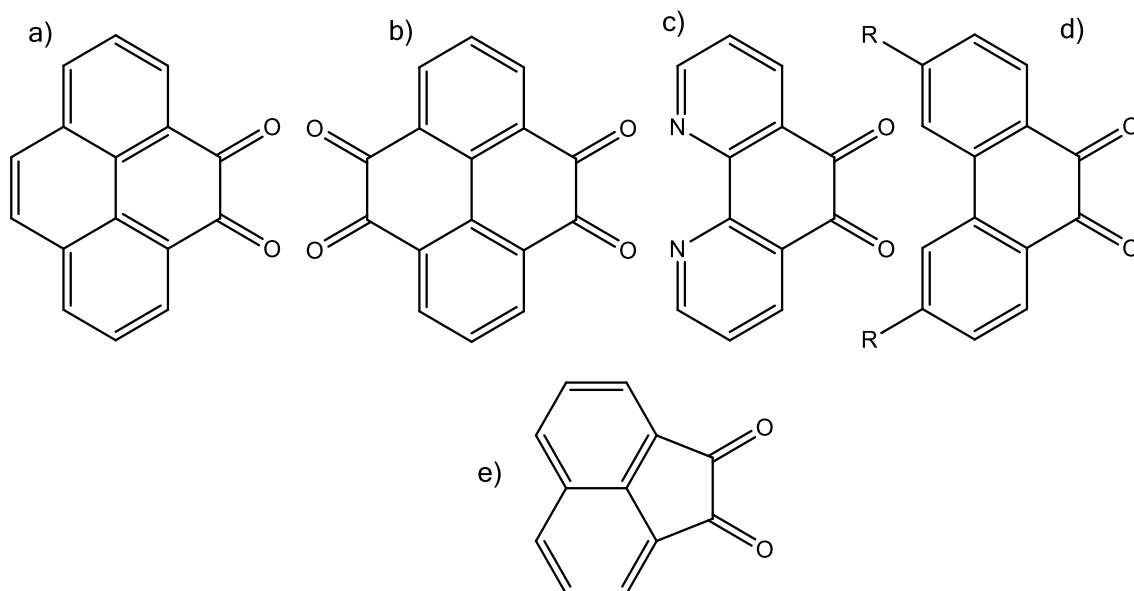


Abbildung 89: Verschiedene Liganden, die auch Semiquinonato-Komplexe bilden können: a) Pyren-4,5-dion, b) Pyrene-4,5,9,10-dion, c) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion, d) 3,6-R-9,10-Phenanthrendion und e) Acenaphthalendion.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung der Ergebnisse der Eisen-Benzotriazol-Komplexe

Zu Beginn konnten mit den Startmaterialien Eisen(II)chlorid tetrahydrat und 1H-Benzotriazol zwei Fe₁₄-Koordinationscluster mit den Formeln [Fe₁₄Btz₇(μ₃-O)₆(μ₄-O)₃(OH)₂(μ₂-OMe)₉Cl₉(MeOH)₂] (**1**) und [Fe₁₄Btz₆(μ₄-O)₆(μ₂-OMe)₁₈Cl₆] (**2**) isoliert werden. Die Clusterstrukturen sind nur minimal unterschiedlich zu denen bereits publizierter Cluster. Daher wurde angenommen, dass die Eigenschaften der Verbindungen denen der publizierten sehr ähnlich sind. Versuche, diese Chemie durch Einbringung von anisotropen Lanthanoid(III)ionen zu erweitern, führten bisher zu keinen brauchbaren Ergebnissen, da keine untersuchbaren Einkristalle resultierten.

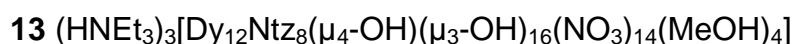
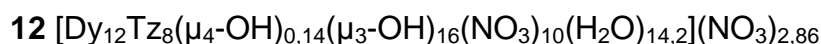
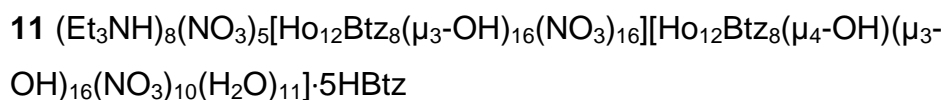
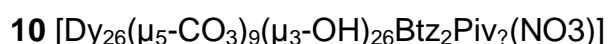
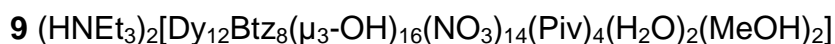
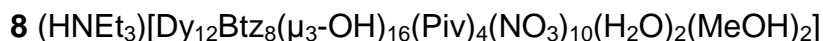
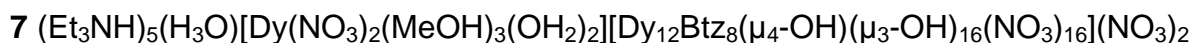
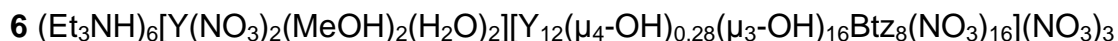
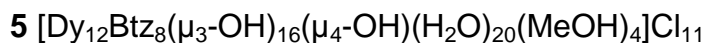
Bei manchen Reaktionen dieser Art ergab sich eine Cokristallisation mit einem weiteren Koordinationscluster, der aufgrund optischer Differenz isoliert und röntgenographisch charakterisiert werden konnte. Dies war ein Fe₉-Koordinationscluster mit der Formel: [Fe₉Btz₁₀(μ₃-O)₂Cl₆(MeOH)₁₂]Cl₂ (**3**) und (**4**). Da dieser Koordinationscluster in Konkurrenz zu den beiden Fe₁₄-Koordinationsclustern steht, dauerte es sehr lange die richtige Methode zu finden, um das Gleichgewicht zu Gunsten des Fe₉-Koordinationsclusters zu verschieben. Denn diese Eisenkoordinationscluster entstehen unter sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen. Als Folge lag diese Verbindung immer in geringer Ausbeute und als Mischung vor.

Der Fe₉-Koordinationscluster mit der Formel [Fe₉Btz₁₀(μ₃-O)₂Cl₆(MeOH)₁₂]Cl₂ (**3**) und (**4**) wurde mittels Röntgenbeugung am Einkristall identifiziert. Sein herausragendes Alleinstellungsmerkmal besteht in der Gemischtvalenz der Eisenionen, wobei zusätzlich einige der Eisenionen der Oxidationsstufe +2 als High- bzw. Low-Spin vorliegen. Es existieren vier Eisen(III)ionen (Fe₄, 4', 5 und 5') neben fünf Eisen(II)ionen (Fe₁, 2, 2', 3 und 3') in der Struktur: [Fe^{II}₅Fe^{III}₄Btz₁₀(μ₃-O)₂Cl₆(MeOH)₁₂]Cl₂ (**3**) und (**4**). Des Weiteren sind die drei Fe⁺² (Fe₁, 2 und 2') Low-Spin, die beiden Fe⁺² (Fe₃ und 3') sind High-Spin. Dagegen sind die vier Fe⁺³ (Fe₄, 4', 5 und 5') wie gewöhnlich High-Spin.

Im Zuge weiterer Forschung müssen zu [Fe^{II}₅Fe^{III}₄Btz₁₀(μ₃-O)₂Cl₆(MeOH)₁₂]Cl₂ (**3**) und (**4**) noch Mößbauer-Spektroskopie und magnetische Messungen durchgeführt werden. Denn diese sollten voraussichtlich außergewöhnliche Resultate liefern und die strukturell vermuteten Spinzustände bestätigen: Bei den Mößbauer-Spektren wird eine Überlagerung dreier verschiedener Signale vermutet, die mit den vorhandenen Eisenionen korrespondieren.

8.2 Zusammenfassung der Ln₁₂-Koordinationscluster

Bei den Synthesen von Ln₁₂-Koordinationsclustern mit der allgemeinen Formel [Ln₁₂L₈(μ₃-OH)₁₆] konnten einige neue Verbindungen isoliert werden:



Bei den Synthesen wurden unter anderem Dysprosium(III)nitrat hexahydrat, Dysprosium(III)chlorid hexahydrat und Holmium(III)nitrat hexahydrat eingesetzt. Die weiteren in Reaktionen eingebrachten möglichen Lanthanoid(III)salze haben bis dato keine verwertbaren Kristalle geliefert. Die erhaltenen Einkristalle konnten röntgenographisch analysiert werden. Dabei ergab sich, dass die [Ln₁₂L₈(μ₃-OH)₁₆]-Koordinationscluster nicht alle in der gleichen Raumgruppe kristallisieren.

Auffällig war, dass dieses Strukturmotiv eine sehr große Bandbreite an Clusterladung aufweisen kann, nämlich von 11+ bis 5-, was einer Differenz von 16 Elektronen entspricht. Diese Eigenschaft zeigt die hohe Stabilität dieses Koordinationsclusters. Ein relevanter Befund besteht darin, dass die höchste positive Ladung (11+) bei Reaktionen mit Chlorid erreicht wurde und die höchste negative Ladung (5-) mit reinem Nitrat. Hierbei spielen die Ecken des Koordinationsclusters eine wichtige Rolle, da diese entweder komplett mit einem Anion besetzt werden können oder auch mit neutralen Lösungsmittelliganden wie Wasser- und Methanolmolekülen. Bei einer Mischung aus Pivalat- mit Nitratanionen ist zu beobachten, dass wesentlich moderatere Clusterladungen (2-) auftreten, da sich hier verschiedene geladene und ungeladene Liganden an den Clusterecken befinden. Beim Wechsel von Dysprosium(III)nitrat zu Holmium(III)nitrat konnte beobachtet werden, dass sogar zwei verschiedene Koordinationscluster in einem Kristall koexistieren können, die unterschiedliche Clusterladungen (4- und 1+) aufweisen. Selbst der Wechsel von Liganden hatte einen Effekt auf

die Clusterladung bei gleichen Reaktionsbedingungen: Bei dem Liganden 1H-1,2,3-Triazol wurde eine Clusterladung von 1+ beobachtet, während bei der Reaktion mit 2,3-Naphtho-1H-1,2,3-Triazol eine Clusterladung von 3+ resultierte. Tabelle 7 zeigt eine kurze Zusammenfassung über die in dieser Dissertation vorgestellten Ln₁₂-Koordinationscluster mit den für die Synthese benötigten Salzen und Liganden sowie der Clusterladung.

Bei diesen Versuchsreihen konnten mit verschiedenen Triazol-Liganden ähnliche Ln₁₂-Koordinationscluster (**12** und **13**) synthetisiert werden. Hierbei sollte untersucht werden, wie weit das aromatische System erweitert werden kann, bevor der Ligand unlöslich wird oder nicht mehr mit den Lanthanoidsalzen reagiert. Die Absorptionseigenschaft im Bereich von UV/Vis wird sich auch mit dem aromatischen System der Liganden ebenso verändern. Bei den Liganden d) 2,3-Anthrazen-1,2,3-triazol e) 9,10-Phenanthro-1,2,3-triazol und f) 5,6-Pyreno-1,2,3-triazol aus Abbildung 42 konnten bisher noch keine verwertbaren Einkristalle isoliert werden.

Auffällig ist bei den verschiedenen Ln₁₂-Koordinationsclustern (**5** bis **13**), dass diese nicht immer ein μ_4 -OH besitzen. In manchen Verbindungen fehlen sie komplett (**8**, **9**, **11.1**), in anderen (**6**, **12**) teilweise und wieder in anderen (**5**, **7**, **11.2**, **13**) sind sie immer da. Bei den Ln₁₂-Koordinationsclustern, bei denen die μ_4 -OH als eine Fehlordnung auftreten, sind diese bei (**6**) zu 28% und bei (**12**) zu 14% vorhanden. Die Koordinationscluster, bei denen die μ_4 -OH in im quadratischen Innenraum immer vorhanden ist, gibt es vermutlich eine statistische Verteilung, auf welcher Seite das Wasserstoffatom ist, da dies aber röntgenographisch nicht nachweisbar ist, bedarf dies weiterer Analysen.

Tabelle 25: Zusammenfassung der Ln₁₂-Koordinationscluster.

Cluster	Ln	Anionen	Ligand	Clusterladung
(5)	Dy	Cl	HBtz	11+
(6)	Y	NO ₃	HBtz	4+
(7)	Dy	NO ₃	HBtz	5-
(8)	Dy	NO ₃ /Piv	HBtz	2-
(9)	Dy	NO ₃ /Piv	HBtz	2-
(11.1)	Ho	NO ₃	HBtz	4-
(11.2)	Ho	NO ₃	HBtz	1+
(12)	Dy	NO ₃	HTz	1+
(13)	Dy	NO ₃	HNtz	3+

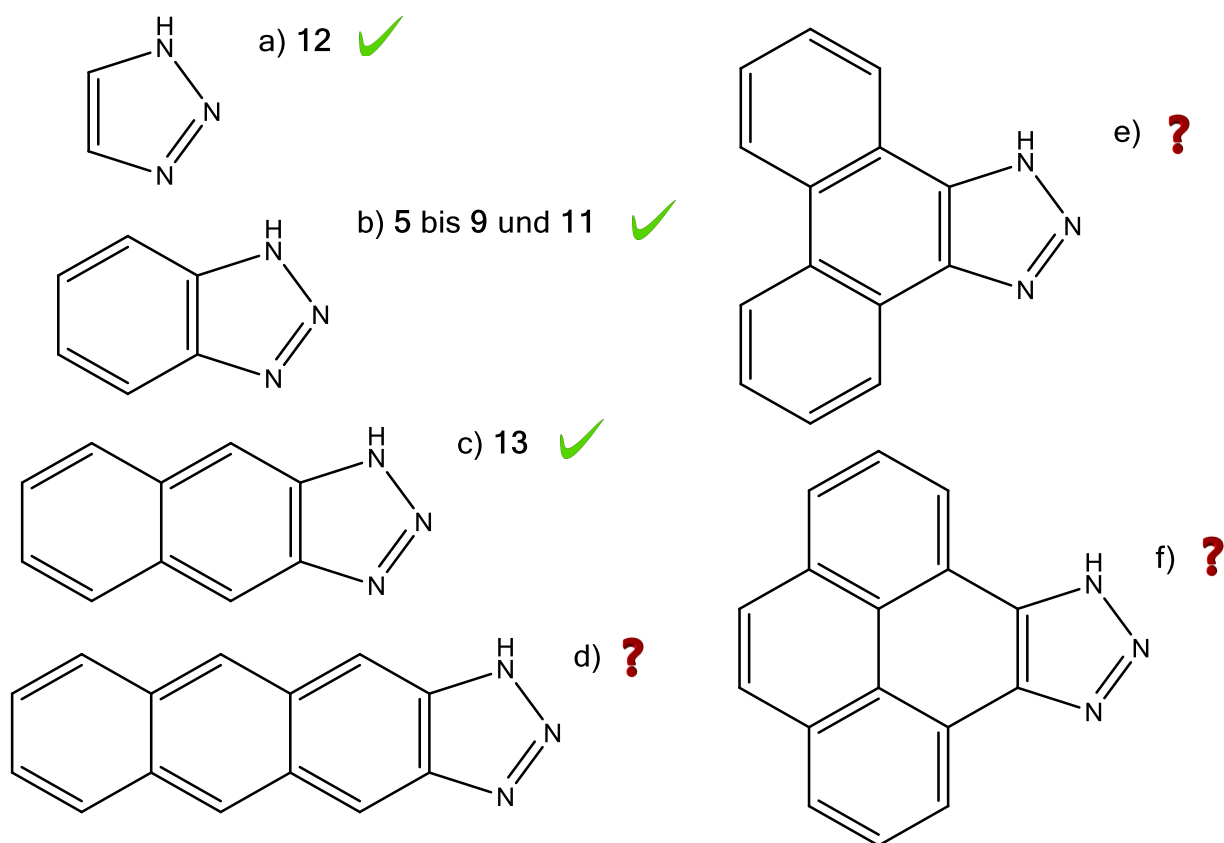


Abbildung 90: Verschiedene 1,2,3-Triazole und erhaltene Ln_{12} -Koordinationscluster: a) 1,2,3-Triazol b) Benzotriazol c) Naphthotriazol d) Anthrazentotriazol e) Phenanthrotriazol f) Pyrentriazol.

Bei der Lanthanoidchemie ist es möglich, dass das μ_4 -OH von der anderen Seite aus eine Wasserstoffbrückenbindung mit einem Proton eingehen kann. Dies kann wie folgt aussehen: die p_x - und p_y -Orbitale koordinieren mit den Dysprosium(III)ionen, welche den quadratischen Innenraum aufspannen, während das p_z -Orbital eine kovalente Bindung mit seinem Wasserstoffatom und eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Proton eingeht. Die Abstände von Wasserstoffatom und Proton sollten unterschiedlich ausfallen. Für das Wasserstoffatom wird der Abstand zum Sauerstoffatom kleiner sein als der vom Proton zum Wasserstoffatom. Dies kann nachgewiesen werden mit einem Neutronenbeugungsexperiment, da dieses in der Lage ist Protonen aufzulösen.

8.3 Zusammenfassung der zweikernigen Lanthanoidkomplexe

Bei der Reaktion von 9,10-Phenanthrendion mit Lanthanoid(III)nitraten und -chloriden sind drei verschiedene Komplexe synthetisiert und charakterisiert worden: $[\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**14** bis **26**), $[\text{Ln}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**) und $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**27** bis **30**). Das Entstehen einer dieser drei Verbindungstypen hängt nicht nur vom ein-

gesetzten Anion (Nitrat oder Chlorid) ab, sondern auch vom Ionenradius des Lanthanoidions. Die erhaltenen Verbindungen wurden in den Tabellen 22 und 23 dargestellt. Bei den Synthesen mit Lanthanoid(III)chloriden konnten nicht sehr viele Einkristalle isoliert werden, da diese Verbindungen nicht sonderlich gut kristallisieren, im Gegensatz zu ihren Nitrat-Analoga, was der Grund für die geringe Ausbeute der $[\text{Ln}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ - und $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexe ist.

Tabelle 24 fasst die Werte für die Relaxationszeiten und Energiebarrieren für die fünf Komplexe zusammen. Es fällt auf, dass der „normale“ zweikernige Dysprosiumkomplex $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$ (**19**) die höchste Energiebarriere hat, aber die kürzeste Relaxationszeit aufweist. Die längste Relaxationszeit hat das Isomer $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (**26**), aber nur eine halb (Faktor 2,1) so hohe Energiebarriere. Die Energiebarriere von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) ist die zweithöchste Energiebarriere in dieser Familie von zweikernigen Strukturen, hat aber eine deutliche kürzere (Faktor 22) Relaxationszeit. Überraschenderweise zeigt $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**) im Temperaturbereich des Arrhenius-Plots kein Quantentunneln. Dies ist auch der Grund für die hohe Relaxationszeit.

Die Energiebarrieren der beiden Erbiumkomplexe (**21** und **31**) sind wie erwartet im Vergleich zu den Dysprosiumkomplexen kleiner, da beide Komplexe sehr schnelles Quantentunneln aufweisen. Jedoch sind diese beiden Komplexe die einzigen der Familie, die bei niedrigen Temperaturen ferromagnetische Wechselwirkungen aufweisen. Aufgrund von Quantentunneln, das nicht durch Anlegen eines äußeren Feldes unterdrückt werden kann, kann kein Arrhenius-Plot für $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$

Tabelle 26: Komplexvariante in Abhängigkeit vom Gegenion und Ionenradius von La bis Gd.^[26]

Nitrate	?	Ln_2L_6				?	$\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2$		
Ln(III)	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	
Radii [pm]	116	114	113	111	109	108	107	105	
Chloride	?								

Tabelle 27: Komplexvarianten in Abhängigkeit vom Gegenion und Ionenradius von Tb bis Lu.^{[26][99][90]}

Nitrate	$\text{Ln}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2$?	Ln_2L_4	
Ln(III)	Tb	Dy	Ho	Y	Er	Tm	Yb	Lu
Radii [pm]	104	103	102	102	100	99	99	98
Chloride	?	Ln_2L_6	?	?	$\text{Ln}_2\text{L}_4\text{Cl}_2$?		

Tabelle 28: Übersicht über zweikernige Lanthanoidkomplexe, die Einzelmolekülmagneten-Verhalten aufweisen.

Komplex	U_{eff} [K]	τ_0 [s]
Dy ₂ L ₄	161,45	$2,40 \cdot 10^{-8}$
Dy ₂ L ₄ -Isomer	78,28	$3,50 \cdot 10^{-6}$
Dy ₂ L ₆	152,72	$5,28 \cdot 10^{-7}$
Er ₂ L ₄	-	-
Er ₂ L ₄ Cl ₂	39,16	$1,69 \cdot 10^{-7}$

(21) erstellt werden und damit auch keine Energiebarriere U_{eff} und Relaxationszeit τ_0 berechnet werden. Der zweikernige Erbiumkomplex [Er₂L₄Cl₂(MeOH)₂] (31) ist im Vergleich zu (21) ein Einzelmolekülmagnet. Hier konnte das Einzelmolekülmagneten-Verhalten durch frequenzabhängige Maxima in der Out-of-Phase Suszeptibilität nachgewiesen werden, und mit deren Hilfe die Energiebarriere und Relaxationszeit mit einem Arrhenius-Plot berechnet werden. Die Energiebarriere U_{eff} ist mit 39,16 K nicht besonders groß und die Relaxationszeit τ_0 mit $1,69 \cdot 10^{-7}$ s durchschnittlich.

Bei den DFT-Rechnungen an den Verbindungen [Y₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (14) und [Y₂L₆(MeOH)₂] wurde die antiferromagnetische Kopplung zwischen den beiden gestapelten paramagnetischen Phenanthrensemiquinonato-Liganden berechnet sowie die intermolekulare Kopplung zwischen zwei terminalen Liganden von zwei verschiedenen [Y₂L₆(MeOH)₂]-Komplexen. Das Ergebnis für die gestapelten Liganden ist für [Y₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (14) $-6340,93 \text{ cm}^{-1}$ ($-75,85 \text{ kJ/mol}$) und für [Y₂L₆(MeOH)₂] $3005,08 \text{ cm}^{-1}$ ($35,95 \text{ kJ/mol}$). D.h. die beiden Elektronenspins der beiden übereinanderliegenden paramagnetischen Liganden richten sich immer antiparallel zueinander aus. Die Kopplungen zwischen den gegenüberliegenden paramagnetischen Liganden sind so klein, dass diese vernachlässigbar sind.

Die Kopplungen zwischen zwei theoretischen [Y₂L₆(MeOH)₂]-Komplexen über die terminalen paramagnetischen Liganden sind noch so groß ($-174,8 \text{ cm}^{-1} = 2091,6 \text{ J/mol}$), dass diese antiferromagnetisch koppeln. D.h. die Elektronenspins von benachbarten terminalen Liganden richten sich antiparallel aus und werden bei magnetischen Messungen unsichtbar sein trotz paramagnetischer Liganden.

Mit dem Liganden 9,10-Phenanthrendion und den zweikernigen Komplexen [Ln₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (14 bis 26), [Er₂L₄Cl₂(MeOH)₂] (31) und [Ln₂L₆(MeOH)₂] (28 bis 30) gibt es noch keine Daten über Femtosekunden-Spektroskopie. Da 9,10-Phenanthrendion im UV-Bereich ähnliche Banden hat wie die zweikernigen Lanthanoidkomplexe, muss zuerst eine Studie von 9,10-Phenanthrendion erstellt werden. Danach kann eine weitere Studie über die zweikernigen Lanthanoidkomplexe

erstellt werden. Diese wird nicht so einfach sein, da die Messungen in Lösung zu machen sind und die zweikernigen Lanthanoidkomplexe in Lösung instabiler als im Feststoff sind.

Die in diesem Kapitel vorgestellte Chemie sollte auch auf strukturell ähnliche Liganden anwendbar sein. Diese sind in Abbildung 91 dargestellt und sind a) Pyren-4,5-dion, b) Pyren-4,5,9,10-tetraon, c) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion und d) Acenaphthalendion. Die Synthesen für Pyren-4,5-dion^[91] und Pyren-4,5,9,10-tetraon^[92] sind bereits publiziert. Die beiden anderen Liganden sind kommerziell erhältlich. Mit dem Liganden 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion sind schon einige Komplexe mit 3d-Metallen in der Oxidationsstufe +II bekannt. Einige wenige Beispiele: Cu^[93], Co^[94], Zn^[95], Co (Fe, Ni, Cu)^[96], Co^[97] und Ru^[98]. Des Weiteren kann noch der Einfluss von verschiedenen Substituenten^[64] R wie Methoxy, Methyl, Fluor und Chlor auf die magnetischen Eigenschaften untersucht werden.

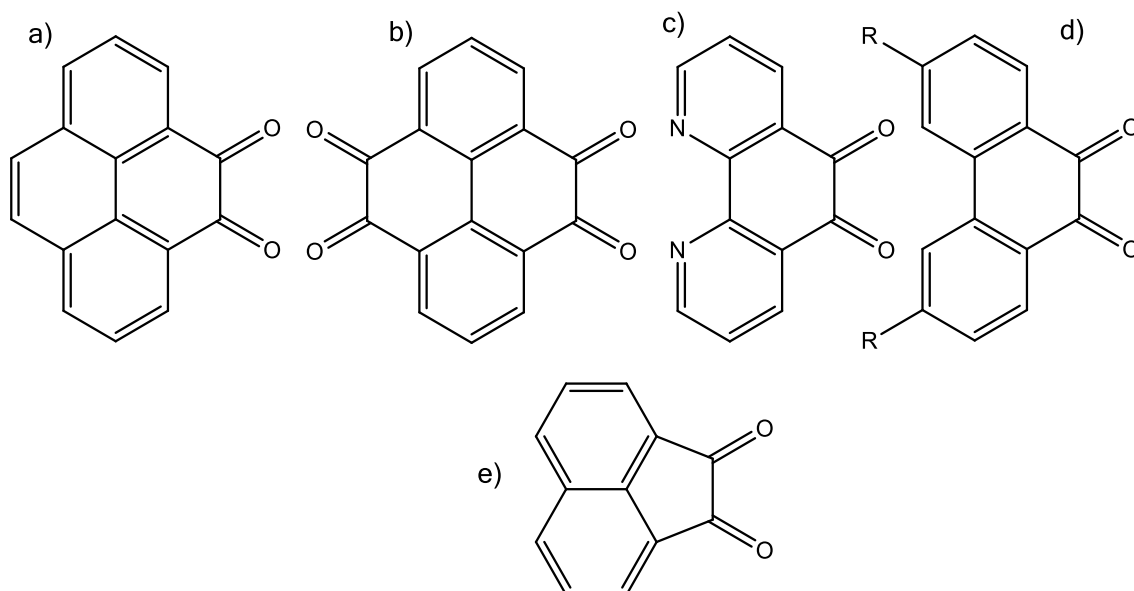


Abbildung 91: Verschiedene Liganden, die auch Semiquinonato-Komplexe bilden können: a) Pyren-4,5-dion, b) Pyrene-4,5,9,10-dion, c) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion, d) 3,6-R-9,10-Phenanthrendion und e) Acenaphthalendion.

9 Experimenteller Teil

Zuerst wird die Synthese von den Liganden und danach die Synthese der Eisenkoordinationscluster gefolgt von den Synthesen der Ln₁₂-Koordinationscluster und danach die Synthese der zweikernigen Lanthanoidkomplexe dargestellt. Danach folgen in diesem Kapitel die Charakterisierungsmethoden.

9.1 Synthesen

Die Synthese von 2,3-Naphtho-1,2,3-triazol funktioniert nach der Synthese von Pfeleiderer et al.^[84], während die Synthese für 9,10-Phenanthro-1,2,3-triazol so nicht abläuft und daher eine andere Synthesevorschrift braucht.

9.1.1 Ligandsynthesen

2,3-Naphtho-1,2,3-triazol^[84]

Eine in Eis gekühlte 50ml 10%ige wässrige Natriumnitritlösung wird langsam zu einer eisgekühlten 50 ml wässrigen Lösung aus 2,3-Diaminonaphthalen (2,373 g, 0,015 mol) mit 10 ml konzentrierter Salzsäure zugegeben. Nach einer Stunde in der Kälte rühren wird ein gelb-grauer Feststoff erhalten. Dieser wird filtriert und mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

9,10-Phenanthro-1,2,3-triazol nach Kimoto^[100]

Eine Lösung aus 9-Bromophenanthren (2,57 g, 0,01 mol) in 45 ml trockenes DMSO wird Kaliumtert.butanolat (4,48 g, 0,03 mol) zugegeben. Danach wird Natriumazid (1,30 g, 0,02 mol) bei schnellen Rühren und bei Raumtemperatur zugegeben. Die so erhaltene Lösung wird für 12 Stunden gerührt. Danach wird die Lösung unter vermindertem Druck entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird mit Wasser, Essigsäure und Methanol gewaschen und mit Ethanol umkristallisiert.

9,10-Phenanthro-1,2,3-triazol nach Faraji^[101]

Eine Lösung aus 9-Bromophenanthren (0,5 g, 0,002 mol), Kaliumtert.butanolat (0,9 g, 0,008 mol) und Natriumazid (0,3 g, 0,005 mol) in 5 ml trockenem DMSO in einer mikrowellengeeigneten Gefäß für 45 s bei 700 W. Die Lösungsmittel werden bei wenig Hitze und reduziertem Druck entfernt. Zu dem Rückstand wird eine wässrige Salzsäurelösung (20 ml von der Lösung aus, 20 ml und 7,5 ml 1M Salzsäure) zugegeben. Der Rückstand wird mit Chloroform, Aceton und destilliertem Wasser gewaschen.

Pulver 2 θ : 9,368°; 9,892°; 10,229°; 10,866°; 13,263°; 14,649°; 16,560°; 17,983°; 19,519°; 20,792°; 21,616°; 23,002°; 24,351°; 25,774°; 27,010°; 28,771°; 32,142°; 38,735°; 40,795°; 42,855°

9.1.2 Fe₁₄-Cluster

1H-Benzotriazol (50 mg) wird in 10 ml Methanol gelöst und es werden zwei Tropfen Triethylamin aus einer Pasteurpipette zugegeben. Eisen(II)chlorid tetrahydrat (125 mg) wird als Feststoff zu der Lösung zugegeben und für drei Stunden gerührt. Wenn ein Rückstand in der Lösung enthalten ist, wird dieser filtriert und die so erhaltene Lösung wird zum Kristallisieren weggestellt.

(HNEt₃)[Fe₁₄Btz₇(μ_3 -O)₆(μ_4 -O)₃(OH)₂(μ_2 -OMe)₉Cl₉(MeOH)₂]-8MeOH: (1)

Ausbeute: 31% bezogen auf Eisen(II)chlorid tetrahydrat

Elementaranalyse Fe₁₄C₁₆H₈₉O₈₀N₃₆

(theoretisch): H 2,97 %, C 44,25 %, N 9,29 %, O 9,44 %, Cl 5,16 % Fe 28,88 %

(gemessen): H 2,34 %, C 44,37 %, N 9,36 %

Pulver 2 θ : 7,383°; 8,094°; 8,544°; 14,724°; 17,646°; 19,107°; 21,691°; 22,478°; 27,497°; 29,557°; 42,855°; 43,454°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1562 (m), 1541 (m), 1523 (w), 1509 (w), 1495 (w), 1457 (w), 1445 (w), 1384 (w), 1295 (w), 1272 (w), 1223 (w), 1159 (w), 1052 (m), 998 (w), 925 (w), 878 (w), 829 (w), 791 (m), 754 (m), 670 (w), 641 (w), 602 (w), 569 (w), 505 (w), 420 (m)

[Fe₁₄Bta₆(μ_4 -O)₆(μ_2 -OMe)₁₈Cl₆]-2MeOH: (2)

Ausbeute: 39% bezogen auf Eisen(II)chlorid tetrahydrat

Elementaranalyse Fe₁₄C₅₄H₇₈O₂₄N₁₈Cl₆

(theoretisch): H 3,34 %, C 27,51 %, N 10,70 %, O 16,29 %, Fe 33,25 %, Cl 8,91 %

(gemessen): H 3,17 %, C 27,34 %, N 10,86 %

Pulver 2 θ : 7,420°; 8,057°; 14,687°; 17,608°; 19,069°; 21,729°; 22,403°; 42,855°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 2931 (m), 2825 (m), 1619 (m), 1575 (m), 1494 (w), 1444 (m), 1388 (w), 1275 (m), 1219 (s), 1162 (w), 1065 (s), 988 (m), 925 (w), 788 (m), 750 (s), 712 (w), 638 (m), 600 (s), 569 (m), 500 (m), 444 (w), 419 (w)

9.1.3 Fe₉-Cluster

1H-Benzotriazol (50 mg) wird in 10 ml Methanol gelöst und es werden zwei Tropfen Triethylamin (mind. 8 Jahre alt und gelblich) aus einer Pasteurpipette zugegeben. Eisen(II)chlorid tetrahydrat (125 mg) wird zugegeben und für 10 Minuten gerührt und wieder Eisen(II)elblichchlorid tetrahydrat (25 mg) zugegeben. Wenn ein Rückstand in der Lösung enthalten ist, wird dieser filtriert und die so erhaltene Lösung wird zum Kristallisieren weggestellt.

[Fe₄Fe₅(μ₃-O)₂Btz₁₀Cl₆(MeOH)₁₀(OH₂)₂]Cl₂: (3) und (4)

Elementaranalyse Fe₉C₈₂H₁₃₂O₂₆N₃₀Cl₈

(theoretisch): H 4,86 %, C 35,96 %, N 15,35 %, O 15,19 %, Fe 18,39 %, Cl 10,22 %

(gemessen): H 4,98 %, C 35,73 %, N 15,43 %

Pulver 2θ: 8,259; 8,740°; 9,317°; 9,817°; 14,437°; 21,727°; 29,602°; 42,847°

9.1.4 [Ln₁₂Btz₈(μ₃-OH)₁₆]-Cluster

Die Ln₁₂-Koordinationscluster werden alle auf die gleiche Weise synthetisiert.

1H-Benzotriazol (150 mg) wird in 10 ml Methanol gelöst und mit drei Tropfen Triethylamin versetzt. Das Lanthanoid(III)nitrat hexahydrat (300 mg) oder Lanthanid(III)chlorid hexahydrat (300 mg) wird in 5 ml Methanol gelöst und dann der Ligandlösung zugegeben und für eine Stunde refluxiert. Nach dem Refluxieren wird die Lösung filtriert und zum Kristallisieren hin gestellt.

[Dy₁₂Btz₈(μ₃-OH)₁₆(μ₄-OH)(H₂O)₂₀(MeOH)₄]Cl₁₁·8MeOH·10,6H₂O (5):

Ausbeute: 47% bezogen auf Dysprosium(III)chlorid hexahydrat

Elementaranalyse Dy₁₂C₆₀H₁₅₇O₅₅N₂₄Cl₁₁

(theoretisch): H 3,52 %, C 16,02 %, N 7,47 %, O 20,98 %, Cl 8,67 %; Dy 43,34 %

(gemessen): H 3,29 %, C 15,81 %, N 7,51 %

(Et₃NH)₆[Y(NO₃)₂(MeOH)₂(H₂O)₂][Y₁₂(μ₄-OH)_{0,28}(μ₃-OH)₁₆Btz₈(NO₃)₁₆](NO₃)₃ (6):

Ausbeute: 68% bezogen auf Yttrium(III)nitrat hexahydrat

Elementaranalyse Y₁₃C₈₆H₁₅₆O₈₃N₅₁

(theoretisch): H 3,58 %, C 23,54 %, N 16,28 %, O 30,26 %, Y 26,34 %

(gemessen): H 3,72 %, C 23,42 %, N 16,36 %

Pulver 2 θ : 6,859°; 7,522°; 7,752°; 8,818°; 12,332°; 12,994°; 13,570°; 14,694°;
21,750°

(Et₃NH)₅(H₃O)[Dy(NO₃)₂(MeOH)₃(OH₂)₂][Dy₁₂Btz₈(μ ₄-OH)(μ ₃-OH)₁₆(NO₃)₁₆](NO₃)₂: **(7)**

Ausbeute: 63% bezogen auf Dysprosium(III)nitrat hexahydrat

Elementaranalyse Dy₁₃C₁₀₂H₂₃₂O₁₀₄N₄₉

(theoretisch): H 3,95 %, C 20,69 %, N 11,59 %, O 28,09 %, Dy 35,67 %

(gemessen): H 4,16 %, C 20,23 %, N 11,69 %

Pulver 2 θ : 5,589°; 6,619°; 7,600°; 11,524°; 15,547°; 20,403°

(HNEt₃)[Dy₁₂Btz₈(μ ₃-OH)₁₆(Piv)₄(NO₃)₁₀(H₂O)₂(MeOH)₂·H₂O·13MeOH: **(8)**

Ausbeute: 46% bezogen auf Dysprosium(III)pivalat

Elementaranalyse Dy₁₂C₉₅H₁₈₂O₇₂N₃₆

(theoretisch): H 3,72 %, C 23,14 %, N 10,23 %, O 23,36 %, Dy 39,55 %

(gemessen): H 3,93 %, C 22,94 %, N 10,46 %

(HNEt₃)₂[Dy₁₂Btz₈(μ ₃-OH)₁₆(NO₃)₁₄(Piv)₄(H₂O)₂(MeOH)₂·5H₂O·15MeOH: **(9)**

Ausbeute: 53% bezogen auf Dysprosium(III)pivalat

Elementaranalyse Dy₁₂C₉₇H₁₉₈O₇₈N₃₆

(theoretisch): H 3,94 %, C 22,99 %, N 9,95 %, O 24,63 %, Dy 38,49 %

(gemessen): H 3,75 %, C 23,18 %, N 10,13 %

[Dy₂₆(μ ₅-CO₃)₉(μ ₃-OH)₂₆Btz₂Piv₇(NO₃)]: **(10)**

Ausbeute: 78% bezogen auf **(8)**

Elementaranalyse Dy₂₆C₁₂H₁₂₀O₁₅₆N₅

Pulver 2 θ : 5,048°; 5,863°; 6,360°; 6,738°; 7,792°; 9,025°; 10,158°; 10,774°; 10,973°;
13,478°

(Et₃NH)₈(NO₃)₅[Ho₁₂Btz₈(μ ₃-OH)₁₆(NO₃)₁₆][Ho₁₂Btz₈(μ ₄-OH)(μ ₃-
OH)₁₆(NO₃)₁₀(H₂O)₁₁]:5HBtz·7H₂O·9MeOH: **(11)**

Ausbeute: 64% bezogen auf Holmium(III)nitrat hexahydrat

Elementaranalyse Ho₂₄C₁₈₃H₃₂₂O₁₅₃N₁₀₂

(theoretisch): H 3,13 %, C 21,22 %, N 13,79 %, O 23,63 %, Ho 38,21 %

(gemessen): H 3,25 %, C 20,98 %, N 13,91 %

Pulver 2 θ : 5,648°; 6,497°; 7,546°; 11,642°; 15,388°; 15,687°; 20,682°

[Dy₁₂Tz₈(μ_4 -OH)_{0,14}(μ_3 -OH)₁₆(NO₃)₁₀(H₂O)_{14,2}](NO₃)_{2,86}·14H₂O: **(12)**

Ausbeute: 38% bezogen auf Dysprosium(III)nitrat hexahydrat

Elementaranalyse Dy₁₂C₁₆H₈₉O₈₀N₃₆

(theoretisch): H 2,23 %, C 4,78 %, N 12,56 %, O 31,87 %, Dy 48,55 %

(gemessen): H 2,31 %, C 5,06 %, N 12,65 %

(HNEt₃)₃[Dy₁₂Ntz₈(μ_4 -OH)(μ_3 -OH)₁₆(NO₃)₁₄(MeOH)₄]-34MeOH: **(12)**

Ausbeute: 27% bezogen auf Dysprosium(III)nitrat hexahydrat

Elementaranalyse Dy₁₂C₁₄₂H₂₉₂O₁₀₅N₄₁

(theoretisch): H 4,74 %, C 27,49 %, N 9,26 %, O 27,08 %, Dy 31,43 %

(gemessen): H 4,36 %, C 27,34 %, N 9,34 %

Pulver 2 θ : 10,537°; 13,995°; 15,750°; 17,247°; 21,222°; 42,439°

9.1.5 [Ln₂R₄(NO₃)₂(MeOH)₂]-Komplexe

Die Komplexe der Kategorie [Ln₂R₄(NO₃)₂(MeOH)₂] können auf zwei Wegen synthetisiert werden. Zum einem im Kolben und Refluxieren, zum anderen in der Teflonbombe als Solvothermalsynthese. Wichtig ist, dass ein großer Überschuss an Lanthanid(III)salzen vorliegt.

[Ln₂R₄(NO₃)₂(MeOH)₂]-Komplex

In einer Teflonbombe wird 9,10-Phenanthrendion (100 mg) und das Lanthanoid(III)nitrat hexahydrat (mit Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb und Lu) (350 mg) in 10 ml Methanol gelöst und für zwei Wochen bei 90°C im Ofen gekocht. Sollten nach den zwei Wochen keine Kristalle gebildet sein, kann die Bombe zurück in den Ofen oder in einem geschlossenem Schnappdeckelglas in die Sonne stellen.

[Y₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] **(14)**: Ausbeute 23% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Y₂C₅₀H₄₈O₂₂N₂

(theoretisch): H 4,23 %, C 52,55 %, N 2,45 %, O 25,20 %, Y 15,56 %

(gemessen): H 3,41 %, C 52,56 %, N 2,20 %

Pulver 2 θ : 9,917°; 12,889°; 14,301°; 14,691°; 17,078°; 17,906°; 19,952°; 22,290°; 26,090°; 35,589°; 43,236°

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1678 (w), 1603 (w), 1599 (m), 1522 (s), 1481 (s), 1475 (s), 1439 (m), 1371 (m), 1356 (s), 1308 (s), 1273 (s), 1225 (m), 1161 (w), 1124 (m), 1107 (m), 1076 (m), 1041 (m), 1015 (w), 936 (m), 868 (w), 811 (w), 789 (m), 772 (m), 759 (m), 722 (m), 687 (m), 667 (w), 634 (w), 579 (m), 553 (w), 507 (m), 444 (m), 420 (m)

[Sm₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**15**): Ausbeute 26% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Sm₂C₅₈H₄₄O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,27 %, C 51,31 %, N 2,06 %, O 21,21 %, Sm 22,14 %

(gemessen): H 3,37 %, C 50,79 %, N 2,13 %

Pulver 2 θ : 9

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1675 (m), 1620 (w), 1595 (m), 1565 (s), 1520 (s), 1480 (s), 1458 (s), 1438 (m), 1352 (s), 1308 (s), 1272 (s), 1225 (s), 1162 (w), 1125 (m), 1105 (m), 1075 (m), 1040 (m), 1025 (w), 938 (m), 868 (w), 812 (w), 790 (m), 758 (s), 720 (s), 685 (s), 670 (m), 630 (w), 578 (m), 552 (w), 532 (w), 502 (s), 440 (m)

[Eu₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**16**): Ausbeute 13% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Eu₂C₆₀H₄₈O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,48 %, C 51,88 %, N 2,02 %, O 20,73 %, Eu 21,88 %

(gemessen): H 3,73 %, C 51,98 %, N 2,06 %

Pulver 2 θ : 9

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1675 (m), 1620 (w), 1595 (s), 1565 (s), 1523 (s), 1480 (s), 1458 (s), 1438 (m), 1352 (s), 1308 (s), 1270 (s), 1162 (w), 1125 (m), 1105 (m), 1075 (m), 1042 (m), 1025 (w), 940 (s), 868 (w), 812 (w), 790 (m), 760 (s), 720 (s), 685 (s), 670 (m), 630 (w), 552 (w), 532 (w), 502 (s)

[Gd₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**17**): Ausbeute 12% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Gd₂C₆₀H₄₈O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,46 %, C 51,49 %, N 2,00 %, O 20,58 %, Tb 22,47 %

(gemessen): H 3,24 %, C 50,88 %, N 2,15 %

Pulver 2 θ : 10,050°; 10,359°, 14,732°, 19,930°, 21,731°, 43,035°

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1701 (m), 1677 (s), 1652 (s), 1595 (m), 1560 (m), 1542 (m), 1523 (w), 1508 (w), 1503 (w), 1482 (m), 1458 (s), 1389 (s), 1357 (m), 1305 (w), 1285 (w), 1272 (m), 1228 (m), 1127 (w), 1102 (w), 1072 (w), 1052 (w), 1041 (w), 925 (w), 878 (w), 828 (w), 772 (m), 718 (m), 690 (w), 664 (w)

[Tb₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**18**): Ausbeute 27% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Tb₂C₆₀H₄₈O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,45 %, C 51,37 %, N 1,99 %, O 20,52 %, Tb 22,66 %

(gemessen): H 3,58 %, C 50,93 %, N 1,89 %

Pulver 2 θ : 10,094°; 10,334°; 14,696°; 16,278°; 18,003°; 21,694°; 27,590°; 31,569°; 42,833°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1702 (w), 1678 (m), 1652 (m), 1595 (m), 1560 (m), 1542 (m), 1522 (w), 1508 (w), 1500 (w), 1480 (w), 1458 (s), 1388 (s), 1355 (w), 1305 (w), 1285 (w), 1270 (w), 1228 (m), 1125 (w), 1102 (w), 1072 (w), 1052 (w), 1040 (w), 925 (w), 878 (w), 828 (w), 772 (m), 718 (m), 688 (w), 668 (m), 578 (w)

[Dy₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**19**): Ausbeute 38% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Dy₂C₆₀H₄₈O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,43 %, C 51,11 %, N 1,99 %, O 20,42 %, Dy 23,05 %

(gemessen): H 2,77 %, C 48,76 %, N 2,10 %

Pulver 2 θ : 9,742°; 10,342°; 12,439°; 14,687°; 15,855°; 17,122°; 20,084°; 21,691°; 24,051°; 24,800°; 26,111°; 26,486°; 27,984°; 29,932°; 35,663°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1678 (m), 1598 (m), 1565 (m), 1525 (s), 1480 (s), 1458 (s), 1355 (s), 1310 (s), 1275 (s), 1225 (m), 1162 (w), 1122 (w), 1105 (w), 1078 (w), 1040 (w), 1025 (w), 940 (w), 810 (w), 788 (w), 760 (m), 722 (m), 685 (m), 665 (w), 580 (m), 505 (m)

[Ho₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**20**): Ausbeute 34% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Ho₂C₆₀H₄₈O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,42 %, C 51,11 %, N 1,99 %, O 20,42 %, Ho 23,31 %

(gemessen): H 3,02 %, C 48,95 %, N 1,96 %

Pulver 2 θ : 9,743°; 10,340°; 12,441°; 14,688°; 15,855°; 17,122°; 20,086°; 21,690°; 24,048°; 24,802°; 26,113°; 26,484°; 27,985°; 29,933°; 35,663°

[Er₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**21**): Ausbeute 22% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Er₂C₆₀H₄₈O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,41 %, C 50,77 %, N 1,97 %, O 20,29 %, Er 23,57 %

(gemessen): H 2,88 %, C 46,79 %, N 1,84 %

Pulver 2 θ : 9,705°; 10,342°; 12,402°; 14,649°; 15,885°; 17,122°; 21,654°; 24,014°; 25,999°; 26,486°; 31,243°; 35,738°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1678 (m), 1598 (s), 1568 (s), 1525 (s), 1482 (s), 1458 (s), 1360 (s), 1312 (s), 1272 (s), 1225 (s), 1162 (w), 1125 (m), 1108 (m), 1078 (m), 1040 (m), 1030 (m), 1015 (m), 940 (s), 870 (m), 812 (m), 790 (m), 760 (s), 720 (s), 685 (s), 670 (w), 632 (m), 582 (s), 552 (w), 505 (s), 442 (m)

[Sm₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**22**): Ausbeute 13% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Yb₂C₆₀H₄₈O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,38 %, C 50,36 %, N 1,96 %, O 20,12 %, Er 24,18 %

(gemessen): H 2,66 %, C 49,08 %, N 1,74 %

Pulver 2 θ : 9,742°; 10,342°; 12,439°; 14,649°; 15,885°; 17,084°; 20,081°; 21,654°; 24,014°; 26,074°; 26,486°; 35,701°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1680 (m), 1650 (w), 1595 (m), 1562 (m), 1542 (m), 1525 (w), 1508 (w), 1458 (m), 1385 (s), 1305 (m), 1285 (m), 1270 (w), 1230 (w), 1120 (w), 1105 (8w), 1075 (w), 1050 (w), 925 (w), 878 (w), 828 (w), 768 (m), 718 (m), 690 (w), 670 (m), 580 (m), 510 (w)

[Lu₂L₄(NO₃)₂(MeOH)₂] (**23**): Ausbeute 6% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse Lu₂C₅₈H₄₄O₁₈N₂

(theoretisch): H 3,15 %, C 49,51 %, N 1,99 %, O 20,47 %, Er 24,87 %

(gemessen): H 2,89 %, C 48,39 %, N 1,68 %

Pulver 2 θ : 9,705°; 10,304°; 12,402°; 12,964°; 14,649°; 15,848°; 17,122°; 19,144°; 20,081°; 21,616°; 23,976°; 31,168°; 35,626°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1675 (s), 1649 (w), 1621 (w), 1592(m), 1559 (m), 1524 (m), 1507 (w), 1481 (m), 1457 (m)1428 (m), 1384 (s), 1354 (m), 1308 (m), 1282 (m), 1229 (m), 1161 (w), 1122 (w), 1104 (m), 1076 (m), 1037 (m), 1015 (w), 938 (w), 925 (m), 875 (w), 829 (w)811 (w), 761 (m), 715 (m), 684 (m), 667 (m), 577 (m), 536 (m), 507 (m)

9.1.6 [Ln₂R₄(NO₃)₂(H₂O)₂]-Isomer

In einer Teflonbombe wird 9,10-Phenanthrendion (100 mg) und das Lanthanoid(III)nitrat hexahydrat (mit Ln = Dy, Gd und Eu) (350 mg) in 10 ml Methanol gelöst und für zwei Wochen bei 120°C im Ofen gekocht. Weiter verfahren wie bei [Ln₂R₄(NO₃)₂(MeOH)₂].

[Eu₂L₄(NO₃)₂(H₂O)₂] (**24**): Ausbeute 8% bezogen auf Phenanthren-dion

Elementaranalyse Lu₂C₅₆H₃₄O₁₆N₂

(theoretisch): H 2,65 %, C 51,95 %, N 2,16 %, O 19,77 %, Er 23,47 %

(gemessen): H 2,57 %, C 51,43 %, N 2,04 %

Pulver 2 θ : 10,051°; 10,342°; 12,922°; 14,744°; 16,230°; 16,661°; 17,907°; 19,825°; 21,646°; 27,494°; 31,425°; 42,737°

[Gd₂L₄(NO₃)₂(H₂O)₂] (**25**): Ausbeute 13 % bezogen auf Phenanthren-dion

Elementaranalyse Gd₂C₅₆H₃₄O₁₆N₂

(theoretisch): H 2,63 %, C 51,53 %, N 2,15 %, O 19,61 %, Er 24,09 %

(gemessen): H 2,78 %, C 50,29 %, N 2,09 %

Pulver 2 θ : 10,046°; 10,334°; 12,251°; 14,696°; 17,955°; 21,694°; 23,659°; 25,721°; 27,015°; 42,833°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1678 (m), 1650 (m), 1615 (w), 1596 (m), 1561 (m), 1540 (m), 1521 (m), 1498 (w), 1481 (m), 1455 (m), 1439 (m), 1385 (s), 1369 (m), 1350 (m), 1310 (m), 1282 (m), 1270 (m), 1226 (m), 1162 (w), 1125 (w), 1104 (m), 1078 (w), 1041 (m), 938 (w), 923 (m), 980 (w), 827 (w), 811 (w), 771 (m), 752 (m), 715 (m), 684 (m), 668 (m), 626 (w), 579 (m), 534 (m), 504 (m), 420 (m)

[Dy₂L₄(NO₃)₂(H₂O)₂] (**26**):

Elementaranalyse Dy₂C₅₆H₃₄O₁₆N₂

(theoretisch): H 2,60 %, C 51,11 %, N 2,13 %, O 19,45 %, Er 24,69 %

(gemessen): H 2,18 %, C 50,69 %, N 2,06 %

Pulver 2 θ : 10,041°; 10,331°; 12,249°; 14,693°; 17,957°; 21,694°; 23,659°; 25,721°; 27,015°; 42,833°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1680 (m), 1650 (w), 1596 (s), 1556 (m), 1540 (m), 1523 (m), 1498 (w), 1479 (w), 1453 (m), 1406 (m), 1385 (m), 1315 (w), 1284 (m), 1230 (m), 1162 (w), 1123 (w), 1102 (w), 1080 (w), 1052 (w), 940 (w), 923 (w), 877 (w), 825 (w), 764 (m), 715 (m), 687 (w), 668 (m), 626 (w), 577 (w), 534 (w), 457 (w), 420 (m)

9.1.7 [Ln₂R₆(MeOH)₂]-Komplexe

In einer Teflonbombe wird 9,10-Phenanthren-dion (100 mg) und das Lanthano-id(III)nitrat hexahydrat (mit Ln = Nd und Ce) (350 mg) in 10 ml Methanol gelöst und

für zwei Wochen bei 90°C im Ofen gekocht. Weiter verfahren wie bei $[\text{Ln}_2\text{R}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$.

In einer Teflonbombe wird 9,10-Phenanthrendion (100 mg) und das mit Dysprosi-um(III)chlorid hexahydrat (350 mg) in 10 ml Methanol gelöst und für zwei Wochen bei 90°C im Ofen gekocht. Weitere Verfahren wie bei $[\text{Ln}_2\text{R}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$.

$[\text{Ce}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**28**): Ausbeute 1% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse $\text{Ce}_2\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$

(theoretisch): H 3,42 %, C 59,18 %, O 13,59 %, Ce 23,81 %

(gemessen): H 3,68 %, C 58,74 %, N 0 %

$[\text{Nd}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**29**): Ausbeute 1% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse $\text{Nd}_2\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$

(theoretisch): H 3,40 %, C 58,77 %, O 13,49 %, Nd 24,34 %

(gemessen): H 3,71 %, C 59,38 %, N 0 %

$[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (**30**): Ausbeute 10% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse $\text{Dy}_2\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{O}_{10}$

(theoretisch): H 2,97 %, C 63,36 %, O 13,74 %, Dy 19,94 %

(gemessen): H 3,03 %, C 53,6 %, N 0 %

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm^{-1}] = 1678 (m), 1596 (m), 1582 (w), 1566 (s), 1523 (s), 1495 (s), 1479 (s), 1458 (s), 1425 (m), 1355 (s), 1312 (m), 1275 (m), 1228 (m), 1165 (w), 1123 (m), 1106 (s), 1076 (m), 1043 (m), 1017 (m), 940 (m), 865 (m), 780 (m), 757 (s), 722 (s), 684 (m), 670 (w), 633 (w), 579 (m), 551 (w), 532 (w), 504 (s), 443 (m), 417 (w).

9.1.8 $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (**31**)

In einer Teflonbombe wird 9,10-Phenanthrendion (100 mg) und das mit Erbi-um(III)chlorid hexahydrat (350 mg) in 10 ml Methanol gelöst und für zwei Wochen bei 90°C im Ofen gekocht. Weiter verfahren wie bei $[\text{Ln}_2\text{R}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]$.

Ausbeute: 6% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse $\text{Er}_2\text{C}_{58}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{Cl}_2$

(theoretisch): H 3,09 %, C 53,49 %, O 12,12,28 %, Cl 5,44%, Er 25,69 %

(gemessen): H 3,01 %, C 53,6 %, N 0 %

Pulver 2 θ : 8,694°; 10,454°; 12,364°; 14,649°; 16,560°; 17,833°; 19,032°; 21,729°; 24,164°; 24,725°; 26,523°; 32,292°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] = 1678 (m), 1652 (w), 1595 (m), 1560 (s), 1542 (m), 1525 (s), 1500 (m), 1480 (m), 1458 (s), 1385 (w), 1355 (s), 1310 (m), 1278 (s), 1228 (s), 1162 (w), 1122 (m), 1108 (m), 1078 (m), 1042 (m), 1015 (m), 940 (w), 928 (m), 875 (w), 825 (w), 790 (w), 758 (s), 718 (s), 688 (m), 668 (m), 628 (w), 612 (w), 580 (m), 532 (m), 502 (m), 458 (w)

9.1.9 9,10-Phenanthro-1,4-Dioxin (32)

In einer Teflonbombe werden 9,10-Phenanthrendion (0,102 g), Pyrene (0,105 g) und Yttrium(III)chlorid hexahydrat (0,233 g) in einer Mischung aus 4 ml Toluol und 11 ml Methanol gelöst und für drei Wochen bei 90°C im Ofen gelagert. Abkühlen lassen und Filtrieren der grünen und wenigen gelben Kristalle.

Ausbeute: 15% bezogen auf Phenanthrendion

Elementaranalyse

(theoretisch): H 4,19 %, C 87,47 %, O 8,33 %

(gemessen): H 3,94 %, C 87,06 %, N 0 %

Pulver 2 θ (32): 10,192°; 11,840°; 12,252°; 19,744°; 22,927°; 23,339°; 23,789°; 24,126°; 27,834°; 28,696°; 33,790°

IR (KBr): $\bar{\nu}$ [cm⁻¹] (32) = 3069 (w), 2925 (w), 2850 (w), 1625 (s), 1600 (m), 1531 (w), 1506 (m), 1456 (m), 1425 (m), 1344 (s), 1275 (m), 1238 (m), 1175 (w), 1156 (w), 1112 (w), 1069 (m), 1038 (m), 975 (w), 950 (w), 856 (w), 756 (s), 712 (s), 681 (m), 612 (w), 544 (m), 475 (w), 444 (w), 412 (w)

9.2 Charakterisierungen

Die in dieser Dissertation vorgestellten Verbindungen wurden an Geräten des Arbeitskreises Powell oder des Instituts für Anorganische Chemie untersucht.

9.2.1 Röntgenkristallographie

Die Kristalle wurden in Perfluoretheröl am Goniometerkopf angebracht. Große Kristalle können mit der Molybdän-Strahlenquelle IPDS I und IPDS II von Stoe und Smart Apex von Brucker untersucht werden. Sehr kleine Kristalle wurden am ANKA, Synchrotronstrahlenquelle des KIT mit $\lambda = 0,8 \text{ \AA}$, gemessen. Mittelgroße Kristalle wurden an einer Supernova von Agilent Technologies gemessen. Dieses Gerät verfügt über eine Kupfer- ($\text{Cu-K}\alpha$) und eine Molybdän- ($\text{Mo-K}\alpha$)-Strahlungsquelle. Die Elementarzelle wurde aus Aufnahmen von verschiedenen Winkeln berechnet. Die vollständige Messung wird anhand der Orientierungsmatrix und Gitterkonstanten optimiert und durchgeführt. Die Daten werden ausgelesen und integriert. Bei der darauffolgenden Datenreduktion wird die Reflexintensitäten durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrektur umgerechnet. Die Strukturbestimmung und Verfeinerung erfolgt mittels Programm ShelXTL^[102]. Die dargestellten Molekülstrukturen wurden mit Diamond 3^[103] und 4^[104] erstellt.

9.2.2 Pulverdiffraktometrie

Pulverdiffraktogramme wurden an einem Stoe Stadi P Pulverdiffraktometer mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) erstellt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Auswertung der Diffraktogramme wurde mit dem Programm WinXPow^[105] durchgeführt.

9.2.3 SQUID-Messungen

Magnetische Messungen wurden mit Polykristalline Proben durchgeführt. Das verwendete Gerät ist ein SQUID-Magnetometer MPMS-XL von Quantum Design. Der Temperaturmessbereich liegt zwischen 1,8 K bis 400 K. Das DC-Feld kann variieren von -7T und +7T. Die erhaltenen magnetischen Daten werden um den diamagnetischen Beitrag des Probenhalters korrigiert. AC-Suszeptibilitätsmessungen sind im Frequenzbereich von 1 Hz bis 1500 Hz und einem oszillierenden Feld von bis zu $3,5 \cdot 10^4 \text{ T}$ möglich.

9.2.4 FT-IR-Spektroskopie

Die Untersuchungen wurden mit einem FT-IR-Spektrometer „Perkin Elmer Spectrum GX“ durchgeführt. Zur Vorbereitung der Proben wurden KBr-Presslinge durch Mischen, Mörsern und mit Druck von bis zu 10^5 N hergestellt.

Probe in KBr-Pressling, Mischen und Mörsern mit Druck von 10^5 N

Bereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} ; Auflösung $1,5\text{ cm}^{-1}$

Zuordnung der IR-Banden: stark (s), mittelstark (m) und schwach (w)

9.2.5 UV/Vis-Spektroskopie

Agilent Technologies

9.2.6 Elementaranalyse

Zur Bestimmung der Anteile von Kohlenstoff, Wasserstoff einer Verbindung wird am KIT im Institut für Anorganische Chemie ein „Vario EL“-Gerät von Perkin Elmer genutzt.

9.2.7 Massenspektroskopie

Eine Maschine der Firma Ionspec mit dem Namen „Ultima“ FTICR Spektrometer.

9.2.8 NMR-Spektroskopie

Benötigte NMR-Daten wurde mit Hilfe von einem „AMX 300“, „AV 400“ oder „AV 600“ der Firma Bruker erhoben. Für die die zu untersuchenden Lösungen wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet und als Referenz wurde Tetramethylsilan ($\delta = 0\text{ppm}$) eingesetzt.

10 Anhang

10.1 Kristallstrukturdaten

Verbindung	(1)	(2)
Summenformel	C100H80Cl4Fe18N18O16	C54H78Cl6Fe14N18O24
Molare Masse [g/mol]	2936,92	2357,94
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin
Raumgruppe	Pnma	P21/c
a [Å]	33,0675(7)	19,8740(4)
b [Å]	20,0246(4)	24,6250(4)
c [Å]	17,4752(4)	16,8567(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	93,436(2)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	11571,4(4)	8234,8(3)
Z	4	2
Diffraktometer	Supernova Cu	Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	5880,0	4744,0
Dichte [g/cm ³]	1,686	1,902
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18,873	21,604
Messtemperatur [K]	293	150
Gemessene Reflexe	33857	35972
Unabhängige Reflexe	11422	15814
R int	0,0581	0,0421
Verf. Parameter/Einschränkungen	609/10	1063/0
Min./Max. Restelektronendichte	2,31/-0,94	0,76/-0,81
wR2 (all data)	0,3234	0,1552
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,1095	0,0589
Goof (F ²)	1,851	1,025

Verbindung	(3)	(4)
Summenformel	C ₈₂ H ₁₃₂ Cl ₈ Fe ₉ N ₃₀ O ₂₆	C ₈₂ H ₁₃₄ Cl ₈ Fe ₉ N ₃₀ O ₂₇
Molare Masse [g/mol]	2740,42	2758,43
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
a [Å]	14,196(2)	14,1761(3)
b [Å]	15,317(3)	15,2542(4)
c [Å]	16,400(3)	16,3306(3)
α [°]	96,796(2)	96,789(2)
β [°]	104,813(2)	104,820(2)
γ [°]	114,445(1)	114,221(2)
Volumen [Å ³]	3034,9(9)	3012,02(13)
Z	1	1
Diffraktometer		Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	1412,0	1422,0
Dichte [g/cm ³]	1,499	1,521
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,753	10,716
Messtemperatur [K]	150	180
Gemessene Reflexe	40162	49936
Unabhängige Reflexe	12285	11666
R int	0,0729	0,0445
Verf. Parameter/Einschränkungen	673/15	734/60
Min./Max. Restelektronendichte	1,94/-1,33	1,60/-1,18
wR2 (all data)	0,1561	0,1358
R1 [I>2σ(I)]	0,0571	0,0490
Goof (F ²)	1,043	1,038

Verbindung	(5)	(6)
Summenformel	C60H158Cl11Dy12N24O59,6	C77H160,56N51O84,28Y13
Molare Masse [g/mol]	4509,85	4305,42
Kristallsystem	monoklin	orthorhomisch
Raumgruppe	C2/m	Immm
a [Å]	21,154(5)	15,0651(3)
b [Å]	23,352(5)	18,0598(4)
c [Å]	14,309(3)	30,2457(6)
α [°]	90	90
β [°]	95,197(18)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	7040(3)	8229,0(3)
Z	2	2
Diffraktometer		Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	4284	4322
Dichte [g/cm ³]	2,128	1,738
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	6,576	6,79
Messtemperatur [K]	150	180
Gemessene Reflexe	25351	39152
Unabhängige Reflexe	6675	4395
R int	0,0772	0,0338
Verf. Parameter/Einschränkungen	402/0	314/34
Min./Max. Restelektronendichte	1,08/-2,35	1,17/-1,97
wR2 (all data)	0,1298	0,1383
R1 [I>2 σ (I)]	0,0496	0,0485
Goof (F ²)	1,032	1,074

Verbindung	(7)	(8)
Summenformel	C ₁₂₈ H ₂₆₄ Dy ₂₄ N ₃₂ O ₄₀	C ₉₅ H ₁₈₂ Dy ₁₂ N ₃₆ O ₇₂
Molare Masse [g/mol]	6791,7	4930,75
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	Immm	P-1
a [Å]	15,325(3)	15,8717(17)
b [Å]	18,410(3)	16,6324(18)
c [Å]	31,211(5)	18,475(3)
α [°]	90	64,251(9)
β [°]	90	71,685(10)
γ [°]	90	70,066(8)
Volumen [Å ³]	8806(3)	4049,3(9)
Z	2	1
Diffraktometer		
Kristallgröße [mm]		
F [000]	6320	2372
Dichte [g/cm ³]	2,561	2,022
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	13,999	5,558
Messtemperatur [K]	150	150
Gemessene Reflexe	18735	18781
Unabhängige Reflexe	4691	13080
R int	0,0365	0,0444
Verf. Parameter/Einschränkungen	248/7	916/18
Min./Max. Restelektronendichte	2,44/-1,75	1,51/-2,86
wR2 (all data)	0,1461	0,1572
R1 [>2σ(I)]	0,0492	0,0627
Goof (F ²)	0,962	0,972

Verbindung	(9)	(10)
Summenformel	C ₉₇ H ₁₉₈ Dy ₁₂ N ₃₆ O ₇₈	C ₁₂ H ₁₂₀ Dy ₅₀ N ₅₀ O ₁₅₆
Molare Masse [g/mol]	5066,9	10956,12
Kristallsystem	Triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P21/n
a [Å]	15,9829(4)	29,272(3)
b [Å]	16,5684(4)	31,674(4)
c [Å]	18,6300(6)	30,556(4)
α [°]	116,267(3)	90
β [°]	91,637(2)	90,028(2)
γ [°]	109,843(2)	90
Volumen [Å ³]	4066,8(2)	28331(6)
Z	1	4
Diffraktometer	Supernova Mo	Anka (0,79963)
Kristallgröße [mm]		
F [000]	2448	19100
Dichte [g/cm ³]	2,069	2,569
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,54	18,097
Messtemperatur [K]	180,000	293
Gemessene Reflexe	46987	225754
Unabhängige Reflexe	18330	55762
R int	0,0436	0,0712
Verf. Parameter/Einschränkungen	881/5	2268/69
Min./Max. Restelektronendichte	3,88/-1,59	3,06/-1,90
wR2 (all data)	0,1072	0,1709
R1 [>2σ(I)]	0,0414	0,0546
Goof (F ²)	1,017	0,94

Verbindung	(11)	(12)
Summenformel	C183H322Ho24N102O153	C16H88,54Dy12N35,86O79,92
Molare Masse [g/mol]	5178,86	4012,36
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	C2/c
a [Å]	18,1207(8)	27,0920(12)
b [Å]	18,8040(9)	15,8542(7)
c [Å]	28,3705(13)	22,4117(11)
α [°]	79,715(4)	90
β [°]	73,697(4)	99,491(4)
γ [°]	61,703(3)	90
Volumen [Å ³]	8157,7(7)	9494,5(8)
Z	1	4
Diffraktometer		
Kristallgröße [mm]		
F [000]	4966	7467
Dichte [g/cm ³]	2,108	2,807
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,851	9,451
Messtemperatur [K]	150	120,000
Gemessene Reflexe	103494	46785
Unabhängige Reflexe	32099	9660
R int	0,0415	0,0571
Verf. Parameter/Einschränkungen	1756/137	652/68
Min./Max. Restelektronendichte	1,52/-2,75	1,52/-3,06
wR2 (all data)	0,1433	0,1225
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0553	0,0453
Goof (F ²)	0,994	1,055

Verbindung	(13)	(14)
Summenformel	C142H292Dy12N41O105	C30H24NO9Y
Molare Masse [g/mol]	6204,15	631,41
Kristallsystem	monoklin	Orthorombisch
Raumgruppe	C2/m	Pbca
a [Å]	23,752(2)	18,3209(5)
b [Å]	26,293(3)	15,0280(6)
c [Å]	18,3206(19)	(18,8653(5))
α [°]	90	90
β [°]	107,615(2)	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	10906,8(18)	5194,1
Z	2	8
Diffraktometer		Supernova Mo
Kristallgröße [mm]		
F [000]	6126	2576,0
Dichte [g/cm ³]	1,889	1,615
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,159	2,306
Messtemperatur [K]	100	293
Gemessene Reflexe	50324	26476
Unabhängige Reflexe	10598	6217
R int	0,0637	0,0538
Verf. Parameter/Einschränkungen	502/0	376/3
Min./Max. Restelektronendichte	5,97/-1,95	0,51/-0,87
wR2 (all data)	0,1839	0,117
R1 [>2 σ (I)]	0,0574	0,0481
Goof (F ²)	1,21	1,087

Verbindung	(15)	(16)
Summenformel	$C_{58}H_{44}N_2O_{18}Sm_2$	$C_{60}H_{48}Eu_2N_2O_{18}$
Molare Masse [g/mol]	1357,65	1388,92
Kristallsystem	orthorombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	P bca	P bca
a [Å]	14,9649(7)	15,3413(10)
b [Å]	18,1809(8)	18,4322(11)
c [Å]	18,4162(8)	18,6058(8)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	5010,6(4)	5261,2(5)
Z	4	4
Diffraktometer	Supernova Cu	Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	2696,0	2768,0
Dichte [g/cm ³]	1,800	1,753
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	18,126	17,581
Messtemperatur [K]	180	180
Gemessene Reflexe	23597	22834
Unabhängige Reflexe	4854	5067
R int	0,0766	0,0728
Verf. Parameter/Einschränkungen	365/0	373/2
Min./Max. Restelektronendichte	1,68/-0,95	0,76/-1,24
wR2 (all data)	0,1486	0,1478
R1 [>2 σ (I)]	0,0592	0,0549
Goof (F ²)	1,058	1,026

Verbindung	(17)	(18)
Summenformel	C ₆₀ H _{49,4} Gd ₂ N ₂ O _{18,7}	C ₅₉ H ₄₆ N ₂ O ₁₈ Tb ₂
Molare Masse [g/mol]	1412,11	1388,82
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	P bca
a [Å]	15,5896(9)	18,5158(6)
b [Å]	18,2871(7)	115,1710(6)
c [Å]	18,6536(7)	18,7742(6)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	5317,9(4)	5273,7(3)
Z	4	4/0
Diffraktometer	Supernova Mo	Supernova Mo
Kristallgröße [mm]		
F [000]	2804,0	2784,0
Dichte [g/cm ³]	1,764	1,767
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,555	2,741
Messtemperatur [K]	180	180
Gemessene Reflexe	30094	34301
Unabhängige Reflexe	5804	5784
R int	0,0511	0,0414
Verf. Parameter/Einschränkungen	375/7	378/2
Min./Max. Restelektronendichte	1,66/-1,33	2,13/-0,88
wR2 (all data)	0,0979	0,0831
R1 [>2σ(I)]	0,0463	0,0371
Goof (F ²)	1,106	1,136

Verbindung	(19)	(20)
Summenformel	C60H48Dy2N2O18	C60H48Ho2N2O18
Molare Masse [g/mol]	1410,00	1414,86
Kristallsystem	orthorombic	orthorombic
Raumgruppe	P bca	P bca
a [Å]	18,4010(14)	18,3736(3)
b [Å]	15,1093(12)	15,1171(2)
c [Å]	18,7977(14)	18,7888(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	5226,3(7)	5218,69(14)
Z	4/0	4/0
Diffraktometer	Synchrotron	Supernova Mo
Kristallgröße [mm]		
F [000]	2792,0	2800,0
Dichte [g/cm ³]	1,792	1,801
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,031	3,092
Messtemperatur [K]	150	180
Gemessene Reflexe	32592	29947
Unabhängige Reflexe	5983	6318
R int	0,0305	0,0294
Verf. Parameter/Einschränkungen	378/2	377/0
Min./Max. Restelektronendichte	1,07/-0,99	0,96/-0,67
wR2 (all data)	0,0639	0,0562
R1 [I>2 σ (I)]	0,0243	0,0250
Goof (F ²)	1,044	1,083

Verbindung	(21)	(22)
Summenformel	C ₆₀ H _{50,6} Er ₂ N ₂ O _{19,3}	C ₅₈ H ₄₄ N ₂ O ₁₈ Yb ₂
Molare Masse [g/mol]	1442,94	1403,03
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca	Pbca
a [Å]	15,7902(4)	18,1646(3)
b [Å]	18,2471(5)	14,8950(3)
c [Å]	18,5770(4)	18,3008(3)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	5352,5(2)	4951,50(15)
Z	4	4
Diffraktometer	Supernova Mo	Supernova Mo
Kristallgröße [mm]		
F [000]	2860,0	2760
Dichte [g/cm ³]	1,791	1,882
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	3,198	3,839
Messtemperatur [K]	180	180
Gemessene Reflexe	29410	28503
Unabhängige Reflexe	5866	6030
R int	0,0337	0,0277
Verf. Parameter/Einschränkungen	378/0	370/0
Min./Max. Restelektronendichte	+2,80/-1,69	1,66/-0,58
wR2 (all data)	0,0905	0,0624
R1 [>2σ(I)]	0,0402	0,0268
GoF (F ²)		

Verbindung	(23)	(24)
Summenformel	C _{57,3} H ₄₂ Lu ₂ N ₂ O _{17,7}	C ₆₀ H ₄₈ N ₂ O ₁₈ Eu ₂
Molare Masse [g/mol]	1391,67	1388,92
Kristallsystem	orthorombic	orthorombisch
Raumgruppe	P bca	P bca
a [Å]	18,0739(6)	18,3645(3)
b [Å]	14,8576(5)	17,1555(3)
c [Å]	18,3150(5)	14,3466(2)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	4918,2(3)	4519,93(10)
Z	4/0,5	4
Diffraktometer	Supernova Mo	Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	2734,0	2076,0
Dichte [g/cm ³]	1,879	1,906
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	4,075	20,378
Messtemperatur [K]	150	180
Gemessene Reflexe	27748	21596
Unabhängige Reflexe	5563	4343
R int	0,0432	0,0340
Verf. Parameter/Einschränkungen	373/7	363/27
Min./Max. Restelektronendichte	1,72/-0,97	0,63/-0,68
wR2 (all data)	0,0723	0,0781
R1 [I>2σ(I)]	0,0320	0,0335
Goof (F ²)	1,089	1,041

Verbindung	(25)	(26)
Summenformel	C ₅₆ H ₃₆ Gd ₂ N ₂ O ₁₆	C ₅₆ H ₃₆ Dy ₂ N ₂ O ₁₆
Molare Masse [g/mol]	1307,37	1317,87
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorombic
Raumgruppe	Pbca	P bca
a [Å]	17,1665(7)	17,0804(4)
b [Å]	14,3692(6)	14,2954(3)
c [Å]	18,3889(10)	18,3605(4)
α [°]	90	90
β [°]	90	90
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	4536,0(4)	4483,24
Z	4	4/0
Diffraktometer	Supernova Mo	Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	2568	2584,0
Dichte [g/cm ³]	1,914	1,952
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,963	18,350
Messtemperatur [K]	180	293
Gemessene Reflexe	14994	25889
Unabhängige Reflexe	4937	4343
R int	0,0404	0,0296
Verf. Parameter/Einschränkungen	363/24	343/0
Min./Max. Restelektronendichte	2,05/-1,56	1,63/-1,16
wR2 (all data)	0,1063	0,1028
R1 [I>2σ(I)]	0,0523	0,0663
Goof (F ²)		1,195

Verbindung	(27)	(28)
Summenformel		$C_{92}H_{80}Ce_2O_{20}$
Molare Masse [g/mol]		1785,80
Kristallsystem		monoklin
Raumgruppe		C2/c
a [Å]		26,7238(10)
b [Å]		15,3985(5)
c [Å]		19,0918(7)
α [°]		90
β [°]		94,661(3)
γ [°]		90
Volumen [Å ³]		7829,0(5)
Z		4
Diffraktometer		Supernova Mo
Kristallgröße [mm]		
F [000]		3632,0
Dichte [g/cm ³]		1,515
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]		1,224
Messtemperatur [K]		180
Gemessene Reflexe		38462
Unabhängige Reflexe		8296
R int		0,0372
Verf. Parameter/Einschränkungen		484/5
Min./Max. Restelektronendichte		1,00/-0,62
wR2 (all data)		0,0918
R1 [>2 σ (I)]		0,0386
Goof (F ²)		1,074

Verbindung	(29)	(30)
Summenformel	$C_{90.5}H_{74}Nd_2O_{18.5}$	$C_{92}H_{80}Dy_2O_{20}$
Molare Masse [g/mol]	174597	1830,64
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C 2/c	C2/c
a [Å]	26,7123(11)	26,59703(15)
b [Å]	15,309(7)	15,25722(14)
c [Å]	19,0089(7)	19,08023(11)
α [°]	90	90
β [°]	94,159(4)	94,2440(5)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	7753,1(6)	7721,46(10)
Z	4/0,5	4/0,5
Diffraktometer	Supernova Mo	Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	3540,0	3628,9
Dichte [g/cm ³]	4,496	1,5746
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,398	10,869
Messtemperatur [K]	180K	293
Gemessene Reflexe	33915	65774
Unabhängige Reflexe	8759	7509
R int	0,081	0,0372
Verf. Parameter/Einschränkungen	464/1	523/3
Min./Max. Restelektronendichte	1,11/ -0,75	-0,7/1,2
wR2 (all data)	0,1251	0,0895
R1 [I>2 σ (I)]	0,0502	0,0321
Goof (F ²)	1,022	1,068

Verbindung	(31)	
Summenformel	$C_{558}H_{40}Cl_2Er_2O_{10}$	
Molare Masse [g/mol]	7307,32	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	
a [Å]	9,1547(3)	
b [Å]	16,3601(5)	
c [Å]	15,3234(5)	
α [°]	90	
β [°]	101,239(3)	
γ [°]	90	
Volumen [Å³]	2251	
Z	2/0,5	
Diffraktometer	Supernova Mo	
Kristallgröße [mm]		
F [000]	7276	
Dichte [g/cm³]	10,781	
Absorptionskoeffizient [mm⁻¹]	4,400	
Messtemperatur [K]	293K	
Gemessene Reflexe	17621	
Unabhängige Reflexe	5346	
R int	0,0320	
Verf. Parameter/Einschränkungen	330/0	
Min./Max. Restelektronendichte	0,83	
wR2 (all data)	0,0506	
R1 [>2σ(I)]	0,0244	
Goof (F²)	1,051	

Verbindung	(32)	(33)
Summenformel	C ₂₈ H ₁₆ O ₂	C ₂₈ H ₁₆ O ₂
Molare Masse [g/mol]	384,41	384,41
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P21/c	P21/n
a [Å]	9,3736(4)	12,0396(4)
b [Å]	15,1939(5)	5,2994(2)
c [Å]	6,3189(3)	14,1790(5)
α [°]	90	90
β [°]	98,788(4)	97,000(3)
γ [°]	90	90
Volumen [Å ³]	889,38(6)	897,91(6)
Z	2	2
Diffraktometer	Supernova Mo	Supernova Cu
Kristallgröße [mm]		
F [000]	400,0	400,0
Dichte [g/cm ³]	1,435	1,422
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0,089	0,698
Messtemperatur [K]	293	180
Gemessene Reflexe	18668	3027
Unabhängige Reflexe	2023	1718
R int	0,0402	0,0142
Verf. Parameter/Einschränkungen	168/0	168/0
Min./Max. Restelektronendichte	0,29/-0,35	0,25/-0,29
wR2 (all data)	0,1670	0,1442
R1 [>2σ(I)]	0,0606	0,0454
GooF (F ²)	1,154	1,033

10.2 Bindungslängen in den Molekülstrukturen

Tabelle 29: Bindungslängen von (1)

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	O1	1.930(12)	Fe4	O3	1.974(8)	Fe7	O3 ¹	1.860(8)
Fe1	O2 ¹	1.937(7)	Fe4	O7	1.973(8)	Fe7	O3	1.860(8)
Fe1	O2	1.937(7)	Fe4	O8	2.015(8)	Fe7	O4	1.890(11)
Fe1	N2	2.152(10)	Fe4	O12	2.054(9)	Fe7	Cl3	2.210(5)
Fe1	N2 ¹	2.152(10)	Fe4	O1	2.084(8)	Fe8	O5	1.810(7)
Fe1	N5	2.206(15)	Fe5	O9	1.972(8)	Fe8	N9	2.127(12)
Fe2	O8	1.962(9)	Fe5	O3	1.975(8)	Fe8	N6	2.190(11)
Fe2	O8 ¹	1.962(9)	Fe5	O5	1.977(7)	Fe8	Cl4	2.227(4)
Fe2	O1	2.085(11)	Fe5	O10	2.068(8)	Fe8	Cl5	2.256(4)
Fe2	N1 ¹	2.147(11)	Fe5	O2	2.088(8)	Fe9	O6	1.870(11)
Fe2	N1	2.147(11)	Fe5	N10	2.119(10)	Fe9	O13	2.043(8)
Fe2	Cl1	2.259(5)	Fe5	Fe6	2.942(3)	Fe9	O13 ¹	2.043(8)
Fe3	O10	1.932(8)	Fe6	O4	1.932(7)	Fe9	N8	2.158(11)
Fe3	O11	2.025(8)	Fe6	O5	1.963(7)	Fe9	N8 ¹	2.158(11)
Fe3	O2	2.091(7)	Fe6	O6	1.974(8)	Fe9	Cl6	2.301(5)
Fe3	N3	2.143(10)	Fe6	O2	2.036(7)	O1	Fe4 ¹	2.084(8)
Fe3	N4	2.158(10)	Fe6	N7	2.118(10)	O4	Fe6 ¹	1.932(7)
Fe3	Cl2	2.258(4)	Fe6	O11	2.136(8)	O6	Fe6 ¹	1.974(8)
Fe4	O9	1.971(8)	Fe6	Fe6 ¹	2.905(4)	O7	Fe4 ¹	1.973(8)

Tabelle 30: Bindungslängen von (2).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	O3	1.959(4)	Fe6	O5	2.010(5)	Fe10	N13	2.149(6)
Fe1	O1	1.965(4)	Fe6	O1	2.069(4)	Fe10	Cl5	2.263(2)
Fe1	O2	1.967(4)	Fe6	O3 ¹	2.073(4)	Fe11	O20	1.990(5)
Fe1	N8	2.161(5)	Fe7	O12	1.967(5)	Fe11	O21	2.016(5)
Fe1	N2	2.173(6)	Fe7	O10 ¹	1.975(5)	Fe11	N16	2.134(7)
Fe1	N5	2.195(6)	Fe7	O6	2.034(5)	Fe11	O15	2.151(5)
Fe2	O4	1.996(5)	Fe7	O9 ¹	2.040(6)	Fe11	N15	2.152(6)
Fe2	O5	1.997(5)	Fe7	O2	2.051(5)	Fe11	Cl6	2.242(2)
Fe2	N1	2.127(6)	Fe7	O3 ¹	2.064(4)	Fe12	O22	1.973(5)
Fe2	O1	2.140(4)	O2	Fe5 ¹	2.066(4)	Fe12	O24	1.976(5)
Fe2	N9	2.147(6)	O3	Fe7 ¹	2.064(4)	Fe12	O16	2.030(6)
Fe2	Cl1	2.2602(19)	O3	Fe6 ¹	2.073(4)	Fe12	O19 ²	2.042(6)
Fe3	O6	2.003(5)	O7	Fe5 ¹	2.113(6)	Fe12	O13	2.050(5)
Fe3	O7	2.091(5)	O8	Fe6 ¹	2.008(5)	Fe12	O14 ²	2.058(5)
Fe3	N4	2.124(6)	O9	Fe7 ¹	2.040(6)	Fe13	O23	1.968(5)
Fe3	N3	2.132(6)	O10	Fe7 ¹	1.975(5)	Fe13	O22	1.971(5)
Fe3	O2	2.132(4)	Fe8	O15	1.960(4)	Fe13	O17	2.002(5)
Fe3	Cl2	2.256(2)	Fe8	O13	1.961(5)	Fe13	O20 ²	2.012(5)
Fe4	O8	1.997(5)	Fe8	O14	1.963(4)	Fe13	O15 ²	2.055(5)
Fe4	O9	2.044(6)	Fe8	N14	2.163(6)	Fe13	O13	2.070(5)
Fe4	O3	2.127(4)	Fe8	N11	2.168(6)	Fe14	O23	1.971(5)
Fe4	N6	2.141(6)	Fe8	N17	2.174(6)	Fe14	O24 ²	1.974(5)
Fe4	N7	2.144(6)	Fe9	O17	1.984(6)	Fe14	O21 ²	2.020(6)

Fe4	Cl3	2.238(2)	Fe9	O16	2.008(6)	Fe14	O18	2.042(5)
Fe5	O11	1.969(5)	Fe9	N18	2.128(7)	Fe14	O15 ²	2.054(4)
Fe5	O10	1.971(5)	Fe9	O13	2.142(5)	Fe14	O14	2.068(5)
Fe5	O4	2.009(5)	Fe9	N10	2.144(6)	O14	Fe12 ²	2.058(5)
Fe5	O1	2.048(4)	Fe9	Cl4	2.265(2)	O15	Fe14 ²	2.053(4)
Fe5	O2 ¹	2.066(4)	Fe10	O18	2.016(6)	O15	Fe13 ²	2.055(5)
Fe5	O7 ¹	2.113(6)	Fe10	O19	2.017(6)	O19	Fe12 ²	2.042(6)
Fe6	O11	1.976(5)	Fe10	O14	2.124(5)	O20	Fe13 ²	2.012(5)
Fe6	O12	1.976(5)	Fe10	N12	2.143(6)	O21	Fe14 ²	2.020(6)
Fe6	O8 ¹	2.008(5)				O24	Fe14 ²	1.974(5)

Tabelle 31: Bindungslängen von Verbindung (3).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	N1 ¹	1.972(3)	Fe2	O1	1.994(3)	Fe4	O6	2.090(3)
Fe1	N1	1.972(3)	Fe2	N2	2.001(3)	Fe4	N12	2.107(3)
Fe1	N4	1.975(3)	Fe3	N3	2.126(3)	Fe4	N6	2.121(3)
Fe1	N4 ¹	1.975(3)	Fe3	O3	2.127(3)	Fe4	Cl1	2.3425(12)
Fe1	N7	1.990(3)	Fe3	O4	2.136(3)	Fe5	O1	1.906(3)
Fe1	N7 ¹	1.990(3)	Fe3	N13	2.156(4)	Fe5	N15	2.133(3)
Fe2	N8	1.946(3)	Fe3	N10	2.161(3)	Fe5	O7	2.135(3)
Fe2	N5	1.957(3)	Fe3	O2	2.183(3)	Fe5	N9	2.157(3)
Fe2	N11	1.981(3)	Fe4	O1	1.921(3)	Fe5	Cl2	2.3536(12)
Fe2	N14	1.982(3)	Fe4	O5	2.087(3)	Fe5	Cl3	2.3819(13)

Tabelle 32: Bindungslängen von Verbindung (4).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Fe1	N1	1.963(3)	Fe2	O1	1.987(2)	Fe4	O6	2.085(3)
Fe1	N1 ¹	1.963(3)	Fe2	N2	1.992(3)	Fe4	N12	2.097(3)
Fe1	N4 ¹	1.967(3)	Fe3	O3	2.116(3)	Fe4	N6	2.110(3)
Fe1	N4	1.967(3)	Fe3	N3	2.118(3)	Fe4	Cl1	2.3325(11)
Fe1	N7 ¹	1.979(3)	Fe3	O4	2.130(3)	Fe5	O1	1.889(2)
Fe1	N7	1.979(3)	Fe3	N13	2.142(3)	Fe5	O7	2.119(3)
Fe2	N8	1.939(3)	Fe3	N10	2.150(3)	Fe5	N15	2.120(3)
Fe2	N5	1.949(3)	Fe3	O2	2.172(3)	Fe5	N9	2.146(3)
Fe2	N14	1.969(3)	Fe4	O1	1.908(2)	Fe5	Cl2	2.3419(11)
Fe2	N11	1.971(3)	Fe4	O5	2.077(3)	Fe5	Cl3	2.3661(11)

Tabelle 33: Bindungslängen von Verbindung (6).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Y1	O3	2.355(4)	Y2	N4	2.470(5)	O2	Y3 ³	2.347(2)
Y1	O3 ¹	2.355(4)	Y2	N4 ⁴	2.471(5)	O3	Y3 ³	2.342(2)
Y1	O1	2.357(3)	Y2	O99	2.6594(7)	O99	Y1 ⁶	2.6477(7)
Y1	O1 ¹	2.357(3)	Y2	Y3	3.7243(4)	O99	Y2 ⁶	2.6594(7)
Y1	O1 ²	2.357(3)	Y2	Y3 ⁴	3.7243(4)	Y4	O13 ²	2.315(18)
Y1	O1 ³	2.357(3)	Y2	Y3 ³	3.7243(4)	Y4	O13 ⁷	2.315(18)
Y1	N2 ¹	2.461(5)	Y3	O3	2.342(2)	Y4	O13 ⁵	2.315(18)
Y1	N2	2.461(5)	Y3	O2	2.347(2)	Y4	O13 ⁸	2.315(18)

Y1	O99	2.6478(7)	Y3	O1	2.352(3)	Y4	O13 ⁹	2.315(18)
Y1	Y3 ¹	3.7175(4)	Y3	O7	2.414(4)	Y4	O13 ¹⁰	2.315(18)
Y1	Y3 ³	3.7175(4)	Y3	O8	2.416(4)	Y4	O13 ¹¹	2.315(18)
Y1	Y3 ²	3.7175(4)	Y3	O5	2.421(4)	Y4	O13	2.315(18)
Y2	O1 ⁴	2.346(3)	Y3	O4	2.494(4)	Y4	O14A ²	2.32(2)
Y2	O1 ³	2.346(3)	Y3	N1	2.508(4)	Y4	O14A ⁷	2.32(2)
Y2	O1 ⁵	2.346(3)	Y3	N3	2.553(4)	Y4	O14A ⁹	2.32(2)
Y2	O1	2.346(3)	Y3	N6	2.835(4)	Y4	O14A	2.32(2)
Y2	O2	2.357(4)	Y3	N5	2.873(6)			
Y2	O2 ⁵	2.357(4)						

Tabelle 34: Bindungslängen von Verbindung (7).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O2 ¹	2.432(5)	Dy2	O4 ⁶	2.451(7)	O1	Dy2 ⁴	2.658(3)
Dy1	O2 ²	2.432(5)	Dy2	O4	2.451(7)	O1	Dy1 ⁴	2.672(3)
Dy1	O2 ³	2.432(5)	Dy2	N3	2.563(9)	O3	Dy3 ²	2.408(4)
Dy1	O2	2.432(5)	Dy2	N3 ⁶	2.563(9)	O4	Dy3 ²	2.405(4)
Dy1	O3 ³	2.475(6)	Dy2	O1 ⁴	2.658(3)	Dy4	O13	2.43(3)
Dy1	O3	2.475(6)	Dy2	O1	2.658(3)	Dy4	O13 ³	2.43(3)
Dy1	N1	2.574(9)	Dy2	Dy1 ⁴	3.7529(8)	Dy4	O13 ⁷	2.43(3)
Dy1	N1 ¹	2.574(9)	Dy3	O2	2.371(4)	Dy4	O13 ⁸	2.43(3)
Dy1	O1	2.672(3)	Dy3	O4	2.405(4)	Dy4	O13 ⁹	2.43(3)
Dy1	O1 ⁴	2.672(3)	Dy3	O3	2.408(4)	Dy4	O13 ⁵	2.43(3)
Dy1	Dy2 ⁴	3.7529(8)	Dy3	O8	2.477(7)	Dy4	O13 ¹⁰	2.43(3)
Dy1	Dy2	3.7529(8)	Dy3	O9	2.482(6)	Dy4	O13 ¹¹	2.43(3)
Dy2	O2	2.427(5)	Dy3	O5	2.488(7)	Dy4	O11A ¹¹	2.43(2)
Dy2	O2 ²	2.427(5)	Dy3	O6	2.587(8)	Dy4	O11A ¹⁰	2.43(2)
Dy2	O2 ⁵	2.427(5)	Dy3	N4	2.585(6)	Dy4	O11A ⁵	2.43(2)
Dy2	O2 ⁶	2.427(5)	Dy3	N2	2.625(7)	Dy4	O11A	2.43(2)
Dy2	O4 ⁶	2.451(7)	Dy3	N6	2.913(8)			

Tabelle 35: Bindungslängen von Verbindung (8).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O1	2.322(7)	Dy3	O4	2.386(9)	Dy5	O28	2.442(10)
Dy1	O5 ¹	2.353(8)	Dy3	O3	2.387(9)	Dy5	O17	2.456(9)
Dy1	O8 ¹	2.357(7)	Dy3	O1	2.395(9)	Dy5	O16	2.504(11)
Dy1	O3	2.379(8)	Dy3	O26	2.421(11)	Dy5	N3	2.523(12)
Dy1	O2	2.397(8)	Dy3	O25	2.426(11)	Dy5	N12 ¹	2.545(12)
Dy1	O6 ¹	2.401(8)	Dy3	O10	2.474(10)	Dy5	C30	2.774(14)
Dy1	N11	2.454(12)	Dy3	O11	2.481(12)	Dy5	N15	2.925(16)
Dy1	N8	2.469(13)	Dy3	N7	2.498(10)	Dy5	Dy1 ¹	3.7327(9)
Dy1	Dy6 ¹	3.7281(9)	Dy3	N1	2.505(11)	Dy6	O6	2.362(7)
Dy1	Dy3	3.7310(10)	Dy3	C25	2.802(16)	Dy6	O7	2.367(10)
Dy1	Dy5 ¹	3.7327(9)	Dy3	N13	2.910(14)	Dy6	O8	2.371(9)
Dy1	Dy4	3.7771(9)	Dy4	O4	2.351(9)	Dy6	O20	2.437(11)
Dy2	O7	2.333(9)	Dy4	O3	2.358(8)	Dy6	O22	2.444(8)

Dy2	O1	2.337(8)	Dy4	O30	2.411(11)	Dy6	O23	2.458(11)
Dy2	O4	2.357(9)	Dy4	O2	2.416(9)	Dy6	O19	2.503(11)
Dy2	O6	2.381(9)	Dy4	O14	2.436(12)	Dy6	N6	2.540(12)
Dy2	O5	2.387(9)	Dy4	O29	2.437(9)	Dy6	N9 ¹	2.545(12)
Dy2	O2	2.395(8)	Dy4	O13	2.550(12)	Dy6	N17	2.875(11)
Dy2	N5	2.456(11)	Dy4	N10	2.573(9)	Dy6	N16	2.925(16)
Dy2	N2	2.492(11)	Dy4	N4	2.584(11)	O5	Dy1 ¹	2.353(8)
Dy2	Dy6	3.7196(11)	Dy4	N14	2.936(17)	O6	Dy1 ¹	2.401(8)
Dy2	Dy3	3.7308(11)	Dy5	O27	2.368(8)	O8	Dy1 ¹	2.357(7)
Dy2	Dy5	3.7662(11)	Dy5	O8	2.369(9)	N9	Dy6 ¹	2.545(12)
Dy2	Dy4	3.7862(11)	Dy5	O5	2.401(7)	N12	Dy5 ¹	2.545(12)
			Dy5	O7	2.402(10)			

Tabelle 36: Bindungslängen von Verbindung (9).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O2	2.318(4)	Dy3	O3	2.356(5)	Dy5	O18	2.449(5)
Dy1	O6 ¹	2.343(4)	Dy3	O28	2.385(5)	Dy5	O19	2.465(6)
Dy1	O3	2.371(4)	Dy3	O1	2.407(4)	Dy5	O16	2.529(6)
Dy1	O8 ¹	2.371(5)	Dy3	O29	2.433(5)	Dy5	N9	2.553(6)
Dy1	O1	2.402(4)	Dy3	O10	2.446(6)	Dy5	N6 ¹	2.560(6)
Dy1	O5 ¹	2.406(4)	Dy3	O9	2.569(6)	Dy5	N16	2.882(8)
Dy1	N2	2.472(6)	Dy3	N7	2.610(6)	Dy5	N15	2.911(7)
Dy1	N5	2.497(6)	Dy3	N1	2.614(6)	Dy6	O8	2.360(5)
Dy1	Dy4	3.7280(5)	Dy3	N13	2.929(7)	Dy6	O26	2.389(5)
Dy1	Dy5 ¹	3.7347(4)	Dy4	O3	2.381(5)	Dy6	O7	2.398(5)
Dy1	Dy6 ¹	3.7371(4)	Dy4	O4	2.391(5)	Dy6	O6	2.422(4)
Dy1	Dy3	3.7866(4)	Dy4	O2	2.402(4)	Dy6	O27	2.429(5)
Dy2	O2	2.337(4)	Dy4	O25	2.438(5)	Dy6	O22	2.469(5)
Dy2	O7	2.352(5)	Dy4	O24	2.444(5)	Dy6	O21	2.532(5)
Dy2	O4	2.366(4)	Dy4	O12	2.461(5)	Dy6	N12	2.547(6)
Dy2	O6	2.368(4)	Dy4	O13	2.491(5)	Dy6	N3 ¹	2.551(6)
Dy2	O5	2.369(4)	Dy4	N10	2.529(6)	Dy6	C30	2.774(8)
Dy2	O1	2.394(4)	Dy4	N4	2.530(6)	Dy6	N17	2.924(7)
Dy2	N8	2.475(6)	Dy4	C25	2.822(8)	Dy6	Dy1 ¹	3.7371(4)
Dy2	N11	2.503(6)	Dy4	N14	2.889(6)	O5	Dy1 ¹	2.406(4)
Dy2	Dy5	3.7288(5)	Dy5	O7	2.345(5)	O6	Dy1 ¹	2.343(4)
Dy2	Dy4	3.7439(5)	Dy5	O8	2.364(5)	O8	Dy1 ¹	2.371(5)
Dy2	Dy6	3.7725(5)	Dy5	O5	2.371(5)	N3	Dy6 ¹	2.551(6)
Dy2	Dy3	3.7830(5)	Dy5	O15	2.431(5)	N6	Dy5 ¹	2.560(6)
Dy3	O4	2.347(5)						

Tabelle 37: Bindungslängen von Verbindung (10).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O3	2.323(11)	Dy9	O42	2.365(10)	Dy18	O110	2.480(11)
Dy1	O534	2.37(5)	Dy9	O115	2.40(2)	Dy18	O51	2.480(9)
Dy1	O1	2.340(11)	Dy9	O411	2.387(19)	Dy18	O37	2.782(11)
Dy1	O2	2.349(12)	Dy9	O116	2.45(2)	Dy18	C9	2.874(14)
Dy1	O57A	2.39(2)	Dy9	O32	2.454(10)	Dy18	N10	2.933(16)
Dy1	O531	2.39(4)	Dy9	O43	2.733(12)	Dy18	C4	2.958(16)
Dy1	O59A	2.37(2)	Dy9	N12A	2.76(4)	Dy19	O86	2.340(13)
Dy1	O536	2.41(4)	Dy9	C2	2.864(16)	Dy19	O13	2.346(11)
Dy1	O535	2.47(8)	Dy10	O17	2.342(10)	Dy19	O93	2.347(12)
Dy1	O532	2.48(3)	Dy10	O66	2.356(12)	Dy19	O14	2.356(11)
Dy1	O533	2.75(6)	Dy10	O77	2.361(11)	Dy19	O15	2.359(11)
Dy1	Dy3	3.7560(13)	Dy10	O42	2.367(10)	Dy19	O41	2.369(11)
Dy2	O67	2.295(11)	Dy10	O16	2.382(9)	Dy19	O49	2.406(10)
Dy2	O33	2.302(10)	Dy10	O34	2.404(10)	Dy19	O21	2.409(10)
Dy2	O1	2.356(11)	Dy10	O19	2.405(9)	Dy19	Dy20	3.9036(11)
Dy2	O4	2.368(10)	Dy10	O7	2.404(10)	Dy20	O82	2.233(13)
Dy2	O2	2.388(11)	Dy10	Dy15	3.7391(10)	Dy20	O41	2.322(9)
Dy2	O61	2.387(13)	Dy10	Dy16	3.7530(11)	Dy20	O21	2.356(10)
Dy2	O5	2.462(9)	Dy10	Dy21	3.8429(10)	Dy20	O47	2.385(13)
Dy2	O28	2.487(10)	Dy11	O74	2.300(15)	Dy20	O408	2.415(15)
Dy2	Dy4	3.7931(10)	Dy11	O11	2.332(9)	Dy20	O107	2.428(14)
Dy2	Dy3	3.7930(11)	Dy11	O45	2.337(10)	Dy20	O45	2.462(10)
Dy2	Dy5	3.8655(11)	Dy11	O8	2.353(11)	Dy20	O106	2.463(15)
Dy3	O63	2.291(13)	Dy11	O10	2.358(12)	Dy20	O40	2.718(13)
Dy3	O27	2.294(11)	Dy11	O29	2.409(10)	Dy20	N9	2.748(18)
Dy3	O60A	2.334(19)	Dy11	O81	2.443(12)	Dy20	C7	2.832(15)
Dy3	O3	2.350(11)	Dy11	O40	2.535(12)	Dy20	C5	2.928(16)
Dy3	O4	2.353(10)	Dy11	Dy17	3.7468(11)	Dy21	O17	2.315(10)
Dy3	O1	2.413(12)	Dy11	Dy12	3.8168(11)	Dy21	O88	2.330(12)
Dy3	O31	2.455(10)	Dy12	O83	2.281(15)	Dy21	O22	2.365(10)
Dy3	O6	2.451(10)	Dy12	O72	2.286(14)	Dy21	O18	2.369(9)
Dy3	Dy4	3.7954(11)	Dy12	O8	2.341(10)	Dy21	O19	2.371(10)
Dy3	Dy7	3.8763(11)	Dy12	O10	2.347(11)	Dy21	O52	2.382(10)
Dy4	O30	2.300(11)	Dy12	O101	2.430(19)	Dy21	O97	2.400(11)
Dy4	O65	2.324(13)	Dy12	O401	2.45(2)	Dy21	O44	2.422(11)
Dy4	O58A	2.31(2)	Dy12	O102	2.45(2)	Dy21	Dy22	3.8879(11)
Dy4	O2	2.335(11)	Dy12	O9	2.465(10)	Dy22	O95	2.280(13)
Dy4	O4	2.369(9)	Dy12	C132	2.77(4)	Dy22	O22	2.307(10)
Dy4	O3	2.377(11)	Dy12	Dy17	3.7699(11)	Dy22	O44	2.320(10)
Dy4	O58B	2.42(3)	Dy13	O14	2.328(12)	Dy22	O50	2.398(10)
Dy4	O7	2.432(10)	Dy13	O80	2.328(11)	Dy22	O104	2.439(14)
Dy4	O34	2.433(9)	Dy13	O32	2.342(12)	Dy22	O103	2.456(14)
Dy5	O69	2.236(12)	Dy13	O15	2.340(10)	Dy22	O48	2.455(11)
Dy5	O62	2.279(14)	Dy13	O48	2.353(10)	Dy22	N2	2.469(15)
Dy5	O5	2.351(10)	Dy13	O12	2.359(11)	Dy22	C8	2.872(14)

Dy5	O36	2.351(10)	Dy13	O43	2.479(10)	Dy22	O43	2.893(12)
Dy5	O410	2.361(13)	Dy13	N3	2.544(16)	Dy22	N8	2.920(18)
Dy5	O33	2.382(11)	Dy13	Dy19	3.7199(10)	Dy22	C6	2.984(14)
Dy5	O35	2.439(10)	Dy13	Dy14	3.8428(12)	Dy23	O53	2.299(10)
Dy5	O37	2.754(11)	Dy14	O76	2.20(2)	Dy23	O92	2.324(12)
Dy5	C3	2.853(13)	Dy14	O85	2.305(14)	Dy23	O24	2.326(11)
Dy5	C4	2.946(15)	Dy14	O12	2.334(12)	Dy23	O23	2.345(9)
Dy5	Dy6	3.9223(11)	Dy14	O14	2.355(12)	Dy23	O90	2.342(11)
Dy6	O9	2.331(10)	Dy14	O403	2.42(3)	Dy23	O26	2.396(10)
Dy6	O68	2.351(10)	Dy14	O13	2.421(11)	Dy23	O46	2.451(10)
Dy6	O11	2.353(10)	Dy14	O404	2.436(19)	Dy23	O20	2.505(10)
Dy6	O8	2.360(10)	Dy14	O405	2.46(3)	Dy23	Dy26	3.7604(13)
Dy6	O36	2.371(10)	Dy14	Dy19	3.7504(11)	Dy23	Dy25	3.8007(10)
Dy6	O5	2.372(11)	Dy15	O70	2.271(10)	Dy23	Dy24	3.8436(11)
Dy6	O28	2.388(10)	Dy15	O19	2.284(9)	Dy24	O47	2.305(12)
Dy6	O71	2.444(11)	Dy15	O18	2.331(9)	Dy24	O25	2.341(11)
Dy6	Dy12	3.7369(10)	Dy15	O51	2.342(10)	Dy24	O99	2.342(12)
Dy6	Dy11	3.7492(11)	Dy15	O16	2.356(9)	Dy24	O94	2.354(10)
Dy6	Dy17	3.8267(10)	Dy15	O35	2.356(9)	Dy24	O23	2.366(9)
Dy7	O73	2.28(2)	Dy15	N6	2.496(13)	Dy24	O24	2.398(11)
Dy7	O6	2.338(10)	Dy15	O37	2.496(9)	Dy24	O21	2.402(10)
Dy7	O59B	2.36(2)	Dy15	Dy21	3.6972(10)	Dy24	O49	2.432(10)
Dy7	O39	2.360(12)	Dy15	Dy16	3.8314(10)	Dy24	Dy26	3.7333(12)
Dy7	O27	2.374(11)	Dy16	O87	2.241(16)	Dy24	Dy25	3.7437(11)
Dy7	O412	2.43(3)	Dy16	O78	2.292(13)	Dy25	O98	2.289(12)
Dy7	O29	2.434(11)	Dy16	O16	2.303(10)	Dy25	O96	2.330(12)
Dy7	O512	2.47(3)	Dy16	O18	2.360(9)	Dy25	O23	2.329(10)
Dy7	C1	2.872(15)	Dy16	O406	2.419(13)	Dy25	O50	2.334(10)
Dy7	O40	2.879(13)	Dy16	O407	2.40(2)	Dy25	O26	2.385(10)
Dy7	C5	2.987(18)	Dy16	O17	2.468(9)	Dy25	O25	2.388(12)
Dy8	O75	2.335(17)	Dy16	O409	2.57(2)	Dy25	O22	2.479(10)
Dy8	O15	2.366(10)	Dy16	Dy21	3.7824(11)	Dy25	O52	2.477(10)
Dy8	O6	2.374(12)	Dy17	O9	2.311(10)	Dy25	Dy26	3.8702(12)
Dy8	O13	2.390(11)	Dy17	O91	2.332(12)	Dy26	O100	2.253(17)
Dy8	O39	2.381(11)	Dy17	O10	2.347(12)	Dy26	O515	2.34(4)
Dy8	O12	2.380(12)	Dy17	O20	2.346(10)	Dy26	O26	2.345(11)
Dy8	O64	2.399(14)	Dy17	O46	2.384(11)	Dy26	O25	2.361(12)
Dy8	O31	2.412(10)	Dy17	O84	2.397(10)	Dy26	O24	2.375(13)
Dy8	Dy13	3.7272(12)	Dy17	O11	2.404(10)	Dy26	O415	2.39(4)
Dy8	Dy14	3.7616(13)	Dy17	O38	2.426(10)	Dy26	O212	2.43(3)
Dy8	Dy19	3.8441(12)	Dy17	Dy23	3.8869(11)	Dy26	O402	2.54(4)
Dy9	O79	2.250(11)	Dy18	O89	2.273(12)	Dy26	O112	2.56(4)
Dy9	O57B	2.26(3)	Dy18	O20	2.346(9)	Dy26	O113	2.64(6)
Dy9	O30	2.358(12)	Dy18	O38	2.370(10)	Dy26	O213	2.78(5)
Dy9	O7	2.357(9)	Dy18	O53	2.388(10)			
Dy9	O42	2.365(10)	Dy18	N5	2.469(14)			
Dy9	O115	2.40(2)	Dy18	O109	2.469(13)			

Tabelle 38: Bindungslänge von Verbindung (11).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ho1	O1	2.338(6)	Ho5	O33	2.411(8)	Ho9	O13	2.336(6)
Ho1	O5 ¹	2.342(5)	Ho5	O34	2.424(8)	Ho9	O12	2.371(6)
Ho1	O3	2.364(5)	Ho5	O31	2.439(7)	Ho9	O58	2.404(10)
Ho1	O8 ¹	2.367(6)	Ho5	O30	2.491(7)	Ho9	O57	2.473(9)
Ho1	O2	2.367(5)	Ho5	N9	2.497(7)	Ho9	O42	2.481(7)
Ho1	O6 ¹	2.370(5)	Ho5	N6 ¹	2.536(7)	Ho9	N13	2.550(9)
Ho1	N2	2.476(8)	Ho5	N30	2.847(11)	Ho9	O43	2.559(8)
Ho1	N5	2.477(8)	Ho5	N29	2.902(9)	Ho9	N19	2.576(9)
Ho1	Ho5 ¹	3.7013(6)	Ho5	Ho1 ¹	3.7013(6)	Ho9	Ho10	3.8372(7)
Ho1	Ho3	3.7048(6)	Ho6	O7	2.373(6)	Ho10	O11	2.295(7)
Ho1	Ho4	3.7490(6)	Ho6	O8	2.376(6)	Ho10	O12	2.356(7)
Ho1	Ho6 ¹	3.7569(6)	Ho6	O6	2.382(6)	Ho10	O13	2.358(7)
Ho2	O4	2.348(5)	Ho6	O40	2.406(7)	Ho10	O48	2.438(9)
Ho2	O6	2.355(5)	Ho6	O37	2.421(9)	Ho10	O45	2.461(9)
Ho2	O1	2.365(6)	Ho6	O36	2.422(8)	Ho10	O46	2.476(9)
Ho2	O2	2.366(6)	Ho6	N12	2.503(8)	Ho10	O49	2.518(8)
Ho2	O7	2.372(6)	Ho6	O39	2.515(8)	Ho10	N16	2.518(9)
Ho2	O5	2.377(5)	Ho6	N3 ¹	2.545(8)	Ho10	N22	2.556(10)
Ho2	N11	2.447(7)	Ho6	N31	2.856(12)	Ho10	N34	2.893(14)
Ho2	N8	2.458(7)	Ho6	N32	2.889(11)	Ho10	N35	2.906(11)
Ho2	Ho3	3.7079(6)	O5	Ho1 ¹	2.342(5)	Ho11	O14	2.328(7)
Ho2	Ho4	3.7093(6)	O6	Ho1 ¹	2.370(5)	Ho11	O16	2.334(7)
Ho2	Ho6	3.7149(6)	O8	Ho1 ¹	2.367(6)	Ho11	O17	2.342(6)
Ho2	Ho5	3.7384(6)	N3	Ho6 ¹	2.545(8)	Ho11	O55A	2.41(2)
Ho3	O4	2.354(6)	N6	Ho5 ¹	2.536(7)	Ho11	O62B	2.44(2)
Ho3	O3	2.367(6)	Ho7	O11	2.386(7)	Ho11	O52	2.455(7)
Ho3	O1	2.374(5)	Ho7	O15 ²	2.396(7)	Ho11	O54A	2.51(2)
Ho3	O22	2.420(7)	Ho7	O14 ²	2.407(6)	Ho11	N18 ²	2.538(10)
Ho3	O21	2.432(7)	Ho7	O10	2.411(6)	Ho11	O61B	2.542(17)
Ho3	O19	2.446(6)	Ho7	O12	2.433(7)	Ho11	O51	2.560(7)
Ho3	O18	2.496(7)	Ho7	O17 ²	2.446(7)	Ho11	N21	2.562(9)
Ho3	N7	2.506(8)	Ho7	N14	2.507(8)	Ho11	N37A	2.88(2)
Ho3	N1	2.540(8)	Ho7	N17	2.520(9)	Ho12	O15	2.323(7)
Ho3	N26	2.845(9)	Ho7	O9	2.5202(5)	Ho12	O16	2.345(6)
Ho3	N25	2.897(8)	Ho7	Ho8 ²	3.5717(7)	Ho12	O17	2.372(7)
Ho4	O4	2.343(6)	Ho7	Ho8	3.5931(7)	Ho12	O60A	2.41(2)
Ho4	O3	2.368(5)	Ho7	Ho10	3.8030(8)	Ho12	O59	2.421(9)
Ho4	O2	2.377(5)	Ho8	O15	2.365(6)	Ho12	O60	2.435(9)
Ho4	O25	2.421(8)	Ho8	O11	2.372(6)	Ho12	O55B	2.453(19)
Ho4	O27	2.432(7)	Ho8	O10	2.373(6)	Ho12	N15 ²	2.545(9)
Ho4	O24	2.437(7)	Ho8	O14	2.382(7)	Ho12	O54B	2.580(17)
Ho4	N10	2.525(8)	Ho8	O13	2.428(7)	Ho12	N24	2.583(11)
Ho4	O28	2.531(9)	Ho8	O16	2.450(6)	O9	Ho7 ²	2.5202(5)
Ho4	N4	2.559(9)	Ho8	N20	2.522(8)	O9	Ho8 ²	2.5460(5)
Ho4	N27	2.846(10)	Ho8	N23	2.536(9)	O14	Ho7 ²	2.407(6)
Ho4	N28	2.925(13)	Ho8	O9	2.5459(5)	O15	Ho7 ²	2.396(7)
Ho5	O8	2.355(6)	Ho8	Ho7 ²	3.5716(7)	O17	Ho7 ²	2.446(7)

Ho5	O7	2.355(6)	Ho8	Ho10	3.7870(8)	N15	Ho12 ²	2.545(9)
Ho5	O5	2.372(6)	Ho9	O10	2.334(6)	N18	Ho11 ²	2.538(10)

Tabelle 39: Bindungslängen von Verbindung (12).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O2	2.351(5)	Dy3	O3	2.356(5)	Dy5	Dy6B	3.574(3)
Dy1	O6 ¹	2.352(5)	Dy3	O34	2.382(6)	Dy5	Dy1 ¹	3.7661(5)
Dy1	O1	2.356(5)	Dy3	O1	2.394(5)	Dy6A	O6	2.345(5)
Dy1	O5 ¹	2.364(5)	Dy3	O33	2.402(6)	Dy6A	O38A	2.407(8)
Dy1	O3	2.393(5)	Dy3	O10A	2.482(9)	Dy6A	O8	2.411(6)
Dy1	O8 ¹	2.398(5)	Dy3	N7	2.519(8)	Dy6A	O37	2.440(8)
Dy1	N2	2.446(8)	Dy3	N1	2.520(7)	Dy6A	O7	2.442(6)
Dy1	N5	2.451(7)	Dy3	O9A	2.642(9)	Dy6A	O19A	2.466(9)
Dy1	O99	2.6896(3)	Dy4	O3	2.342(5)	Dy6A	N3 ¹	2.489(9)
Dy1	Dy4	3.7287(5)	Dy4	O4	2.353(5)	Dy6A	N12	2.496(8)
Dy1	Dy6A ¹	3.7565(9)	Dy4	O2	2.357(5)	Dy6A	O18A	2.616(10)
Dy1	Dy6B ¹	3.762(3)	Dy4	O23B	2.397(19)	Dy6A	Dy1 ¹	3.7564(9)
Dy2	O1	2.342(5)	Dy4	O31A	2.404(17)	Dy6B	O7	2.110(7)
Dy2	O6	2.365(5)	Dy4	O12	2.443(7)	Dy6B	O8	2.176(7)
Dy2	O4	2.365(5)	Dy4	O13	2.509(7)	Dy6B	O37	2.232(9)
Dy2	O2	2.369(5)	Dy4	N4	2.524(7)	Dy6B	O38B	2.406(18)
Dy2	O5	2.379(5)	Dy4	O21	2.535(7)	Dy6B	O32B	2.42(4)
Dy2	O7	2.387(5)	Dy4	N10	2.538(8)	Dy6B	O6	2.487(6)
Dy2	N11	2.447(7)	Dy4	N17B	2.847(15)	Dy6B	N12	2.628(8)
Dy2	N8	2.457(7)	Dy4	N14	2.909(7)	Dy6B	N3 ¹	2.766(9)
Dy2	O99	2.6792(4)	Dy5	O7	2.348(6)	Dy6B	Dy1 ¹	3.762(3)
Dy2	Dy6B	3.707(3)	Dy5	O8	2.366(7)	O99	Dy2 ¹	2.6792(4)
Dy2	Dy4	3.7486(5)	Dy5	O36	2.377(7)	O99	Dy1 ¹	2.6896(3)
Dy2	Dy3	3.7496(5)	Dy5	O5	2.379(5)	O5	Dy1 ¹	2.364(5)
Dy3	O30B	2.30(3)	Dy5	O35	2.431(7)	O6	Dy1 ¹	2.352(5)
Dy3	O4	2.340(5)	Dy5	O16	2.474(7)	O8	Dy1 ¹	2.398(5)
Dy3	O3	2.356(5)	Dy5	N9	2.513(8)	N3	Dy6A ¹	2.489(9)
Dy3	O34	2.382(6)	Dy5	N6 ¹	2.550(8)	N3	Dy6B ¹	2.766(9)
Dy3	O1	2.394(5)	Dy5	O15	2.655(7)	N6	Dy5 ¹	2.550(8)

Tabelle 40: Bindungslängen von Verbindung (13).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O5	2.376(6)	Dy2	O10	2.447(10)	Dy4	O6 ¹	2.344(6)
Dy1	O3	2.381(6)	Dy2	O9	2.525(11)	Dy4	O6	2.347(6)
Dy1	O2	2.383(6)	Dy2	N1	2.564(8)	Dy4	O16	2.433(7)
Dy1	O5 ¹	2.396(6)	Dy2	N1 ²	2.564(8)	Dy4	O18	2.457(7)
Dy1	O4	2.400(6)	Dy2	N7	2.867(16)	Dy4	O19	2.458(7)
Dy1	O6 ¹	2.416(6)	Dy2	N8	2.902(16)	Dy4	N6 ¹	2.512(8)
Dy1	N5	2.532(7)	Dy2	Dy1 ²	3.7836(7)	Dy4	N3	2.549(8)
Dy1	O1	2.5338(5)	Dy3	O3	2.311(9)	Dy4	O15	2.579(7)
Dy1	N2	2.557(7)	Dy3	O4	2.351(6)	Dy4	N11	2.881(9)
Dy1	Dy1 ²	3.5716(9)	Dy3	O4 ²	2.351(6)	Dy4	N10	2.924(9)
Dy1	Dy1 ¹	3.5950(9)	Dy3	O21	2.405(8)	O1	Dy1 ³	2.5339(5)

Dy1	Dy4	3.7759(6)	Dy3	O21 ²	2.405(8)	O1	Dy1 ²	2.5339(5)
Dy2	O2	2.289(9)	Dy3	O13	2.439(10)	O1	Dy1 ¹	2.5339(4)
Dy2	O4	2.349(6)	Dy3	N4 ²	2.573(8)	O2	Dy1 ²	2.383(6)
Dy2	O4 ²	2.349(6)	Dy3	N4	2.573(8)	O3	Dy1 ²	2.381(6)
Dy2	O7	2.443(8)	Dy3	O12	2.574(11)	O5	Dy1 ¹	2.396(6)
Dy2	O7 ²	2.443(8)	Dy3	N9	2.924(13)	O6	Dy4 ¹	2.344(6)
Dy2	O10	2.447(10)	Dy3	Dy1 ²	3.8198(7)	O6	Dy1 ¹	2.416(6)
			Dy4	O5	2.298(6)	N6	Dy4 ¹	2.511(8)

Tabelle 41: Bindungslängen von Verbindung (14).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Y1	Y1 ¹	3.3282(6)	Y1	O3 ¹	2.486(2)	O1	Y1 ¹	2.595(2)
Y1	O4	2.284(2)	Y1	O8	2.364(3)	O1	C1	1.308(4)
Y1	O2	2.280(2)	Y1	O6	2.429(2)	O3	Y1 ¹	2.486(2)
Y1	O1	2.408(2)	Y1	O5	2.453(2)	O3	C15	1.326(4)
Y1	O1 ¹	2.595(2)	Y1	N5	2.845(3)	O8	C29	1.436(5)
Y1	O3	2.403(2)	O4	C16	1.273(4)	C15	C16	1.445(4)
Y1	O3 ¹	2.486(2)	O2	C2	1.275(4)	C1	C2	1.445(5)

Tabelle 42: Bindungslängen von Verbindung (15).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Sm1	O2	2.327(6)	Sm1	O5	2.504(6)	C1	C2	1.444(11)
Sm1	O4	2.340(6)	Sm1	O1 ¹	2.557(6)	O3	C15	1.297(10)
Sm1	O8	2.424(7)	Sm1	O3 ¹	2.585(6)	O3	Sm1 ¹	2.585(6)
Sm1	O3	2.471(6)	O1	C1	1.321(10)	O4	C16	1.281(10)
Sm1	O1	2.478(6)	O1	Sm1 ¹	2.557(6)	C15	C16	1.435(12)
Sm1	O6	2.479(7)	O2	C2	1.281(10)	O8	C29	1.455(16)

Tabelle 43: Bindungslängen von Verbindung (16).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Eu1	O2	2.317(5)	Eu1	O1 ¹	2.524(5)	C1	C2	1.438(10)
Eu1	O4	2.318(5)	Eu1	O3 ¹	2.602(5)	O3	C15	1.296(7)
Eu1	O8	2.402(7)	Eu1	N1	2.885(8)	O3	Eu1 ¹	2.602(5)
Eu1	O3	2.460(5)	Eu1	C16	3.156(7)	O4	C16	1.269(9)
Eu1	O1	2.473(5)	Eu1	C2	3.158(7)	C15	C16	1.451(10)
Eu1	O6	2.474(6)	O1	C1	1.314(8)	O8	C29	1.492(13)
Eu1	O5	2.482(6)	O1	Eu1 ¹	2.524(5)			
Eu1	O1 ¹	2.524(5)	O2	C2	1.265(8)			

Tabelle 44: Bindungslängen von Verbindung (17).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Gd1	O2	2.320(3)	Gd1	O1	2.481(3)	C1	C2	1.449(7)
Gd1	O4	2.320(3)	Gd1	O1 ¹	2.540(4)	O3	C15	1.299(6)
Gd1	O8	2.399(5)	Gd1	O3 ¹	2.567(3)	O3	Gd1 ¹	2.567(3)
Gd1	O3	2.448(3)	Gd1	Gd1 ¹	3.3846(5)	O4	C16	1.264(6)
Gd1	O6	2.475(4)	O1	C1	1.306(6)	C15	C16	1.449(7)
Gd1	O5	2.478(4)	O1	Gd1 ¹	2.540(4)	O8	C29A	1.479(11)
Gd1	O1	2.481(3)	O2	C2	1.271(6)			

Tabelle 45: Bindungslängen von Verbindung (18).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Tb1	O2	2.311(3)	Tb1	O6	2.474(3)	O3	C15	1.315(5)
Tb1	O4	2.311(3)	Tb1	O3 ¹	2.516(3)	O3	Tb1 ¹	2.516(3)
Tb1	O8	2.393(4)	Tb1	O1 ¹	2.600(3)	O4	C16	1.274(5)
Tb1	O1	2.443(3)	O1	C1	1.310(5)	C15	C16	1.449(6)
Tb1	O3	2.447(3)	O1	Tb1 ¹	2.600(3)	O8	C29	1.439(7)
Tb1	O5	2.459(3)	O2	C2	1.268(5)			
Tb1	O6	2.474(3)	C1	C2	1.445(6)			

Tabelle 46: Bindungslängen von Verbindung (19).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O2	2.285(2)	Dy1	O6	2.450(2)	C1	C2	1.447(4)
Dy1	O4	2.2923(19)	Dy1	O5	2.461(2)	O3	C15	1.311(3)
Dy1	O8	2.379(2)	Dy1	O3 ¹	2.5064(19)	O3	Dy1 ¹	2.5065(19)
Dy1	O1	2.4270(19)	O1	C1	1.307(3)	O4	C16	1.274(3)
Dy1	O3	2.4297(19)	O1	Dy1 ¹	2.5905(19)	C15	C16	1.443(4)
Dy1	O6	2.450(2)	O2	C2	1.275(3)	O8	C29	1.439(4)

Tabelle 47: Bindungslängen von Verbindung (20).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ho1	O2	2.2783(19)	Ho1	O3 ¹	2.4855(16)	O3	C15	1.310(3)
Ho1	O4	2.2793(18)	Ho1	O1 ¹	2.5856(17)	O3	Ho1 ¹	2.4855(16)
Ho1	O8	2.362(2)	Ho1	Ho1 ¹	3.3241(2)	O4	C16	1.274(3)
Ho1	O1	2.4055(17)	O1	C1	1.305(3)	C15	C16	1.447(3)
Ho1	O3	2.4077(17)	O1	Ho1 ¹	2.5856(17)	O8	C29	1.449(4)
Ho1	O6	2.4274(19)	O2	C2	1.275(3)			
Ho1	O5	2.4497(18)	C1	C2	1.444(4)			

Tabelle 48: Bindungslängen von Verbindung (21).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Er1	O4	2.271(4)	Er1	O3 ¹	2.528(4)	C1	C2	1.451(8)
Er1	O2	2.272(4)	Er1	O1 ¹	2.533(4)	O3	C15	1.308(6)
Er1	O8	2.325(5)	Er1	N1	2.831(5)	O3	Er1 ¹	2.528(4)
Er1	O1	2.393(4)	Er1	Er1 ¹	3.3311(5)	O4	C16	1.277(6)
Er1	O5	2.408(4)	O1	C1	1.304(6)	C15	C16	1.450(7)
Er1	O3	2.431(4)	O1	Er1 ¹	2.533(4)	O8	C29A	1.55(2)
Er1	O6	2.448(4)	O2	C2	1.273(6)			

Tabelle 49: Bindungslängen von Verbindung (23).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Lu1	O4	2.246(3)	Lu1	O5	2.423(3)	C1	C2	1.445(5)
Lu1	O2	2.250(3)	Lu1	O3 ¹	2.486(3)	O3	C15	1.306(5)
Lu1	O8	2.315(3)	Lu1	O1 ¹	2.525(3)	O3	Lu1 ¹	2.486(3)
Lu1	O1	2.362(3)	O1	C1	1.307(5)	O4	C16	1.275(5)
Lu1	O3	2.372(3)	O1	Lu1 ¹	2.525(3)	C15	C16	1.455(5)
Lu1	O6	2.383(3)	O2	C2	1.274(5)	O8	C29A	1.438(9)

Tabelle 50: Bindungslängen von Verbindung (24).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Eu1	O4	2.319(3)	Eu1	O5A	2.487(7)	O2	C2	1.271(5)
Eu1	O2	2.331(3)	Eu1	O8B	2.488(11)	C1	C2	1.449(6)
Eu1	O1	2.453(3)	Eu1	O3 ¹	2.515(3)	O3	C15	1.313(5)
Eu1	O3	2.461(3)	Eu1	O6A	2.531(6)	O3	Eu1 ¹	2.515(3)
Eu1	O8A	2.463(4)	Eu1	O1 ¹	2.652(3)	O4	C16	1.284(5)
Eu1	O6B	2.477(12)	O1	C1	1.297(5)	C15	C16	1.433(6)
Eu1	O5B	2.480(13)	O1	Eu1 ¹	2.652(3)			
Eu1	O5A	2.487(7)	O2	C2	1.271(5)			

Tabelle 51: Bindungslängen von Verbindung (26).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	O2	2.279(4)	Dy1	O6	2.470(5)	C1	C2	1.438(9)
Dy1	O4	2.288(5)	Dy1	O1 ¹	2.483(5)	O3	C15	1.296(8)
Dy1	O8	2.411(6)	Dy1	O3 ¹	2.650(5)	O3	Dy1 ¹	2.650(5)
Dy1	O3	2.413(4)	O1	C1	1.305(8)	O4	C16	1.276(8)
Dy1	O5	2.415(5)	O1	Dy1 ¹	2.483(5)	C15	C16	1.450(9)
Dy1	O1	2.422(5)	O2	C2	1.281(8)			

Tabelle 52: Bindungslängen von Verbindung (28).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ce1	O4	2.441(2)	Ce1	O3 ¹	2.635(2)	O3	Ce1 ¹	2.635(2)
Ce1	O6	2.443(2)	Ce1	O1 ¹	2.660(2)	O4	C16	1.277(4)
Ce1	O2	2.471(2)	Ce1	Ce1 ¹	3.6608(4)	C15	C16	1.444(5)
Ce1	O5	2.507(2)	O1	C1	1.289(4)	O5	C29	1.279(4)
Ce1	O7	2.515(3)	O1	Ce1 ¹	2.660(2)	O6	C30	1.286(4)
Ce1	O1	2.553(2)	O2	C2	1.278(4)	C29	C30	1.442(5)
Ce1	O3	2.583(2)	C1	C2	1.447(5)	O7	C43	1.417(6)
Ce1	O3 ¹	2.635(2)	O3	C15	1.290(4)			

Tabelle 53: Bindungslängen von Verbindung (29).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Nd1	O6	2.396(3)	Nd1	O3 ¹	2.598(3)	O3	C15	1.281(5)
Nd1	O4	2.414(3)	Nd1	O1 ¹	2.626(3)	O3	Nd1 ¹	2.598(3)
Nd1	O2	2.436(3)	Nd1	Nd1 ¹	3.6007(5)	O4	C16	1.271(5)
Nd1	O5	2.472(3)	O1	C1	1.292(5)	C15	C16	1.454(6)
Nd1	O7	2.487(4)	O1	Nd1 ¹	2.626(3)	O5	C29	1.278(5)
Nd1	O1	2.521(3)	O2	C2	1.274(5)	O6	C30	1.279(5)
Nd1	O3	2.547(3)	C1	C2	1.443(6)	C29	C30	1.427(6)
Nd1	O3 ¹	2.598(3)				O7	C43	1.417(7)

Tabelle 54: Bindungslängen von Verbindung (30).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Dy1	Dy1 ¹	3.4915(3)	Dy1	O1	2.422(2)	O5	C29	1.277(4)
Dy1	O4	2.333(2)	Dy1	O6	2.311(2)	O3	C15	1.295(4)
Dy1	O2	2.360(2)	Dy1	C2	3.173(3)	O7	C43	1.428(5)
Dy1	O5	2.398(2)	Dy1	C16	3.167(3)	O1	C1	1.285(4)
Dy1	O3 ¹	2.520(2)	Dy1	C29	3.186(3)	O6	C30	1.281(4)

Dy1	O3	2.458(2)	Dy1	C30	3.150(3)	C15	C16	1.443(4)
Dy1	O7	2.387(2)	O4	C16	1.275(4)	C2	C1	1.447(4)
Dy1	O1 ¹	2.619(2)	O2	C2	1.278(4)	C29	C30	1.438(5)

Tabelle 55: Bindungslängen von Verbindung (31).

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Er1	O2	2.2686(18)	Er1	O1	2.4774(19)	C1	C2	1.450(4)
Er1	O4	2.2818(18)	Er1	Cl1	2.6078(7)	O3	C15	1.301(3)
Er1	O5	2.317(2)	Er1	Er1 ¹	3.3117(3)	O3	Er1 ¹	2.4109(18)
Er1	O3 ¹	2.4109(18)	O1	C1	1.297(3)	O4	C16	1.273(3)
Er1	O3	2.4192(18)	O1	Er1 ¹	2.4748(18)	C15	C16	1.448(4)
Er1	O1 ¹	2.4748(18)	O2	C2	1.274(3)	O5	C29	1.412(4)

Tabelle 56: Bindungslängen von Verbindung (32).

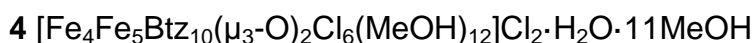
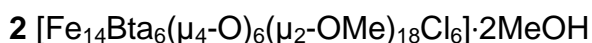
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
O1	C1	1.385(2)	C3	C8	1.420(3)	C9	C10	1.411(3)
O1	C2 ¹	1.392(2)	C4	C5	1.370(3)	C9	C14	1.419(3)
C1	C2	1.359(3)	C5	C6	1.397(3)	C10	C11	1.376(3)
C1	C14	1.439(3)	C6	C7	1.379(3)	C11	C12	1.396(3)
C2	O1 ¹	1.392(2)	C7	C8	1.409(3)	C12	C13	1.372(3)
C2	C3	1.440(3)	C8	C9	1.459(3)	C13	C14	1.413(3)
C3	C4	1.409(3)						

Tabelle 57: Bindungslängen von Verbindung (33).

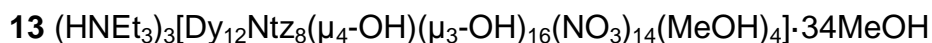
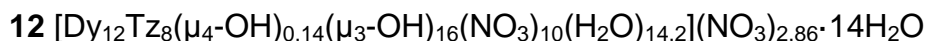
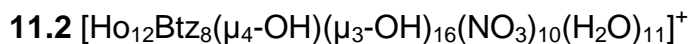
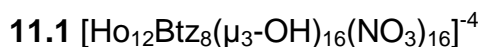
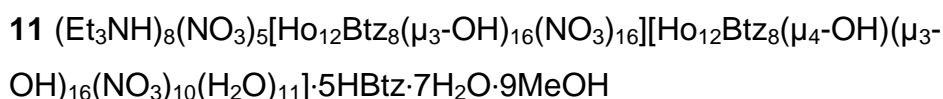
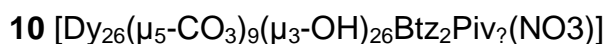
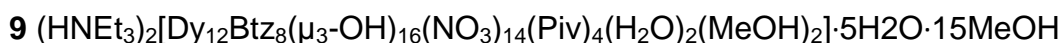
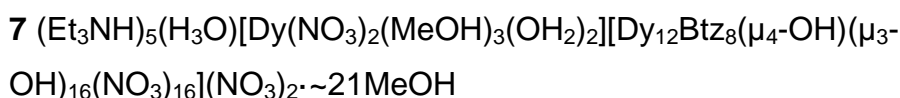
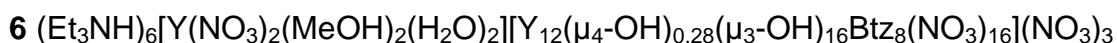
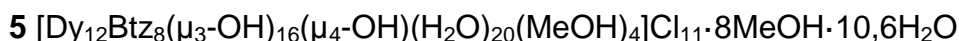
Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
O1	C1	1.3861(18)	C3	C8	1.414(2)	C9	C10	1.408(2)
O1	C2 ¹	1.3880(18)	C4	C5	1.368(2)	C9	C14	1.417(2)
C1	C2	1.364(2)	C5	C6	1.398(3)	C10	C11	1.377(2)
C1	C14	1.432(2)	C6	C7	1.378(2)	C11	C12	1.394(2)
C2	O1 ¹	1.3880(18)	C7	C8	1.409(2)	C12	C13	1.371(2)
C2	C3	1.434(2)	C8	C9	1.459(2)	C13	C14	1.416(2)
C3	C4	1.414(2)						

10.3 Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

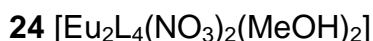
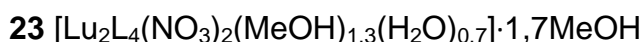
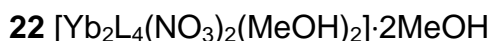
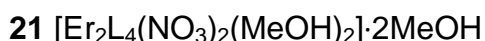
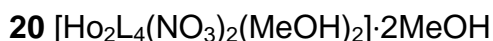
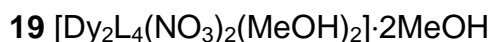
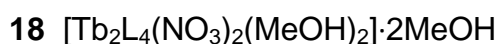
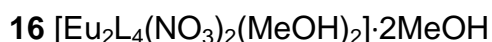
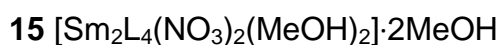
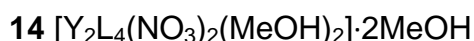
10.3.1 Verzeichnis der Eisen-Koordinationscluster

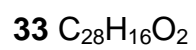
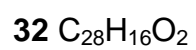
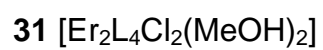
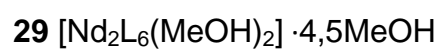
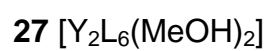
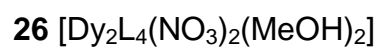


10.3.2 Verzeichnis der Ln₁₂-Koordinationscluster



10.3.3 Zweikernige Lanthanoidkomplexe





10.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Graphische Darstellung der verschiedenen Spinanordnungen. ^[12]	3
Abbildung 2: Statistische Verteilung der Weiss'schen Bezirke innerhalb eines ferromagnetischen Stoffes unterhalb der Curie-Temperatur. ^[12]	4
Abbildung 3: Auftragung von χ über T, χT über T und χ^{-1} über T (von links nach rechts).....	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung des Doppelmuldenpotentials des Mn ₁₂ -Acetat-Komplexes. ^[26] Eine Kugel stellt einen Mn ₁₂ -Komplex auf einem Energieniveau da.	11
Abbildung 5: Potentialmulden eines Einzelmolekülmagneten. ^[2]	13
Abbildung 6: Arrhenius-Plot des Mn ₁₂ -Acetat-Komplexes ^[2] und die Berechnung der Geraden mit der Arrhenius-Gleichung und die Umrechnung zur Orbach-Gleichung. 13	
Abbildung 7: χ' -Plot ^[26] (groß) mit χ'' -Plot ^[26] (klein) bzw. rechte Seite ^[19] des Mn ₁₂ -Acetat-Komplexes.	14
Abbildung 8: Linke Seite Magnetisierung ^[26] und rechte Seite die Hysterese ^[29] des Mn ₁₂ -Acetat-Komplexes.....	14
Abbildung 9: χT -Produkt ^[26] einer polykristallinen Mn ₁₂ -Acetat-Probe.	15
Abbildung 10: Mögliche Koordinationsmodi von 1H-Benzotriazol.....	19
Abbildung 11: Reaktion von DyCp3 und HBtz zum Dy-Dimer ^[55]	19
Abbildung 12: 9,10-Phenanthrendion.	20
Abbildung 13: 9,10-Phenanthrendion reagiert zu 9,10-Phenanthrendiol. ^[60]	21
Abbildung 14: Reaktion von Phenanthrendion mit Licht in einem protischen Lösungsmittel zu Phenanthrensemiquinon. ^[60]	21
Abbildung 15: Mesomerie des Phenanthrensemiquinons. ^[60]	22
Abbildung 16: Bindungsabstände der verschiedenen elektronischen Situationen: a) Dion, b) Semiquinon und c) Diol. ^[61]	22
Abbildung 17: Reaktionsgleichung für einfache Übergangsmetalle mit 9,10-Phenanthrendion. ^[59]	24
Abbildung 18: Reaktionsgleichung ^[59] von Übergangsmetallcarbonylen mit Benzoquinonderivaten (BQ) und von Molybdänhexacarbonyl mit 9,10-Phenanthrendion.	25
Abbildung 19: Ni(Phensq) ₂ Py ₂ -Komplex ^[73] . Gelb: Ni, rot: O, blau: N.....	26
Abbildung 20: [Fe(Phensq) ₃].Phedo. Gelb: Fe, rot: O. ^[74]	27
Abbildung 21: Photochemische Reaktion von Ir(PPh ₃) ₂ (CO)Cl mit Phenanthrendion zu [Ir(Phensq)(PPh ₃) ₂ (CO)Cl] und [Pt(Phensq)(PPh ₃) ₂]. ^[75]	29
Abbildung 22: Gd-Monomer (a) ^[76] und -Dimer (b) ^[77] von Gatteschi et al.....	30
Abbildung 23: Magnetische Messung von [Gd(Hbpz ₃) ₂ (dtbsq)]·2CHCl (a). Links die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld und rechts das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur.	31
Abbildung 24: Magnetische Messungen von [Gd ₂ (Hbpz ₃) ₂ (dtbsq) ₄] (b). Links die Magnetisierung in Abhängigkeit von dem angelegten Feld und rechts das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur.....	31
Abbildung 25: [Fe ₁₄ Btz ₈ (μ_3 -O) ₆ (μ_4 -O) ₃ (OH) ₂ (μ_2 -OMe) ₉ Cl ₉ (MeOH) ₂]-Koordinationscluster (1).....	34
Abbildung 26: Ansicht der Kernstruktur des [Fe ₁₄ Btz ₈ (μ_3 -O) ₆ (μ_4 -O) ₃ (OH) ₂ (μ_2 -OMe) ₉ Cl ₉ (MeOH) ₂]-Koordinationsclusters (1).....	35
Abbildung 27: Packung in der Elementarzelle des [Fe ₁₄ Btz ₈ (μ_3 -O) ₆ (μ_4 -O) ₃ (OH) ₂ (μ_2 -OMe) ₉ Cl ₉ (MeOH) ₂]-Koordinationsclusters (1). Sicht auf die b-c-Ebene (links) und die a-c-Ebene (rechts).....	36
Abbildung 28: [Fe ₁₄ Btz ₆ (μ_4 -O) ₆ (μ_2 -OMe) ₁₈ Cl ₆]-Koordinationscluster (2) von der Spitze der hexagonalen Bipyramide (links) und der Seite (rechts) betrachtet.	37

Abbildung 29: Elementarzelle des $[\text{Fe}_{14}\text{Btz}_6(\mu_4\text{-O})_6(\mu_2\text{-OMe})_{18}\text{Cl}_6]$ -Koordinationsclusters (2) Sicht auf die b-c-Ebene.....	38
Abbildung 30: $[\text{Fe}_9\text{Btz}_{10}(\mu_3\text{-O})_2\text{Cl}_6(\text{MeOH})_{12}]$ -Koordinationscluster (3) und (4).....	39
Abbildung 31: $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}$ -Koordinationscluster (5).....	45
Abbildung 32: Elementarzelle des $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\mu_4\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_{20}(\text{MeOH})_4]\text{Cl}_{11}$ -Koordinationsclusters (5). Links die Sicht auf die a-b-Ebene und rechts auf die a-c-Ebene.....	46
Abbildung 33: $(\text{Et}_3\text{NH})_6[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{OH}_2)_2][\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}](\text{NO}_3)_2$ -Koordinationscluster (6) und (7) aus zwei verschiedenen Blickwinkeln. Auf der linken Seite ist die Seitenansicht, auf der rechten Seite die Sicht auf die C_4 -Achse und unten die Seitenansicht mit Sicht auf das $[\text{Dy}(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation abgebildet.....	48
Abbildung 34: Elementarzelle von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{5-}$ -Koordinationsclustern (6) und (7). Links die Ansicht der a-c-Ebene und rechts die der b-c-Ebene.....	49
Abbildung 35: Magnetische Messungen von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]^{5-}$ (7). Links die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen (schwarz 2 K, rot 3 K und blau 5 K), rechts das χT -Produkt in Abhängigkeit von der Temperatur bei konstantem Magnetfeld von 1000 Oe.....	50
Abbildung 36: Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitätsmessung von $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}]$ (7) in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen angelegten konstanten Magnetfeldern.....	50
Abbildung 37: $[\text{Dy}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{Piv})_4(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{MeOH})_2]$ -Koordinationscluster (8) und (9) in seiner Elementarzelle.....	51
Abbildung 38: Links der Dy_{26} -Koordinationscluster (10), Mitte und Rechts die Käfigstruktur des Dy_{26} -Koordinationsclusters.....	52
Abbildung 39: Bindungsmotive in der Käfigstruktur von a) $\mu_3\text{-OH}$ und b) $\mu_5\text{-CO}_3^{2-}$ von Dy_{26} -Koordinationsclustern; Bindungsmodus von Pivalat-Liganden (c).....	53
Abbildung 40: Elementarzelle des Dy_{26} -Koordinationsclusters (10). Links Blick auf die b-c-Ebene und rechts auf die a-c-Ebene.....	54
Abbildung 41: Reaktionsgleichung für die Bildung der Dy_{26} -Käfigstruktur (10).....	54
Abbildung 42: Linke Seite $[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]$ (11.2) und auf der rechten Seite $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]\cdot 5\text{HBtz}\cdot 7\text{H}_2\text{O}\cdot 9\text{MeOH}$ (11).....	55
Abbildung 43: Elementarzelle der $(\text{Et}_3\text{NH})_8(\text{NO}_3)_5[\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{16}][\text{Ho}_{12}\text{Btz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{11}]\cdot 5\text{HBtz}\cdot 7\text{H}_2\text{O}\cdot 9\text{MeOH}$ -Koordinationscluster (11). Links die a-c-Ebene und rechts die b-c-Ebene.....	56
Abbildung 44: $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ -Koordinationscluster (12). Auf der linken Seite mit Sicht auf die quadratisch planare Innenfläche und rechts auf die Seite des Koordinationsclusters.....	58
Abbildung 45: Elementarzelle von $[\text{Dy}_{12}\text{Tz}_8(\mu_4\text{-OH})_{0,14}(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{10}(\text{H}_2\text{O})_{14,2}](\text{NO}_3)_{2,86}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ (12). Links Sicht auf die a-c-Ebene und rechts Blick auf die a-b-Ebene.....	59
Abbildung 46: Reaktionsmechanismus für die Bildung des Triazoles. ^[84]	59
Abbildung 47: $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4]\cdot 34\text{MeOH}$ -Koordinationscluster (13). Linke Seite: Draufsicht auf das fehlgeordnete $\mu_4\text{-OH}$; rechte Seite: um 90° gedrehte Seitenansicht des Clusters.....	60
Abbildung 48: Elementarzelle von $(\text{HNEt}_3)_3[\text{Dy}_{12}\text{Ntz}_8(\mu_4\text{-OH})(\mu_3\text{-OH})_{16}(\text{NO}_3)_{14}(\text{MeOH})_4]\cdot 34\text{MeOH}$ (13). Linke Seite: a-b-Ebene, rechte Seite: a-c-Ebene.....	61

Abbildung 49: Verschiedene 1,2,3-Triazole: a) 1,2,3-Triazol b) Benzotriazol c) Naphthotriazol d) Anthrazetotriazol e) Phenanthrotriazol f) Pyrentriazol.	64
Abbildung 50: Schnappdeckelgläser mit Reaktionen von Lanthanoid(III)nitrat mit Phenanthrendion vor der kristallographischen Untersuchung. Von links nach rechts: Y, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Dy, Ho, Er, Yb und Lu.....	65
Abbildung 51: Reaktionsgleichung: geplante Reaktion von 9,10-Phenanthrendiamin zu Phenanthrentriazol und wahrscheinliche Reaktion zum Phenanthrendion und unter Erwärmen zum Phenanthrensemiquinon.....	66
Abbildung 52: Die einzelnen Bilder zeigen die Reaktion von Er- und Yb-Nitrat mit Phenanthrendion, wobei sich über die Zeit in der Sonne der grüne Komplex bildet.	67
Abbildung 53: Molekülstruktur von $[Ln_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (14 bis 23).....	68
Abbildung 54: Elementarzelle von $[Dy_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (14 bis 23). Links Sicht auf die a-b-Ebene und rechts auf die a-c-Ebene.	69
Abbildung 55: Reaktionsgleichung für die Synthese von $[Dy_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2] \cdot 2MeOH$ (19).	70
Abbildung 56: Asymmetrische Einheit von $[Eu_2L_4(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (24) mit Sicht auf die Fehlordnung von Nitrat anion und Wasserliganden.....	72
Abbildung 57: Elementarzelle des $[Dy_2L_4(NO_3)_2(H_2O)_2]$ -Isomers (26). Links die Sicht auf die a-c-Ebene und rechts die Sicht auf die b-c-Ebene.....	72
Abbildung 58: UV/Vis-Spektrum von $[Ln_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplexen (Ln: Dy schwarz, Y rot) und 9,10-Phenanthrendion (blau)).	74
Abbildung 59: UV/Vis-Spektren von $[Ln_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplexen mit Ln: Sm (schwarz), Tb (rot), Dy (blau), Ho (grün), Er (orange), Yb (Lila), Lu (grau) und Y (magenta).	76
Abbildung 60: Vergleich der Reflexion mit der Absorption von $[Y_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplex (14) im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 800 nm.	77
Abbildung 61: Reaktion von 9,10-Phenanthrendion zu 9,10-Phenanthrensemiquinonat und zurück.	77
Abbildung 62: UV/Vis-Spektren in Methanollösung. Linke Seite 9,10-Phenanthrendion in verschiedenen Konzentrationen und rechte Seite UV/Vis-Spektren verschiedener Lanthanoide in Lösung.....	78
Abbildung 63: UV/Vis-Spektren von $[Dy_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (19), $[Er_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (21) und $[Yb_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (22) mit jeweils vergrößertem nahen IR-Bereich.....	80
Abbildung 64: Links: Modell der Anordnung der Liganden im $[Y_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplexes (14) für die Berechnung ^[31] des HS-Zustandes und der BS-Zustände. Rechts: Modell des HS-Zustandes und die drei relevanten BS-Zustände, die berechnet worden sind.	83
Abbildung 65: Linke Seite χT -Produkt des $[Gd_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ -Komplexes (17) bei einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe in Abhängigkeit von der Temperatur und auf der rechten Seite die Magnetisierung in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei konstanten Temperaturen (rot: 2 K, blau: 3 K und grün: 5 K).	84
Abbildung 66: Die Ergebnisse der Simulation von χT und Magnetisierung von (17) mittels Phi. Links das χT -Produkt und rechts die Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (2 K grün, 3 K blau und 5 K rot).....	85
Abbildung 67: Magnetisierung von $[Ho_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (20), $[Tb_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (18), $[Dy_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (19), $[Dy_2L_4(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (26) und $[Er_2L_4(NO_3)_2(MeOH)_2]$ (21) in Abhängigkeit vom Magnetfeld bei verschiedenen Temperaturen.	86

Abbildung 68: χ T-Produkt den zweikernigen $[\text{Ho}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (20), $[\text{Tb}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (18), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (19), $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (26) und $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (21) Komplexe in Abhängigkeit von der Temperatur.....	89
Abbildung 69: Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitätsmessungen: oben $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (19) und $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (26) und unten $[\text{Er}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (21) in Abhängigkeit von der Frequenz.	90
Abbildung 70: Arrhenius-Plots für beide zweikernige Dy-Komplexe. Links $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{MeOH})_2]^-$ (19) und rechts $[\text{Dy}_2\text{L}_4(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ (26).	91
Abbildung 71: Molekülstruktur eines $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexes (Ln: Ce, Nd, Dy) (28, 29 und 30). Zur besseren Übersichtlichkeit wurden keine Wasserstoffatome dargestellt.	92
Abbildung 72: $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ mit Ln = Ce, Nd und Dy (28 bis 30) bilden in Kristallen über die äquatorialen Phenanthrensemiquinone-Liganden Ketten über π -Stacking.	93
Abbildung 73: Packung von $[\text{Ln}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ -Komplexen (Ln: Ce, Nd, Dy) (28 bis 30) im Kristall.	94
Abbildung 74: UV/Vis-Absorptionsmessungen von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (30) mittels KBr-Pressling bei verschiedenen Konzentrationen.	95
Abbildung 75: Links das χ T-Produkt bei einem angelegten Magnetfeld von 1000 Oe und die Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (rot: 2 K, blau: 3 K und grün: 5 K) und rechts das Hystereseverhalten bei verschiedenen Temperaturen (grün: 2 K, rot: 4 K und blau: 10 K) von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (30).	96
Abbildung 76: Frequenzabhängige Out-of-Phase-AC-Suszeptibilitätsmessung von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (30): das Out-of-Phase-Signal χ''	98
Abbildung 77: Arrhenius-Plot von $[\text{Dy}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$ (30).	99
Abbildung 78: Schematischer Aufbau des Modellkomplexes $[\text{Y}_2\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ (rechts) und Nummerierung der Phenanthrensemiquinonato-Liganden für die Berechnung der Energien. High-Spin-Zustand und die acht verschiedenen Broken-Symmetrie-Zustände (links), welche durch drehen der Spins erzeugt werden können.	100
Abbildung 79: Links das Modell für den High-Spin-Zustand und Rechts des Broken-Symmetrie-Zustands für die Berechnung der intramolekularen Austauschkopplung zwischen zwei Modellkomplexen $[\text{Y}_2\text{L}_6(\text{MeOH})_2]$	101
Abbildung 80: Molekülstruktur von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (30). Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt.	102
Abbildung 81: Packung von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (31) im Kristall. Auf der linken Seite ist die Fläche a - b zu sehen und auf der rechten Seite die Fläche b - c.	104
Abbildung 82: UV/Vis-Spektrum von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (31) in zwei verschiedenen Konzentrationen und Messdauer.	105
Abbildung 83: Links das χ T-Produkt und rechts die Magnetisierung von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (31) bei verschiedenen Temperaturen.	107
Abbildung 84: Out-of-Phase-AC-Suszeptibilität von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (31). Links χ'' in Abhängigkeit von der Frequenz und rechts χ' in Abhängigkeit von der Temperatur.	108
Abbildung 85: Arrhenius-Plot von $[\text{Er}_2\text{L}_4\text{Cl}_2(\text{MeOH})_2]$ (31).	109
Abbildung 86: Molekülstruktur von Diphenanthro-1,4-dioxin (32 und 33).	110
Abbildung 87: UV/Vis-Messung von 9,10-Phenanthrendion und Diphenanthro-1,4-dioxin (32) dunkelgrüne Kristalle.	111
Abbildung 88: Massenspektren von Diphenanthro-1,4-dioxin (32) oben dunkelgrüne Kristalle und unten gelbe Kristalle (33).	113
Abbildung 89: Verschiedene Liganden, die auch Semiquinonato-Komplexe bilden können: a) Pyren-4,5-dion, b) Pyrene-4,5,9,10-dion, c) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion, d) 3,6-R-9,10-Phenanthrendion und e) Acenaphthalendion.	117

Abbildung 90: Verschiedene 1,2,3-Triazole und erhaltene Ln₁₂-Koordinationscluster:
a) 1,2,3-Triazol b) Benzotriazol c) Naphthotriazol d) Anthrazentotriazol e)
Phenanthrotriazol f) Pyrenetriazol. 121

Abbildung 91: Verschiedene Liganden, die auch Semiquinonato-Komplexe bilden
können: a) Pyren-4,5-dion, b) Pyrene-4,5,9,10-dion, c) 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion,
d) 3,6-R-9,10-Phenanthrendion und e) Acenaphthalendion. 124

10.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Magnetisches Verhalten in Abhängigkeit von der Suszeptibilität.	6
Tabelle 2: Kristalldaten zu 9,10-Phenanthrendion.	20
Tabelle 3: Die wichtigsten Bindungsabstände (in Å) von Dion, Semiquinon und Diol.	23
Tabelle 4: Abstände (in Å) der wichtigsten Atome in der Kristallstruktur. ^[74]	28
Tabelle 5: Vergleich der Kristalldaten der beiden Gadolinium-Komplexe.	30
Tabelle 7: Zusammenfassung der Ln ₁₂ -Koordinationscluster.	62
Tabelle 8: Zusammenfassung 1 der Kristalldaten von Ln ₁₂ -Koordinationsclustern. .	62
Tabelle 9: Zusammenfassung 2 der Kristalldaten von Ln ₁₂ -Koordinationsclustern. .	63
Tabelle 10: Kristalldaten von [Ln ₂ L ₄ (NO ₃) ₂ (MeOH) ₂]-Komplexen mit Ln: Y, Sm, Eu und Gd.	70
Tabelle 11: Kristalldaten von [Ln ₂ L ₄ (NO ₃) ₂ (MeOH) ₂]-Komplexen mit Ln: Ho, Er, Yb und Lu.	71
Tabelle 12: Isomere der zweikernigen Lanthanoidkomplexe.	73
Tabelle 13: Daten zu dem UV/Vis-Spektrum des Dysprosiumdimers (in Abbildung 58 schwarz) und des Yttriumdimers (in Abbildung 58 rot).	74
Tabelle 14: Zusammenfassung der Banden der UV/Vis-Spektren.	79
Tabelle 15: Theoretische Werte für ungekoppelte Lanthanoide und Ergebnisse der magnetischen Messungen für das χT-Produkt.	81
Tabelle 16: Übersicht der Kristalldaten von [Ln ₂ L ₆ (MeOH) ₂]-Komplexen.	94
Tabelle 17: Kristalldaten von [Er ₂ L ₄ Cl ₂ (MeOH) ₂] (31).	103
Tabelle 18: Zusammenfassung der Kristalldaten von Diphenanthro-1,4-dioxin in dunkelgrüner (32) und gelber (33) Kristallstruktur.	111
Tabelle 19: Zusammenfassung der Absorption von 9,10-Phenanthrendion und Diphenanthro-1,4-dioxin (32).	112
Tabelle 22: Komplexvariante in Abhängigkeit vom Gegenion und dem Ionenradius von La bis Gd. ^[26]	116
Tabelle 23: Komplexvarianten in Abhängigkeit vom Gegenanions und dem Ionenradius von Tb bis Lu. ^{[26][90]}	116
Tabelle 24: Übersicht über zweikernige Lanthanoidkomplexe, die Einzelmolekülmagneten-Verhalten aufweisen.	117

10.6 Literaturverzeichnis

- [1] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villian, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, New York, **2006**.
- [2] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 268–297.
- [3] R. Tiron, W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, G. Christou, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 140407.
- [4] W. Wernsdorfer, N. Aliaga-Alcalde, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Nature* **2002**, *416*, 406–409.
- [5] M. N. Leuenberger, D. Loss, *Nature* **2001**, *410*, 789–793.
- [6] G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065–2075.
- [7] H. Ke, G. F. Xu, L. Zhao, J. Tang, X. Y. Zhang, H. J. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10335–10338.
- [8] R. Sessoli, A. K. Powell, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2328–2341.
- [9] R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, *365*, 141–143.
- [10] R. Sessoli, H. L. Tsai, A. R. Schake, S. Wang, J. B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1804–1816.
- [11] T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, *B36*, 2042–2046.
- [12] J. A. Maurer, I) Structure-Function Analysis of the Mechanosensitive Channel of Large Conductance; II) Design of Novel Magnetic Materials Using Crystal Engineering, Pasadena (California), **2002**.
- [13] J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [14] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, New York, **1993**.
- [15] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubener Studienbücher Chemie, Leipzig, **1999**.
- [16] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, New York, **1963**.
- [17] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balestro, *Nature* **2012**, *488*, 357–360.
- [18] S. Thiele, F. Balestro, R. Ballou, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, *Science (80-.)*. **2014**, *344*, 1135–1138.
- [19] A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5873–5874.
- [20] N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Y. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8694–8695.
- [21] N. Ishikawa, M. Sugita, N. Tanaka, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5498–5500.
- [22] N. Ishikawa, S. Otsuka, Y. Kaizu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 731–733.
- [23] N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3650–3651.

- [24] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2117–2121.
- [25] H. Leuken, *Magnetochemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1999**.
- [26] H. L. C. Feltham, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *276*, 1–33.
- [27] D. Gatteschi, a Caneschi, L. Pardi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054–8.
- [28] L. Bokacheva, A. D. Kent, M. A. Walters, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1717–1721.
- [29] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, B. Barbara, *Nature* **1996**, *383*, 145 – 147.
- [30] D. Ruiz-Molina, G. Christou, D. N. Hendrickson, *Mol. Cryst. Lig. Cryst.* **2000**, *343*, 17 – 27.
- [31] T. Bodenstern, Entwicklung Und Anwendung von Multifrequenzverfahren Zur Beschreibung Magnetischer Eigenschaften von Metallkomplexen, Karlsruher Institut für Technologie, **n.d.**
- [32] S. Boeck, C. Freysoldt, A. Dick, L. Ismer, J. Neugebauer, *Comp. Phys. Comm.* **2011**, 543 – 554.
- [33] J. Handley, D. Collison, D. C. Garner, M. Helliwell, R. Docherty, J. R. Lawson, P. A. Tasker, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1085–1087.
- [34] I. Dugdale, J. B. Cotton, *Corros. Sci.* **1963**, *3*, 69 – 74.
- [35] D. Chadwick, T. Hashemi, *Corros. Sci.* **1978**, *18*, 39 – 51.
- [36] W. Wang, D. W. Fu, X. Bin Xu, Q. Ye, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 467–471.
- [37] L. F. Jones, G. Rajaraman, J. Brockman, M. Murugesu, E. C. Sañudo, J. Raftery, S. J. Teat, W. Wernsdorfer, G. Christou, E. K. Brechin, et al., *Chem. - A Eur. J.* **2004**, *10*, 5180–5194.
- [38] J. Tabernor, L. F. Jones, S. L. Heath, C. Muryn, G. Aromi, J. Ribas, E. K. Brechin, D. Collison, *Dalton Trans.* **2004**, 975–976.
- [39] J. C. Plakatouras, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **1992**, *11*, 2657–2672.
- [40] K. Zhu, H. Chen, S. Nishihara, G. X. Liu, X. M. Ren, *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 4780–4784.
- [41] S. Biswas, M. Tonigold, M. Speldrich, P. Kögerler, D. Volkmer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3094–3101.
- [42] T. Wu, M. Li, D. Li, X. C. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 568–574.
- [43] H. M. J. Hendriks, P. M. W. L. Birker, G. C. Verschoor, R. Jan, *J. C. S. Dalt.* **1982**, *5*, 623–631.
- [44] K. Skorda, T. C. Stamatatos, A. P. Vafiadis, A. T. Lithoxidou, A. Terzis, S. P. Perlepes, J. Mrozinski, C. P. Raptopoulou, J. C. Plakatouras, E. G. Bakalbassis, *Inorganica Chim. Acta* **2005**, *358*, 565–582.
- [45] V. L. Himest, A. D. Mighell, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 211–212.
- [46] Y. X. Yuan, P. J. Wei, W. Qin, Y. Zhang, J. L. Yao, R. A. Gu, *Eur. J. Inorg.*

- Chem.* **2007**, 4980–4987.
- [47] C. Papatriantafyllopoulou, E. Diamantopoulou, A. Terzis, N. Lalioti, V. Tangoulis, S. P. Perlepes, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 454–460.
- [48] C. Papatriantafyllopoulou, E. Diamantopoulou, A. Terzis, V. Tangoulis, N. Lalioti, S. P. Perlepes, *Polyhedron* **2009**, *28*, 1903–1911.
- [49] C. Gkioni, V. Psycharis, C. P. Raptopoulou, *Polyhedron* **2009**, *28*, 3425–3430.
- [50] J.-C. Rybak, K. Müller-Buschbaum, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **2010**, *636*, 126–131.
- [51] K. Müller-Buschbaum, Y. Mokaddem, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, *3*, 2000–2010.
- [52] Y.-L. Miao, J.-L. Liu, J.-D. Leng, Z.-J. Lin, M.-L. Tong, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 3345.
- [53] O. Iasco, G. Novitchi, E. Jeanneau, W. Wernsdorfer, D. Luneau, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7373–7375.
- [54] T. N. Hooper, J. Schnack, S. Piligkos, M. Evangelisti, E. K. Brechin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4633–4636.
- [55] R. a. Layfield, J. J. W. McDouall, S. a. Sulway, F. Tuna, D. Collison, R. E. P. Winpenny, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 4442–4446.
- [56] P. H. Lin, T. J. Burchell, R. Clérac, M. Murugesu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8848–8851.
- [57] S. Y. Matsuzaki, M. Gotoh, A. Kuboyama, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *142*, 127–139.
- [58] A. D. Rae, A. C. Willis, *Zeitschrift für Krist.* **2003**, *218*, 221–230.
- [59] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45–87.
- [60] F. Calderazzo, C. Forte, F. Marchetti, G. Pampaloni, L. Pieretti, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 781–789.
- [61] K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalt. Trans.* **2007**, 1552–66.
- [62] Y. Harada, Y. Matsunaga, *Commun. Short* **1961**, *2424*, 585–586.
- [63] A. Kuboyama, *Chem. Soc. Jap.* **1960**, *33*, 1027–1030.
- [64] D. M. Togashi, D. E. Nicodem, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2004**, *60*, 3205–3212.
- [65] K. H. Meyer, *Chem. Ber.* **1908**, *41*, 2568 – 2576.
- [66] J. Knox, H. R. Innes, *J. Chem. Soc.* **1914**, *105*, 1451–1456.
- [67] P. J. Crowley, H. M. Haendler, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 904–909.
- [68] F. Rohrscheie, L. a. Balch, H. Holm, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1542–1551.
- [69] C. Floriani, R. Henzi, F. Calderazzo, *J. C. S. Dalt. Trans.* **1972**, 2640 – 2642.
- [70] N. S. Foundation, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5573–5574.
- [71] R. M. Buchanan, S. L. Kessel, H. H. Downs, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7894–7900.

- [72] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6450–6455.
- [73] M. W. Lynch, R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1038 – 1046.
- [74] R. M. Buchanan, S. L. Kessel, H. H. Downs, C. G. Pierpont, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7894 – 7900.
- [75] J. S. Valentine, D. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5795 – 5797.
- [76] A. Dei, D. Gatteschi, C. A. Massa, L. A. Pardi, S. Poussereau, L. Sorace, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4580–4586.
- [77] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, L. Sorace, K. Vostrikova, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 246–248.
- [78] D. M. Low, L. F. Jones, A. Bell, E. K. Brechin, T. Mallah, E. Rivière, S. J. Teat, E. J. L. McInnes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3781–3784.
- [79] R. Shaw, R. H. Laye, L. F. Jones, D. M. Low, C. Talbot-eckelaers, Q. Wei, C. J. Milios, S. Teat, M. Helliwell, J. Raftery, et al., *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4968–4978.
- [80] N. E. Brese, M. O’Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **1991**, *47*, 192–197.
- [81] P. L. Roulhac, G. J. Palenik, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 118 – 121.
- [82] D. N. Woodru, R. E. P. Winpenny, R. A. Lay, **2013**.
- [83] D. Zhang, X. Wang, Z. Qiao, D. Tang, Y. Liu, Q. Huo, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12505–12510.
- [84] A. Hijazi, W. Pfliederer, *Nucleosides Nucleotides* **1986**, *5*, 243 – 252.
- [85] K. E. Preuss, *Polyhedron* **2014**, *79*, 1–15.
- [86] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369–2387.
- [87] S. Farid, D. Hess, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3747 – 3764.
- [88] U. Weiss, H. Ziffer, J. M. Edwards, *Aust. J. Chem.* **1971**, *24*, 657–659.
- [89] L. Forlani, A. Lugli, D. Nanni, P. E. Todesco, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1994**, *2*, 1291–1293.
- [90] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751 – 767.
- [91] P. Singla, P. Kaur, K. Singh, *Talanta* **2014**, *130*, 571–576.
- [92] E. Nardi, L. Chen, S. Clair, M. Koudia, L. Giovanelli, X. Feng, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 27549 – 27553.
- [93] A. D. Khalaji, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2007**, *63*, m2848–m2848.
- [94] W.-J. Shi, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2009**, *65*, m653–m653.
- [95] J. Zhao, H. Zhang, Z. Zhang, H. Zhao, G. Zhu, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2011**, *67*, m1422–m1423.
- [96] A. B. Gaspar, M. Carmen Muñoz, J. A. Real, *Comptes Rendus l’Académie des*

- Sci. - Ser. IIC - Chem.* **2001**, 4, 193–196.
- [97] K. Larsson, L. Öhrström, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, 357, 657–664.
- [98] A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11910 – 11913.
- [99] R. D. Shannon, C. T. Prewitt, *Acta Cryst.* **1969**, B25, 925.
- [100] G. Yasuda, H. Kimoto, *J. Heterocycl. Chem.* **1998**, 35, 365 – 369.
- [101] A. A. Taherpour, M. Faraji, **2008**.
- [102] G. M. Sheldrick, SHELXTL, 6.12, **2003**, Bruker AXS.
- [103] K. Brandenburg, Diamond, 3.1, **2008**, Crystal IMPACT GbR.
- [104] K. Brandenburg, Diamond, 4.1, **2015**, Crystal IMPACT GbR.
- [105] Stoe, WinXPow, V2.25, **2005**, Stoe & Cie GmbH.

10.7 Danksagung

An dieser Stelle danke ich all denjenigen, die mich unterstützt haben und ohne die diese Dissertation nicht oder nicht in der vorliegenden Form möglich gewesen wäre.

Zu allererst gilt mein herzlicher Dank Prof. Dr. Annie Powell, die mir die Dissertation unter ihrer Betreuung ermöglicht und mich in vielfältiger Weise dabei unterstützt hat. Danke für das angenehme und offene Arbeitsklima, in dem Diskussionen aller Art stets möglich und erwünscht waren. Danke für das viele Feedback und die Vorschläge, die meine Arbeit nach vorne gebracht haben. Und danke für die Vermittlung und die Unterstützung meiner Aufenthalte in England und Irland, die nicht nur meine Dissertation, sondern auch mich persönlich weitergebracht haben.

Vielen Dank an Dr. Christopher Anson, der seine Expertise auf dem Gebiet der Kristallographie und vor allem beim Refinement stets gerne und engagiert eingebracht hat. Er hat mich bei der Kristallographie wesentlich unterstützt und einiges an Wissen vermittelt. Er war stets bereit, sein Wissen zu teilen und hatte gerade in der heißen Phase am Ende immer Zeit für mich.

Ein Dankeschön geht an PD K. Fink und Dr. Tilmann Bodenstein vom Institut für Nanotechnologie am Campus Nord des KIT, die die DFT-Rechnungen für die antiferromagnetisch gekoppelten Liganden durchgeführt haben. Danke für die Unterstützung und die konstruktive Zusammenarbeit.

Ich danke Dr. Irina Kühne, die mich als langjährige und immer gute Kollegin durch meine Dissertationszeit begleitet hat. Danke für die Rückmeldungen zur Arbeit, danke für die Hilfe bei den Bildern und insgesamt: Danke für die gute Zeit!

Vielen Dank an Dr. Valeriu Mereacre für die SQUID-Messungen und die Diskussion zu den erhaltenen Daten. Diese waren essentiell für das Kapitel der zweikernigen Lanthanoiddimere.

Danke an Dr. Martin Schlageter für die vielen synthetischen Diskussionen. Diese haben mich immer einen Schritt vorwärts gebracht.

Ich danke auch Dr. Markus Schroth, dass er das Pulverdiffraktometer wieder zum Laufen gebracht hat.

Für die vielen Massenspektren und die Diskussion dazu danke ich Petra Smie ganz herzlich.

Von Frau Berberich habe ich immer schöne NMR-Spektren und eine Diskussion dazu erhalten, dafür danke ich Ihnen.

Ich danke Sebastian Schmidt für die magnetischen Messungen, die Du für mich gemacht hast, nachdem Valeriu uns verlassen hat, und für die Korrekturen und Anregungen am magnetischen Teil dieser Dissertation.

Danke an Nadine Zilian für die vielen Korrekturen und Anregungen für diese Dissertation.

Vielen Dank an Gertraud Amschlinger, die mir bei vielen administrativen Problemen rund um die Dissertation und auch außerhalb geholfen hat.

Dem Arbeitskreis Powell als Ganzes möchte ich danken für die Internationalität und die gegenseitige Toleranz, die dort das Arbeitsklima wesentlich prägt und zu guten Ergebnissen mit beiträgt.

Ich danke meiner Frau Nicole dafür, dass sie mir den Rücken frei gehalten hat. Sei es mit dem Anbau oder den Hausarbeiten. Ohne sie wäre die Arbeit nicht so möglich gewesen wie ich es gemacht habe.

Ich danke auch meiner kleinen Tochter Lara, die mich zu so mancher nötiger Pause gebracht hat.

Vielen Dank an meine Eltern und Schwiegereltern, die mir den Rücken frei gehalten haben, in dem sie Lara in regelmäßigen Abständen gehütet haben.

Last but not least vielen Dank an Dominik, der mir sein Werkzeug und den Notebook-Kühler zur Verfügung gestellt hat. Sonst wäre es auf der Zielgeraden noch wesentlich stressiger geworden.