Darstellung und Charakterisierung von einzelmolekular magnetischen Molekülen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades:

Doktor der Naturwissenschaften

an der

Universität Konstanz, im Fachbereich Chemie und Fachbereich Physik

Vorgelegt von

Stefan Christoph Ambrus

Konstanz, 2012

Tag der mündlichen Prüfung:

15.11.2012

1. Referent:

Professor Dr. Groth

2. Referent:

Privatdozent Dr. Fonin

Konstanzer Online-Publikations-System (KOPS)
URL: http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:352-209400

Meiner Familie und meinen Freunden

„Man kann die Welt vollkommen verstehen, sie aber trotzdem immer nur in Bildern und mit Gleichnissen beschreiben“ nach W. Heisenberg

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Januar 2010 bis August 2012 im Fachbereich Chemie der Universität Konstanz, in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. U. Groth und am Lehrstuhl von Professor U. Rüdiger im Fachbereich Physik, unter Privatdozent Dr. M. Fonin.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. U. Groth und Herrn PD. Dr. M. Fonin danken, im speziellen für die Überlassung eines vielseitigen und herausfordernden Themas, sowie die freundliche Aufnahme und das entgegengebrachte Vertrauen. Besonders in Anbetracht der Tatsache, dass für mich die synthetische Arbeit in der organischen Chemie bereits ein gutes Stück in der Vergangenheit lag.

Herrn Prof. Dr. G. Müller möchte ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission danken.

Der deutschen Forschungsgemeinschaft, im Besonderen dem SFB 767 verdanke ich die Finanzierung meiner Arbeit.

Ich möchte mich bei meinen Kollegen sowohl in Physik als auch Chemie bedanken.

Dank gebührt auch Herrn Dr. Drescher, durch den ich erst in den Genuss kam, in Konstanz arbeiten zu können.

Im besonderen Danke ich Herrn Dr. T. Huhn für seine unvergleichliche Art mich zu unterstützen. Danken möchte ich Dr. Elizabeta Cavar, dafür, dass sie sich in Dingen der Physik immer Zeit und die notwendige Geduld für mich nahm.

Herrn S. Bouvron, und P. Erler für die interessante Kooperation und Erörterungen aus der Sicht der Physik, A. Laptev danke ich für die SQUID Messungen.

Ich möchte M. Bein, A. Früh sowie M. Keil und T. Schosser Physik danken, dass ich spannende Gespräche mit ihnen führen und von ihnen auf vielerlei Ebene lernen durfte.

Danken möchte ich selbstredend und im Besonderen allen Mitgliedern der AG Groth:

Dem Dublett Dr. C. Bucuroia, Dr. D. David, für unterhaltsame Gespräche und Momente;

Dr. T. Wesch, der morgens beinahe so früh hier war, wie ich, für viel Hilfe, besonders zu Beginn meiner Arbeit;

Dr. A. Meißner, für Hilfreiche Hinweise ;

Jannic möchte ich im Besonderen für die Einführung einer ganz speziellen englischen Vokabel in mein Leben danken – crunchy „S;
JO möchte ich für seine gaaaanz spezielle Art danken er selbst zu sein;
Juliane möchte ich für ihre unvergleichliche Art danken, außerordentlich durch mich aufgebracht zu sein, zugleich aber (und im Besonderen) für die oft heilsam heiteren Momente im Labor danken;
Frau Dr. R. Miller möchte ich für die einzig „wahre Shakira“ danken.
Johannes meinem einzigen MEISTER möchte ich für seine unglaubliche Geduld und Freundschaft danken, die er mir in dieser Zeit entgegenbrachte.
Allen weiteren Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, die nur kurz mein Leben betraten, aber oft längere Spuren hinterließen…
- der ganzen Arbeitsgruppe für die oft unterhaltsame und gute Zeit! Oft vom frühen Morgen und manchmal bis spät in die Nacht und auch in Wochenenden hinein.
Den beiden Damen M. Quentin und F. Stuckenbrock danke ich für jede Form von Hilfe, die oft weit über das zu Erwartende und Kollegiale hinausging.
Besonderer Dank gebührt meinen Freunden, diese sind zu zahlreich um sie alle persönlich zu nennen: für die schöne Zeit und das Ertragen eines angehenden Wissenschaftlers in Ihrer Mitte.
Endlich möchte ich meiner Familie danken, euch allen, dafür, dass ihr diesen langen und oft holprigen Weg immer ein Stück weit mit mir gegangen und mir beigestanden und mit mir gehofft, gelacht aber auch gebangt habt.

Besonderer Dank gilt den unermüdlichen und hilfsbereiten Korrektoren dieser Arbeit:
J. Drexsler, P. Erler, C. Oehler

Oft fand ich die Weisheit & Gelassenheit in Momenten mit euch und durch euch; beim Lachen und Sinnieren aber auch beim Feiern und Tanzen – Schade, dass Momente der Erleuchtung und des Glücks so schnell vergehen, selbst im Verblassen jedoch geben Sie meinem Leben mehr Licht als der hellste Tag!

Danke euch – meinen Freunden und Lehrmeistern im Leben

Inhaltsverzeichnis

Danksagung V
Inhaltsverzeichnis VII
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen X
Eidesstattliche Erklärung 1
1 Einleitende Grundlagen 3
1.1 Information 3
1.2 Geschichtliches 1
1.3 Einzelmolekülmagnete (SMM) 2
1.4 Die untersuchten Komplexe 7
1.4.1 Die Komplexe der Mangan$_{12}$Acetat Familie 7
1.4.2 Die Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie 10
1.4.3 Die Phthalocyaninkomplexe 12
2 Aufgabenstellung 16
3 Ergebnisse und Diskussion 17
3.1 Die Komplexe der Mangan-Acetat Familie 17
3.1.1 Synthese [$Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}$] (1a) 17
3.1.2 Synthese [$Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_4F)_{16}(EtOH)_4$] (2a) 19
3.1.3 Synthese [$Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4$] (3a) 20
3.1.4 Moleküle zur Oberflächenfunktionalisierung 21
3.1.5 Abscheidung von Mangan$_{12}$Acetat-Komplexen auf funktionalisierten Goldoberflächen 23
3.1.6 Electrospray Deposition (ESD) 28
3.1.7 Analytik der Komplexe der Mangan$_{12}$Acetat Familie 33
3.1.8 NMR Spektroskopie 33
3.1.9 Massenspektrometrie 33
3.1.10 Röntgenstrukturermittlung 37
3.1.11 Magnetische Messungen (SQUID -Messungen) 38
3.2 Die Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie 39
3.2.1 Synthese [$Fe_4(OCH_3)_6(dpm)_6$] (1b) 39
3.2.2 Synthese [$Fe_4(BrPe)_2(acac)_6$] (2b) 42
3.2.3 Synthese [$Fe_4(Pe)_2(dpm)_6$] (3b) 42
3.2.4 Synthese [$Fe_4(BrPe)_2(dpm)_6$] (4b) 43
3.2.5 Synthese [$Fe_4(PhenylPe)_2(dpm)_6$] (5b) 43
3.2.6 Synthese [$Fe_4(Tris)_2(dpm)_6$] (6b) 44
3.2.7 Synthese der tripodalen (axialen) Ligandmoleküle 44
3.2.8 Synthese Monobrompentaerythritol (7b) 46
3.2.9 Synthese Monomercaptopentaerythritol (8b) 47
3.2.10 Synthese Phenylpentaerythritol (9b) 48
3.2.11 Analytik der Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie 49
3.2.12 NMR Spektroskopie 49

3.2.13 IR Spektroskopie ... 50
3.2.14 Massenspektrometrie ... 50
3.2.15 Röntgenstrukturermittlung ... 50
3.2.16 Magnetische Messungen (SQUID Messungen) ... 52
3.3 Die Phthalocyaninkomplexe ... 52
3.3.1 Allgemeine Synthese und mögliche Mechanismen ... 52
3.3.2 Synthese des (Di)Lithiumphthalocyanin ... 55
3.2.3 Synthese der pdnderivate ... 67
3.2.4 Synthese [4,5-Dibromphthalocyanin] ... 67
3.2.5 Synthese [4,5-Dichlorphthalodinitril] ... 69
3.2.6 Synthese [Allgemeine Substitution von 4-Nitrophthalodinitril] ... 71
3.2.7 Synthese [Allgemeine Substitution von 4,5-Dichlorphthalodinitril] ... 72
3.2.8 Synthese der einfachen Phthalocyanine von D-Block Elementen ... 73
3.2.9a Variante A) Umsetzung aus dem Dinitril ... 73
3.2.9b Variante B) Umsetzung aus Phthalsäure oder deren Anhydrid ... 74
3.2.10 Synthese [$Fe(C_{32}H_{16}N_8)$] und [$Fe(C_{32}H_{16}N_8)X$] ... 75
3.2.11 Synthese [$Co(C_{32}H_{16}N_8)$] und Vergleich mit käuflich erwerblichem von ABCR ... 75
3.2.12 Synthese [$Cu(C_{32}H_{16}N_8)$] ... 77
3.2.13 Synthese der Doppeldecker ... 77
3.2.14 Synthese [$Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2$] ... 80
3.2.14a Variante A) aus Phthalodinitril in Lösung ... 80
3.2.14b Variante B) aus Phthalodinitril in abgeschmolzener Ampulle ... 82
3.2.14c Variante C) aus Harnstoff und Phthalsäure/Anhydrid ... 83
3.2.15 Synthese [$Sm(C_{32}H_{16}N_8)_2$] ... 83
3.2.16 Synthese [$Pr(C_{32}H_{16}N_8)_2$] ... 84
3.2.17 Synthese [$La(C_{32}H_{16}N_8)_2$] ... 84
3.2.18 Analytik der Phthalocyaninkomplexe ... 85
3.2.19 NMR Spektroskopie ... 85
3.2.20 Massenspektrometrie ... 85
3.2.21 Röntgenstrukturermittlung ... 87
3.2.22 UV-Vis Spektroskopie ... 88
3.2.23 IR-Spektroskopie ... 89
3.2.24 Magnetische Mesungen ... 89
3.2.25 Oberflächenpräparation ... 89
3.2.26 ESD an Phthalocyaninkomplexen ... 92
4 Zusammenfassung und Ausblick ... 93
4.1 Die Komplexe der $Mangan_{12}$Acetat Familie ... 93
4.2 Die Komplexe der $Eisen_4$Methanolat Familie ... 94
4.3 Die Phthalocyaninkomplexe ... 95
5 Experimenteller Teil ... 96
5.1 Allgemeine Synthesen sowie Bemerkungen zur Aufreinigung ... 96
5.2 Die Komplexe der $Mangan_{12}$Acetat Familie ... 100
5.2.0 Darstellung der linker (4a) (5a) ... 100
5.2.1 Darstellung von 4-MTFB (4a) ... 100
5.2.2 Darstellung von 4-MOBCA (5a) ... 101

5.2.3 Darstellung von $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ (1a) 102
5.2.4 Darstellung von $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_4F)_{16}(EtOH)_4]$ (2a) 103
5.2.5 Darstellung von $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4]$ (3a) 103
5.3 Die Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie 104
Axiale Ligandmoleküle 104
5.3.0 Monobrompentaerythritol (7b) 104
5.3.0a Monomercaptopentaeryltritol (8b) 105
5.3.0b Phenylpentaerythritol (9b) 106
5.3.1 Darstellung von $[Fe_4(OCH_3)_6(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (1b) 107
5.3.2 Darstellung von $[Fe_4(C_5H_9O_4)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (3b) 107
5.3.3 Darstellung von $[Fe_4(C_5H_8O_3Br)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (4b) 108
5.3.4 Darstellung von $[Fe_4(C_{10}H_{11}O_3)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (5b) 108
5.3.5 Darstellung von $[Fe_4(C_4H_8NO_3)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (6b) 109
5.4 Die Phthalocyaninkomplexe 110
5.4.0a Darstellung von 4,5-Dibromphthalodinitril 110
5.4.0b Darstellung von 4,5-Dichlorphthalodinitril 111
5.4.0c Substitution von 4-Nitrophthalodinitril 112
5.4.0d Substitution von 4,5-Dichlorophthalodinitril 113
5.4.0e Perdeuterophthalodinitril 114
5.4.1 Dilithiumphthalocyanin 114
5.4.2 Phthalocyanin aus 4-Methylphthalodinitril 115
5.4.3 Phthalocyanin aus 4,5-Dichlorophthalocyanin 115
5.4.4 Phthalocyanin aus 3,4,5,6-Tetrachlorophthalocyanin 116
5.4.5 Monolithiumhydrogenphthalocyanin 117
5.4.6 Darstellung von $[Tb(Pc)_2]$ 118
5.4.7 Darstellung von $[Sm(Pc)_2]$ 119
5.4.8 Darstellung von $[Pr(Pc)_2]$ 120
5.4.9 Darstellung von $[La(Pc)_2]$ 120
Umgang mit dem Mehrzonenofen 121
Betrieb des Ofens 125
Betrieb des Öldiffusionspumpstandes 126
Checkliste Pumpstand (groß): 127
Checkliste Pumpstand (klein): 128
Checkliste Ofen: 129
Literaturverzeichnis 130
Abbildungsverzeichnis: 136

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

6-Ol/6-OH	Hexylalkohol
Acac	acetylacetonat
AFM	Atomic force microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
a.u.	Arbiträre Einheit (Arbitrary Unit (relativ))
CID	Durch Kollision induzierter Zerfall (Collison Induced Dissociation)
Cp	Cyclopentadien
CRM	Ladungs-Rückstands-Modell (Charge Residue Model)
DCM	Dichlormethan
EI	Elektronen Stoß / Einschlag Ionisierung (Electron Impact Ionization)
ESD	Electrospray Deposition
ESI	Elektrospray-Ionisierung (Electro Spray Ionization)
EtOH	Ethanol
Hdpm	Dipivaloylmethan
IEM	Ionen Verdampfungs Modell (Ion Evaporation Model)
i-Prop	*iso*-Propanol / 2-Propanol
MALDI	Matrix unterstützte Laser Desorptions Ionisation (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization)
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MMTBA	4-MMTBA 4-(Mercaptomethyl)-2,3,5,6-Tetrafluorobenzoesäure
MOBCA	4-MOBCA 4'-Mercapto-2,2',3,3',5,5',6,6'-oktafluorbiphenyl-4-carbonsäure
MS	Massenspektrometer
Pc	Phthalocyanin
Pdn	Phthalodinitril und Derivate
PSD	Zerfall hinter der Ionenquelle (Post Source Decay)

SEM	Scanning electron microscopy (Raster-Elektronen-Mikroskopie)
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
STM	Scanning tunneling microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
STS	Scanning tunneling spectroscopy (Rastertunnelspektrokopie)
*t*Bu	tert-Butyl
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
u	Einheit (Unit)
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie)

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Weitere Personen, insbesondere Promotionsberater, waren an der inhaltlich materiellen Erstellung dieser Arbeit nicht beteiligt.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt

Konstanz,

1 Einleitende Grundlagen

1.1 Information

Prinzipiell wird heutzutage in der Digitaltechnik Information in der Hauptsache binär verarbeitet und gespeichert. Diese Darstellung der Booleschen Logik ist besonders auf Lochkarten eindrucksvoll zu ersehen (visualisiert). Die Einteilung zwischen 1/0 wird heutzutage beispielsweise durch Magnetisierung eines Areals auf einer Festplatte erreicht; das hierzu notwendige Areal lässt sich jedoch nicht beliebig verkleinern, so dass der Miniaturisierung physikalische Grenzen durch die Eigenschaften des Magnetismus gesetzt sind. Im Jahr 1993 haben Sessoli[1] als Erste von Molekülen berichtet, welche als Träger intrinsischer, magnetischer Information dienen könnten. Diese Moleküle weisen unter bestimmten Umgebungsbedingungen, beispielsweise Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt magnetische Eigenschaften auf. Prinzipiell ist der Schritt zu dem momentan kleinsten, denkbaren Informationsträger, dem Molekül, in greifbare Nähe gerückt. Mit dem Zugriff auf verschiedene Quantenzustände könnte sich die Informationstechnologie selbst von dem binären System lösen oder die zusätzlichen Zustände als Informationsträger nutzen, bekannt sind diese und andere Effekte im Zusammenhang mit dem Stichwort Quantencomputer. Im Rahmen dieser Arbeit sollten solche Einzelmolekülmagnete dargestellt und Charakterisiert werden.

1.2 Geschichtliches

Die Geschichte dieser Arbeit beginnt bei T. A. Edison, der erkannte, dass der Stromfluss zwischen einem Glühfaden und einer Elektrode im Vakuum durch Erhöhen der Temperatur des Glühfadens zunimmt. Der nächste Schritt war die Entwicklung der ersten Vakuumdiode durch J. A. Fleming im Jahr 1904.

Der nächste Große Schritt in der Miniaturisierung war die Einführung der Transistoren der Bell Laboratories 1947. Im Jahr 1958 gelang J. Kilby bei Texas Instruments als Erstem der Aufbau eines integrierten Schaltkreises, basierend auf einem Patent von Jacobi[2]. Kurz darauf folgen bereits in den 60er Jahren die ersten Integrierten Schaltkreise aus industrieller Fertigung. Die zunehmende Miniaturisierung führte im Jahr 1965 dazu, dass Gordon E. Moore[3] eine berühmte Theorie aufstellte, wonach durch Verfeinern der Komponenten und neue Technologien etwa alle zwei Jahre mit einer Verdopplung der an einem Mikrochip beteiligten Komponenten zu rechnen sei. Eine Interpretation nach Petty[4], in welcher die relative Größe der beteiligten Komponenten gegen die Zeitachse aufgetragen wird, zeigt anschaulich, dass für eine Zeitraum um das Jahr 2020 die Miniaturisierung der verbauten Komponenten auf Molekularem Niveau angekommen sein muss, um dem Mooreschen Grundsatz zu genügen (Abb. 1). Moore[3] ging 1965 von einer Entwicklung der nächsten 10 Jahre aus und es war keineswegs ersichtlich, je in den molekularen Bereich vorzudringen. Obwohl ursprünglich nur als Prognose gedacht, hat sich die Industrie die Erfüllung diesen „Grundsatzes“ mit dessen zunehmender Popularität zum prestigeträchtigen Grundsatz erhoben.

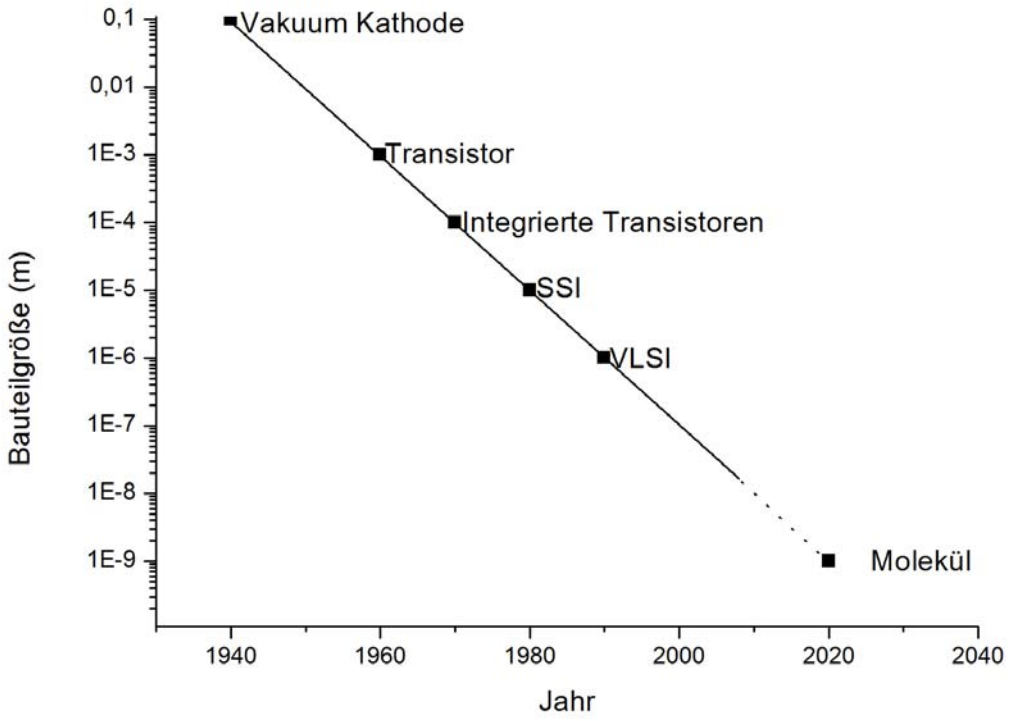


Abbildung 1: Darstellung der Moore Gesetze nach Petty[4].

Diese stetige Verkleinerung hat logische Grenzen, die auf dem Phänomen des Magnetismus beruhen. Es ist davon auszugehen, dass die Technik in Ihrer momentanen Ausrichtung final gegen Moleküle als kleinste Informationsträger konvergiert.

1.3 Einzelmolekülmagnete (SMM)

Magnetismus beschreibt prinzipiell kein einheitliches Phänomen, es gibt verschiedene Formen des Magnetismus, den Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus, Paramagnetismus sowie den Antiferromagnetismus. All diese Formen des Magnetismus basieren jedoch auf dem Wechselwirken magnetischer Areale miteinander, und zeichnen sich durch charakteristische Eigenarten aus. Durch das Interagieren dieser, magnetischen Bezirke kann ein intrinsisches Magnetisches Moment erwachsen, wie in ferro- und ferrimagnetischen Körpern zu beobachten ist. Die Wechselwirkung dieser Areale, kann

jedoch durch externe Faktoren beeinflusst werden. Wird beispielsweise ein Ferromagnetischer Körper mit einem Magnetfeld ausreichender Stärke interagieren lassen, so ordnen sich zunächst die ursprünglich vorhandenen Weissschen Bezirke um, es kommt zu dem Verschieben der existierenden Domänengrenzen. Dieser Prozess verläuft bis zu einem Maximum, der Sättigung, bei der der ganze Körper mit Hilfe einer einzigen magnetischen Domäne beschrieben werden kann. Entfernt man das Magnetfeld, verbleibt eine Restmagnetisierung, die sogenannte Remanenz. Diese kann erst durch Anlegen eines analogen Gegenfeldes wieder aufgehoben werden. Die Eigenschaft, in Abhängigkeit von der Vorgeschichte, verschieden starke Ausprägungen eines Effektes aufzuweisen nennt man Hysterese, in diesem speziellen Fall spricht man also von magnetischer Hysterese.

Für einen Chemiker, im Geiste Demokrits, ist es *a priori* nicht verwunderlich, dass im Jahr 1993 Sessoli *et al.*[1], mit dem Komplex $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}O_{12}]$ welcher zuerst 1980 durch Lis[5] dargestellt wurde, eine erste exemplarische Verbindung präsentierten, welche bereits auf molekularer Ebene, bei tiefen Temperaturen magnetische Hysterese aufweist. Die Urverbindung dieser Molekülklasse, welche das Akronym SMM für Einzelmolkülmagnet (**S**ingle-**m**olecule **m**agnet = SMM) erhielt, war der Komplex $[Mn_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4O_{12}]*2CH_3COOH*4H_2O$ kurz Mangan$_{12}$Acetat. Prinzipiell ist dieser Begriff, da es sich hierbei nicht um ein Gruppenphänomen handelt also nicht korrekt. Dennoch hat sich der Terminus, aufgrund seiner Prägnanz durchgesetzt und wird auch in der Fachliteratur verwendet. Anhand dieser Verbindung, konnte erfolgreich gezeigt werden, dass die Ausrichtung des magnetischen Moments eines Molekülverbands über einen längeren Zeitraum hinweg erhalten bleiben kann, sofern sich dieser unterhalb einer kritischen Temperatur, der sogenannten Blocking-Temperatur, befindet. Unter der kritischen Temperatur relaxiert das ausgerichtete magnetische Moment über einen langen Zeitraum (im Falle von Mangan$_{12}$Acetat über 2 Monate hinweg[1]), und gibt so Anlass für das Auftreten von Hysterese. Der Grund für diese Eigenschaften, ist im Aufbau des Moleküls zu suchen. Verfügt das Molekül über ungepaarte Elektronen, und können diese miteinander in Wechselwirkung treten, so kann es durch Kopplung der Spins zu der Ausbildung eines intrinsischen magnetischen Moments innerhalb des Moleküls kommen (Abb. 2).

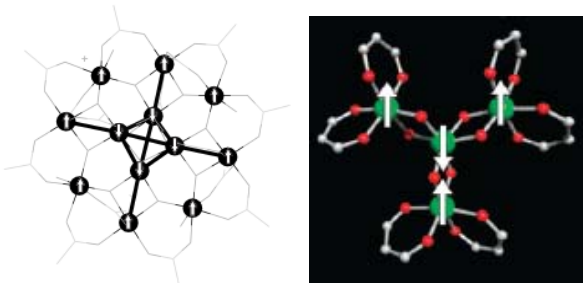


Abbildung 2: Mn_{12}Acetat und Fe_4Methanolat mit Spinzuständen.

Die Summe der einzelnen Magnetischen Momente bildet ein molekulares Spinsystem aus. Unter Umgebungsbedingungen ist der Spin-up zu dem Spin-down-Zustand entartet. Das resultiert in einer statistischen Besetzung der Moleküle in den verschiedenen Zuständen. Legt man jedoch ein Magnetfeld an, so kann durch den Zeeman-Effekt diese Entartung zu Gunsten des energetisch begünstigten der Spinzustände verschoben, oder gar aufgehoben werden. Kühlt man beispielsweise bei angelegtem Feld das Molekül, unter den Energiebetrag der Barriere ab, so ist eine erhöhte Population des energetisch begünstigten der beiden Zustände zu beobachten. Der Energiebetrag zwischen den beiden Zuständen, die sogenannte Barrierehöhe verhindert ein spontanes Ausgleichen der Population der beiden Zustände untereinander. Der Ausgleich der Populationen kann also nur sehr langsam thermisch, durch Relaxations- oder durch Tunnelprozesse erfolgen.

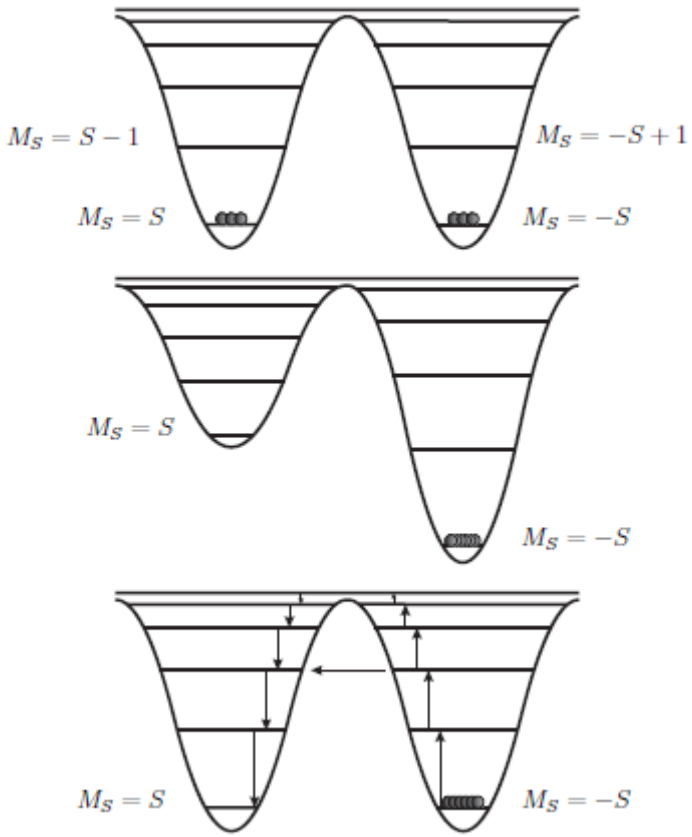


Abbildung 3: Energiediagram für ein Spin 5 Spinsystem [6].
oben. Erkennbar ist zunächst das thermische Gleichgewicht, beide Zustände sind entartet.
mitte. Durch anlegen eines Magnetfeldes wird der energetisch begünstigte Zustand verstärkt populiert (Zeeman-Effekt).
unten. Nach dem Entfernen des Magnetischen Feldes findet ein langsamer Populationsausgleich durch Relaxation und durch Tunnelprozesse (horizontaler Pfeil) statt.

Der genaue Prozess des Tunnelns der Magnetisierung ist noch Fokus der aktiven Forschung. Beim Aufnehmen einer Hysteresekurve, kann Tunneln als Stufe beobachtet werden. Bei diskreten Werten des Magnetfeldes, kann eine sprunghafte Veränderung der Magnetisierung beobachtet werden. Diese tritt auf, sobald zwei benachbarte, entartete Energieniveaus auf den gegenüberliegenden Seiten des Potentialtopfes miteinander durch Tunnelprozesse in Verbindung treten. Durch diesen Prozess kann die Populationsdichte stark verändert werden, da Moleküle sprunghaft ihren Spinzustand und somit ihre

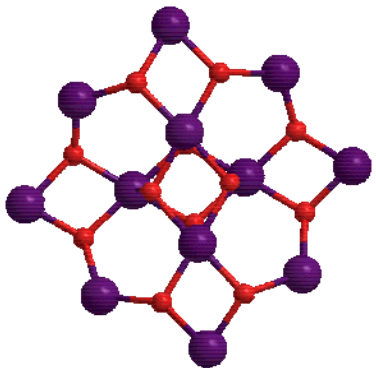
Magnetisierung ändern können, wodurch es folglich zu der Veränderung der Magnetisierung kommt.

Momentan sind sowohl die Untersuchung und sowie tieferes Verständnis des Phänomens des Molekularem Magnetismus von hohem wissenschaftlichem Interesse. Sollte dieses Phänomen in seinen Grundlagen verstanden sein, so könnte in Zukunft, durch das Auftreten von molekularem Magnetismus die Rechen- und Speicherleistung von Computern in naher Zukunft signifikant erhöht werden. Dafür müssten Moleküle gezielt in ihren magnetischen Eigenschaften manipuliert werden, was die Hauptaufgabe des ansässigen SFB 767 ist. Die Interaktion könnte beispielsweise mit Hilfe von STM-Spitzen geschehen. Bisher ist es jedoch nicht möglich eine verlässliche Voraussage darüber zu treffen, ob sich eine Verbindung als Einzelmolekülmagnet eignet oder nicht. Denn die Form der Spininteraktion ist nicht vorherzusehen, es kann Anstelle der anitferromagnetischen zu einer ferromagnetischen Kopplung kommen. Hochsymmetrische System weisen oft zu niedrige Aufspaltungen des Nullfeldes auf, um als SMM dienen zu können. Und es ist noch nicht möglich gezielt die Blocking Temperatur zu beeinflussen. Einen Annhaltspunkt hierfür bietet, das Erhöhen des Spingrundzustandes. Dafür befinden sich in der Regel ein oder mehrere Metalle der d-Gruppe und oder Lanthanoide innerhalb eines organischen Ligandsystems, wodurch die verschiedenen Metallzentren miteinander interagieren können. Mit dem Erhöhen des Spingrundzustandes, wird jedoch zunehmend nichtmehr nur der Grundzustand besetzt. Im Fokus der Forschung befinden sich außer den in dieser Arbeit Untersuchten Verbindungen, eine Vielzahl weiterer Systeme mit einer Fülle an zentralen Metallatomen.[7-17]

1.4 Die untersuchten Komplexe

1.4.1 Die Komplexe der Mangan$_{12}$Acetat Familie

Die Deposition der Komplexe, die durch Burgert und Voss durchgeführt wurde, ist der erste, fundamentale Schritt zum Verständnis dieser Molekülgruppe, als Einzelmolekülmagnet, gewesen. Nur durch die intakte Deposition, ist es möglich zum einen Interaktion und Verhalten dieser Moleküle mit einer Oberfläche zu untersuchen. Der nächste fundamentale Schritt auf dem Weg zum Verständnis der elektrischen und magnetischen Eigenarten dieser Moleküle, auf einzelmolekularem Niveau, ist es die Darstellung und Deposition dieser Verbindungsklasse, auf die Untersuchung bei tiefer Temperatur anzupassen. Nur unter den Bedingungen, welche nahe am absoluten Nullpunkt herrschen, ist es möglich die intrinsischen magnetischen Eigenschaften dieses Systems zu untersuchen. Die Ursprüngliche Methodik zur Deposition erwies sich bedauerlicher Weise als nicht geeignet, so dass die Anpassung beziehungsweise Einführung eines passenden neuen Verfahrens, zur intakten Deposition, für Tieftemperaturmessungen daher von essentieller Bedeutung für diese Arbeit wurde. Der Namensgebende Komplex dieser Substanzklasse wurde als erstes von Lis[5] dargestellt. Die Darstellung erfolgt durch Komproportionierung von Mangan(II)-Acetat mit Mangan(VII) aus Kaliumpermanganat in essigsaurer Umgebung. Der Komplex weist acht Manganzentren in der Oxidationsstufe III auf sowie vier Atome der Oxidationsstufe IV, welche durch die starke Jahn-Teller Verzerrung der Mangan(III) Zentren gut voneinander zu unterscheiden sind. Weinland und Fischer[18] postulierten 1926 als erste die mögliche Existenz gemischtvalenter Manganverbindungen aus zwölf Metallkernen.



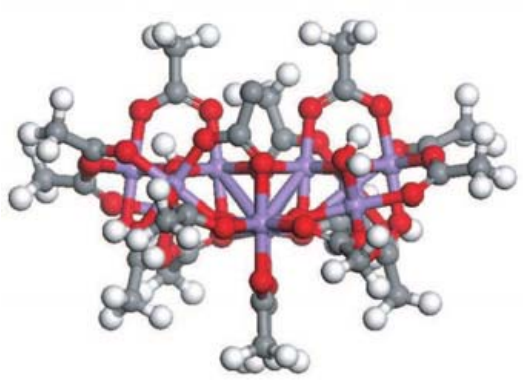


Abbildung 4: Manganacetat, zur Übersicht wurden die Acetatliganden entfernt, sowie Seitenansicht mit Acetatliganden.

Der Komplex weist tetragonale Symmetrie auf.

Der Kern des Komplexes besteht aus einem zentralen Kubus aus den vier Mangan(IV)-Ionen, die über Sauerstoff miteinander verbrückt werden. Dieser Würfel wird durch einen gewellten Ring aus acht Mangan(III)–Ionen umgeben. Untereinander werden die Manganzentren durch Sauerstoffatome der Acetatliganden verbunden. Folglich steht jedes Mangan(IV)-Ion in Kontakt zu den drei anderen Mangan(IV) Ionen sowie über die verbrückenden Sauerstoffatome der Acetatliganden zu je drei Mangan(III)-Ionen. Lis beschreibt den Gesamteindruck der Struktur als Schneeflockenförmig. Alle Manganatome weisen eine verzerrt oktaedrische Koordinationssphäre auf, welche durch die sechzehn Carboxylatliganden nach außen hin abgesättigt wird. Hierbei weisen wie bereits erwähnt die Mangan(III)-Ionen des Rings eine typische, starke Jahn-Teller Verzerrung auf.

Die Bildung erfolg aus Kaliumpermanganat mit Manganacetat in 60% Essigsäure.

$$Mn(OAc)_2 + KMnO_4 \xrightarrow[2d]{60\%\ \text{Essigsäure}} [Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$$

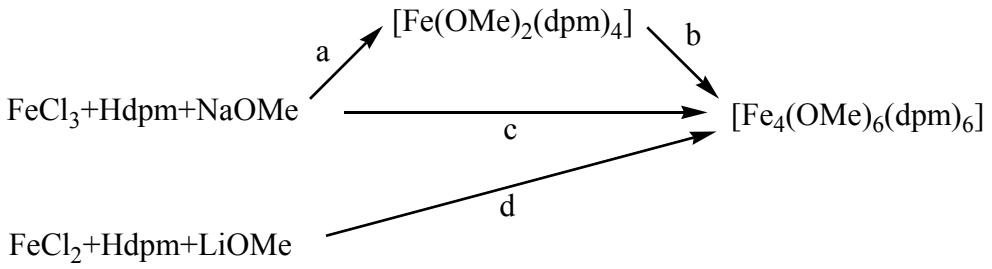
Röntgenfähige Kristallnadeln scheiden sich nach einigen Tagen direkt aus dem Reaktionsgemisch ab. Die glänzend, dunkelbraunen Kristalle sind empfindlich gegen

Feuchtigkeit und reagieren an Luft langsam zu einem matten, rostbraunen, amorphen Pulver.

Mit Hilfe von NMR-Messungen konnte belegt werden, dass sich der Komplex gelöst in Acetonitril nicht zersetzt[19].

1.4.2 Die Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie

Die Komplexe der [$Fe_4(OMe)_6(dpm)_6$] Familie wurden zuerst 1999 durch Barra *et al.*[8] dargestellt. Ursprünglich erfolgte die Darstellung durch zwei verschiedene Methoden. Zum einen die Darstellung unter Feuchtigkeitsausschluss aus Eisen(II)-Chlorid mit Dipivaloylmethan unter Zuhilfenahme von Lithiummethanolat in methanolischer Lösung und anschließender Oxidation durch Luft zu dem gewünschten Produkt. Zum anderen wurde unter Feuchtigkeitsausschluss in Methanol direkt von Eisen(III)-Chlorid ausgegangen, erneut mit Dipivaloylmethan und mit Hilfe von Natriummethanolat umgesetzt. Bei allen Synthesen ist die Stöchiometrie von essentieller Bedeutung für die Bildung des Komplexes.



a) 1$FeCl_3$+2Hdpm+6NaOMe / MeOH 2h 82%

b) 1,5[$Fe_2(OMe)_2(dbm)_4$]+1$FeCl_3$+3NaOMe / MeOH / Et_2O 55min. 60-65% [20] gesamt: 49-53%

c) 1$FeCl_3$+1Hdpm+4NaOMe /MeOH 45% [8]

d) 1$FeCl_2$+1Hdpm+2LiOMe / MeOH / Et_2O, O_2 20% [8]

Der Komplex besteht aus vier Eisenatomen, diese beschreiben die Ecken eines imaginären, gleichseitigen Dreiecks sowie ein im Schwerpunkt liegendes zentrales Eisenatom. Das zentrale Eisen ist mit jedem der drei periphären Eisenatome über zwei übereinanderliegende, axiale Methoxogruppen verbrückt. Die periphären Eisenatome sind untereinander nicht verbunden. Ihre Koordinationssphäre wird durch den Sauerstoff von jeweils zwei Dipivaloylmethanmolekülen abgesättigt. Der Komplex besteht also aus

zwei verschiedenen Typen Eisenatomen, dem axial koordinierten zentralen Eisen und den drei periphären, äquatorial koordinierten Eisenatomen. Alle Eisenatome weisen folglich eine oktaedrische Koordinationsumgebung mit Sauerstoff auf. Da die koordinierenden 1,3-Diketone eine zueinander Winkelung aufweisen, muss zwischen zwei Enantiomeren Formen des Komplexes unterschieden werden, bei denen jeweils die Richtung des Neigungswinkels unterschieden werden kann. Im Folgenden wird der Komplex $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$, Eisen$_4$Methanolat genannt

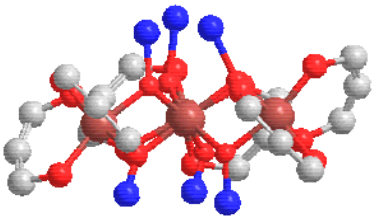


Abbildung 5: Fe_4Methanolat in äquatorialer Ansicht.

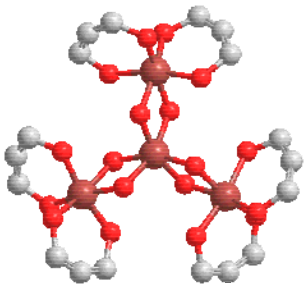


Abbildung 6: Fe_4Methanolat in Draufsicht, Liganden vereinfacht.

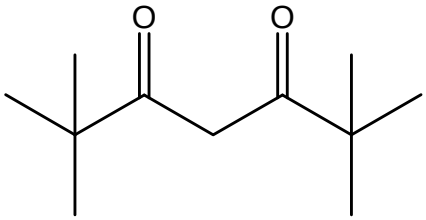


Abbildung 7: Äquatorialer Ligand (Dipivaloylmethan Dpm).

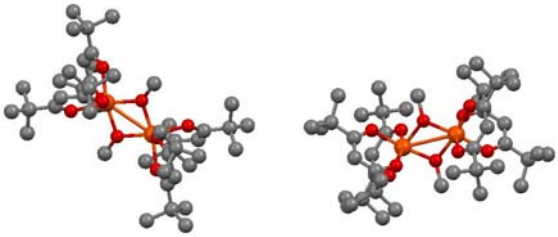


Abbildung 8: $[Fe_2(OMe)_2(dbm)_4]^+$.

Röntgenfähige Kristalle wurden durch langsame Evaporation einer Lösung von Methanol und Diethylether gewonnen, diese zerfallen an Luft und mit der Zeit zu einem amorphem Pulver, und lassen sich nicht aus diesem erneut kristallisieren, so dass von einer Zersetzung zu undeffinierten Produkten auszugehen ist.

1.4.3 Die Phthalocyaninkomplexe

Die Substanzklasse der Phthalocyanine ist eng mit der, der Porphyrine verwandt, und ebenso vielfältig und speziell ist deren Chemie. Das erste Mal 1907 durch Braun und Tcherniac[21] als Nebenprodukt beobachtet und 1927 durch De Diesbach[22] erfolgreich dargestellt, wurde sehr bald ihr Nutzen, besonders als Metallkomplex mit Kupfer oder Cobalt als Zentralatom, als synthetischer Farbstoff klar. Bis heute ist Kupferphthalocyanin eines der **wichtigsten industriellen Pigmente**. Linstead *et al.* führte mit Beginn des Jahres 1934 bis 1950[23-44] sehr ausgedehnte Untersuchungen zu der Substanzklasse, deren Synthese und der Darstellung und Charakterisierung von Derivaten durch. Mittlerweile ist bereits so viel zu dieser Substanzklasse publiziert worden und wird weiter publiziert, dass selbst eigene Journale wie das Journal of Porphyrines and Phthalocyanines und unzählige Monographien, und Patente erschienen sind.

Der Versuch all diese Fülle zu überblicken wäre müßig. Der Grund für dieses immense Interesse liegt besonders in der exzeptionellen Stabilität und Funktionsvielfalt dieser Verbindungen, beispielsweise wurde Phthalocyanin als Trockenschmierstoff und als Additive Stabilisierungsagenz in Kühlkreisläufen von Kernkraftreaktoren[45], da dieses die hohen Temperaturen von 400°C gut widersteht[46,47] und selbst Exposition mit starker Strahlung vergleichsweise gut verkraftet[48,49].

Phthalocyanine eignen sich zur Verwendung als Reduktions- und Oxidations-Katalysatoren [50-52] oder beispielsweise auch als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen[53]. Phthalocyanine stehen aktuell im Zentrum der Tumortherapie, durch die Erforschung als Photosenisibilisator oder Marker für Photodynamische Therapie und Diagnostik[54-63]. Sie werden in Solarzellen verbaut[64]. Verwendet werden Phthalocyanine auch spezifischer Sensor für selektive Schadstoffdetektion[65-72]. Des Weiteren fallen unter die vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten Anwendungen als Flüssigkristalle, leitende Polymere und beispielsweise als photosensitive Beschichtung in CD und DVD Datenträgern. Im Übrigen ist Kupferphthalocyanin als Lebensmittelfarbstoff in Deutschland zugelassen.

Phthalocyanin (Abb. 10) ist ein Ringsystem aus vier Isoindoleinheiten, die über Azabrücken, anstelle von Methineinheiten im Porphyrin, miteinander verbrückt sind –

Daher auch die Bezeichnung als Derivat des Tetraazapophyrin. Für eine intensive Einarbeitung mit dem vielseitigen Thema empfiehlt sich der Blick in die umfangreiche Literatur[73-75]. Ein sehr schöner und ausführlicher Einstieg in die Thematik findet sich in McKeown[73].

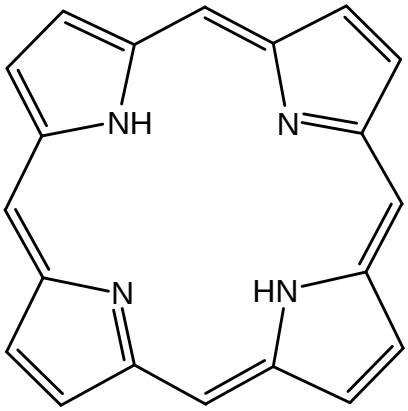


Abbildung 9: Porphyrin.

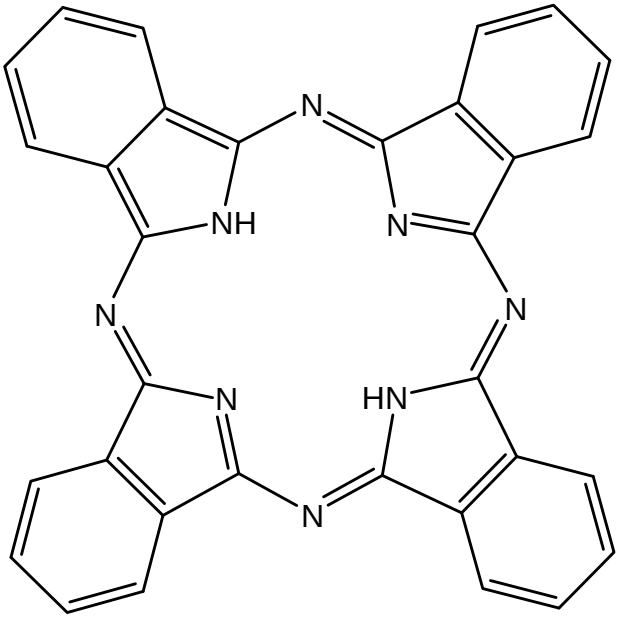
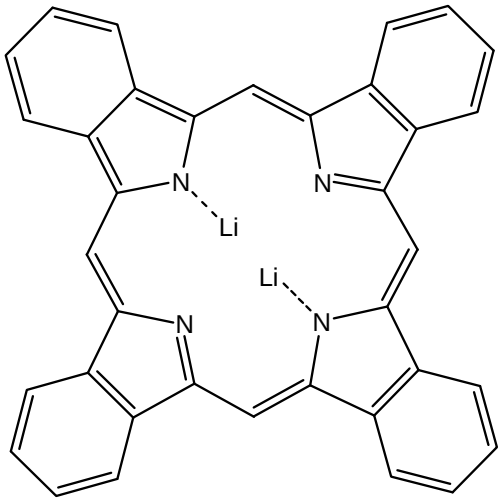


Abbildung 10: Phthalocyanin.

Mit ein- und zweiwertigen Ionen (Abb. 12) bildet Phthalocyanin in der Regel äußerst stabile Einlagerungsverbindungen[21,22,32]. Die Ähnlichkeit zu dem Porphyringerüst gibt Anlass für weitreichende Forschung auf dem Gebiet der Redoxreaktivität. Besonders interessant sind jedoch im Rahmen dieser Arbeit die Verbindungen des Phthalocyanins mit ein- und dreiwertigen Metallen. Mit dem kleinen Lithiumkation beispielsweise können zwei verschiedene Einlagerungsverbindungen[42] gebildet werden. Zum einen, das blauviolett, irisierende Dilithiumphthalocyanin (Abb. 11) wobei beide Lithiumatome, anstelle der üblichen Protonen, des freien Phthalocyanin, diagonal gegenüber an Stickstoffen koordiniert sind. Sowie das silbrig schwarze Lithiumhydrogen Phthalocyanin, wobei lediglich eines der Lithiumatome durch ein Proton ersetzt wurde.



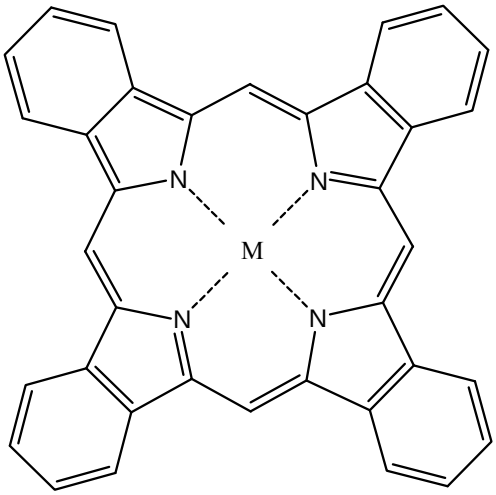


Abbildung 11: Dilithiumphthalocyanin. **Abbildung 12:** Metallophthalocyanin.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Metallophthalocyaninen sind die Lithiumphthalocyanine äußerst hydrolyselabil, so dass sich beispielsweise durch Lösen in kalter, konzentrierter Schwefelsäure und ausfällen auf Eis, der freien Farbstoff ergibt. Teilweise Hydrolyse wurde auch bei MALDI-Proben beobachtet. Lithiumphthalocyanine weisen im Vergleich hohe Reaktivität und gute Löslichkeiten für Metallophthalocyanine auf.

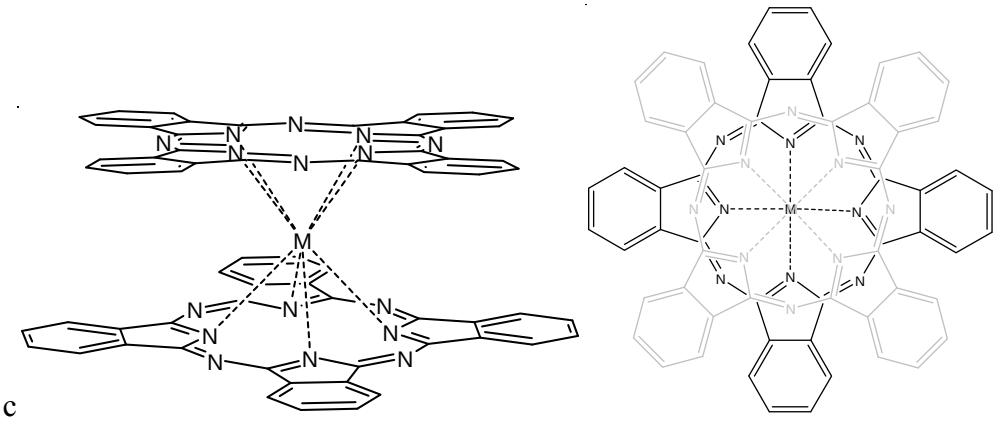


Abbildung 13: Sandwichkomplex.

Die Phthalocyaninkomplexe dreiwertiger, größerer Metallionen[76-78], besonders die der Lanthanoide bilden abgesehen von den klassischen Metallophthalocyaninen, aufgrund ihrer Ionenradien auch Sandwichkomplexe(Abb. 13)[79-82]. Gerade diese weisen die

notwendigen Eigenschaften für einzelmolekularen Magnetismus auf und stehen seit kurzem im Fokus der Forschung[83-94]. Die Ursache für die Eignung als molekularer Magnet liegt darin begründet, dass es eine starke, antiferromagnetische Kopplung zwischen dem f-Orbital des Metalls und dem radikalischen Elektron eines der Ringe gibt[95]. Die beiden Ringsysteme sind nicht identisch, da sie verschiedene Oxidationszustände aufweisen, wobei einer eine stabile Radikalspezies darstellt. Wie eindeutig erkennbar ist, sind die beiden Ringe etwa 45° gegeneinander verdreht[96].

2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die drei oben genannten einzelmolekularen Modellsysteme dargestellt, chemisch charakterisiert und im Rahmen der Kooperation auf ihre Eignung als Einzelmolekülmagnet hin untersucht werden. Wichtiger Aspekt bei der Auswahl der Moleküle war zunächst eine *mögliche Funktionalisierung* des jeweiligen Komplexes, so dass eine Deposition auf verschiedenen Oberflächen möglich ist. Diese kann durch Anbringen unterschiedlicher Funktioneller Gruppen an den Komplex erreicht werden. Im Laufe der Arbeit erwies es sich jedoch als wesentlich zielführender, die Komplexe zu wählen, die *thermisch hohe Stabilität* aufweisen und so durch Sublimation in die evakuierte Probenkammer überführt werden können. Eine weitere Möglichkeit, die jedoch zudem erhöhte chemische Stabilität voraussetzt ist die *Deposition mit Hilfe von Elektrospray (ESD*) auf die zu untersuchende Oberfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wurden hauptsächlich drei verschiedene Klassen (hier Familien genannt) von potentiellen Einzelmolekülen untersucht. Zum einen sollten Komplexfamilien des Typs **$[Fe_4(L)_2(dpm)_6]$** und verschiedene neue **Phthalocyaninkomplexe** dargestellt und untersucht werden. Parallel hierzu sollte die Arbeit von Dr. Burgert an **$[Mn_{12}(O)_{12}(CH_3COO)_{16}]$** weitergeführt werden. Hierfür wurden sowohl die Komplexdarstellung als auch die Oberflächenpräparation durch Nasschemische Deposition des Komplexes für Tieftemperaturmessungen angepasst.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Die Komplexe der Mangan-Acetat Familie

3.1.1 Synthese $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}]$ (1a)

$$Mn(OAc)_2 + KMnO_4 \xrightarrow[2d]{60\%\ \text{Essigsäure}} [Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$$

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit den Darstellungsmethoden nach Lis[5] und Burgert[97] gearbeitet.

Nach Lis wurde zunächst das Hydrat des Mangan(II)-Acetat in warmer, 60% Essigsäure aufgelöst, um dann nach Abkühlen auf Raumtemperatur Kaliumpermanganat zuzugeben. Diese Mischung wurde unter Rühren vorsichtig auf etwa 60°C erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss bei Raumtemperatur unter Luft stehen gelassen. Nach etwa zwei Tagen wurden die gebildeten Kristalle mit Hilfe eines Büchnertrichters abgetrennt und im Luftstrom getrocknet. Burgert wies darauf hin, dass die Ausbeute an Kristallen nach dieser Methode vergleichsweise gering ist, und veränderte diese um die Bildung rostroter wie auch schwarzer, nicht näher definierter Nebenprodukte zu umgehen. Diese Feststellung konnte bestätigt werden.

Im Allgemeinen war die veränderte Syntheseprozedur nach Burgert gut reproduzierbar. Hierbei wurden zunächst jeweils Manganacetat sowie Kaliumpermanganat unabhängig voneinander in 60% Essigsäure gelöst. Im Anschluss wurde die Permanganat Lösung rasch zu der vorgelegten Lösung aus Manganacetat gegeben. Nach halbstündigem Rühren im verschlossenen Kolben wurde dieser ebenfalls 2 Tage an Luft stehen gelassen. Die gebildeten Kristalle wurden durch Dekantieren und dreimaliges Waschen mit Aceton isoliert und im Anschluss daran im Feinvakuum getrocknet.

Vereinzelt trat jedoch beim Befolgen dieser Vorschrift die Bildung von Gelen anstatt der Bildung von Kristallen auf. Diese konnte erfolgreich umgangen werden, indem das Verfahren von Burgert etwas modifiziert wurde. Es wurde festgestellt, dass nach der Prozedur von Burgert das verwendete Kaliumpemanganat nicht vollständig in Lösung ging und es so zu Verunreinigungen durch dieses, und ungeklärte Nebenreaktionen kam. Um diese Problematik zu umgehen, wurde mehr Essigsäure zugegeben und die Zeit im Ultraschallbad verlängert, um eine vollständige Lösung des Permanganat zu gewährleisten.

Für die Aufarbeitung wurde erneut analog zu Burgert [97]verfahren und die erhaltenen Kristalle, konnten isoliert und mit Hilfe von SQUID vermessen und mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

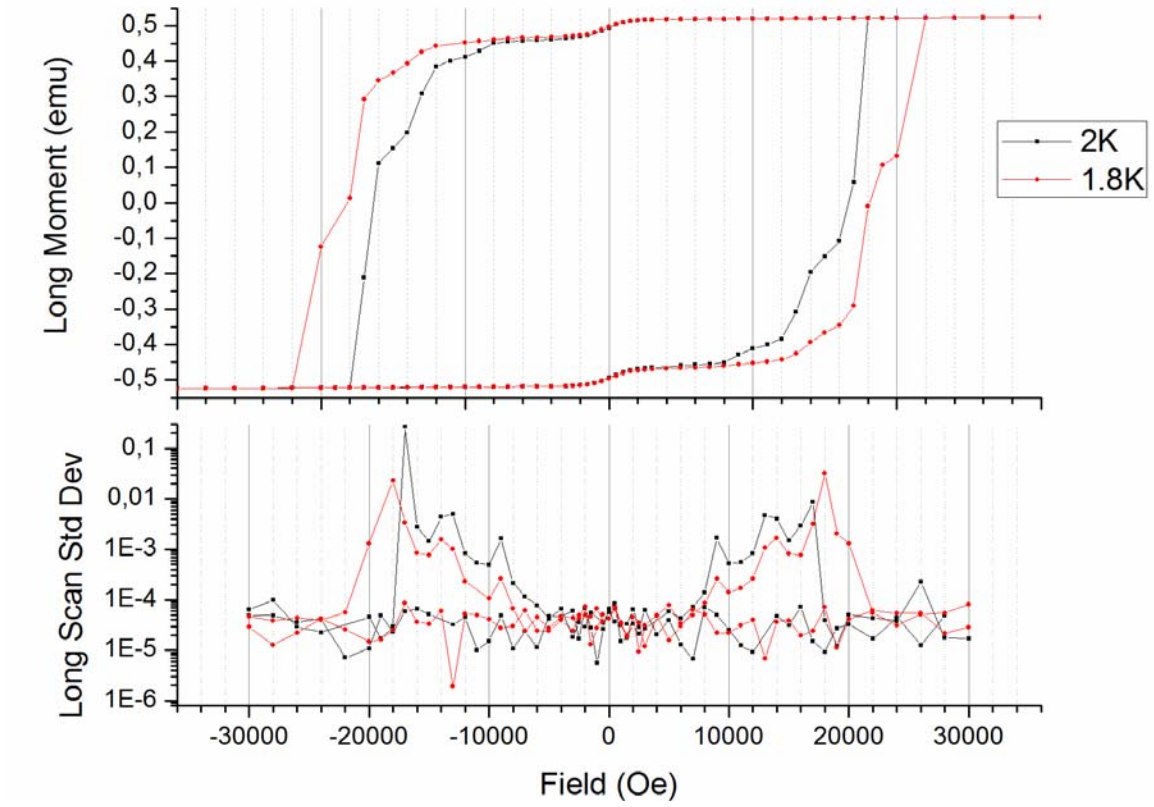
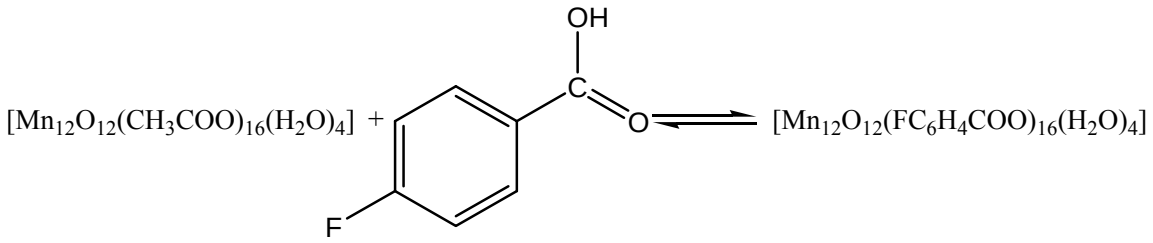


Abbildung 14: Hysteresekurve von Mangan$_{12}$Acetat in Parafinöl.

Bei den SQUID Messungen sind eindeutig, die Stufen in der Hysteresekurve zu erkennen, welche auf magnetisches Tunneln zurückzuführen sind. Es ist eindeutig erkennbar, dass bei 1,8K eine zusätzliche Stufe auftritt.

Derivate der Ursprungskomponente Mangan$_{12}$Acetat können vergleichsweise leicht durch Ligandaustauch dargestellt werden, sofern der pKs-Wert der verwendeten Säure geringer als jener der Essigsäure ist, so dass ein Austausch der Säuren begünstigt wird. Ist dies nicht der Fall, so kann der Ligandaustausch trotzdem entgegen dem Prinzip von Le Chatelier erfolgen. Hierzu wird im Überschuss mit dem neuen Liganden gearbeitet. Burgert[97] verwendete hierzu in der Regel einen Überschuss von etwa 20 Äquivalenten Lim *et al.*[98] etwa 14 Äquivalente. Die gebildete Essigsäure wurde durch Koevaporation mit Toluol dem chemischen Gleichgewicht entzogen, um diesen Effekt weiter zu unterstützen

3.1.2 Synthese $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_4F)_{16}(EtOH)_4]$ (2a)

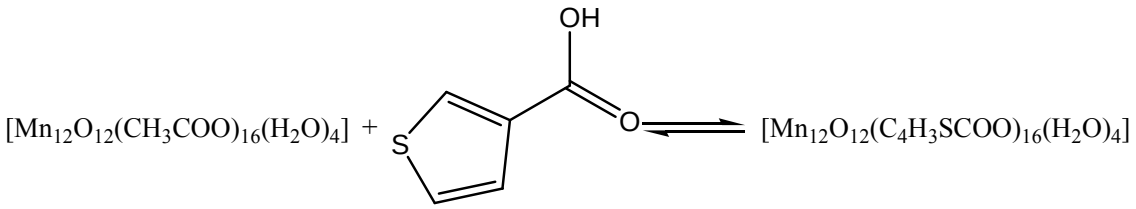


Bei der Synthese von Mn$_{12}$-*p*-Fluorbenzoat wurde analog zu Burgert[97] verfahren. Hierzu wurde Mangan$_{12}$acetat (1) mit *p*-Fluorbenzoesäure in Dichlormethan suspendiert und 10 Stunden rühren gelassen. Das Lösemittel wurde evaporativ entfernt und Toluol zugegeben, um entstandene Essigsäure koevaporativ mit Toluol zu entfernen. Anschließend wurde erneut mit Dichlormethan aufgenommen und rühren gelassen. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünf Mal wiederholt. Im Anschluss hierzu wurde der dunkelbraune Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und über einer kurzen Glasfritte mit Kieselgur filtriert.

Zu der Lösung wurde das gleiche Volumen Hexan gegeben und bei 4°C kristallisieren gelassen. Die entstandenen Kristalle sind äußerst brüchig und verwachsen stark miteinander zu Kristallstapeln. Dieser Fakt ergab Probleme, bei der

Röntgenspektrometrischen Untersuchung, da oft erst durch diese ein verwachsener Kristall identifiziert werden konnte. Im Voraus war dies, bedingt durch die intensive, dunkle Farbigkeit der Kristalle nicht zu ersehen. Genau wie bei den anderen Komplexen der Familie ist mit äußerst starken und eng beieinander liegenden Signalen zu rechnen. Trotzdem konnten Spektren in Übereinstimmung mit denen von Burgert gemessen werden.

3.1.3 Synthese $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4]$ (3a)



Auch dieser Komplex wurde analog zu Burgert[97] und Lim[98] durch Ligandaustausch synthetisiert.

Hierzu wurde $Mangan_{12}Acetat$ (1) in Dichlormethan mit einem großen Überschuss 3-Thiophencarbonsäure suspendiert und für die Dauer von fünf Stunden rühren gelassen. Es wurde Toluol zugegeben um gebildete Essigsäure koevaporativ zu entfernen und erneut mit Dichlormethan resuspendiert. Diese Prozedur wurde ebenfalls insgesamt fünf Mal wiederholt um einen vollständigen Austausch der Liganden sicherstellen zu können. Die Lösung wurde über etwas Kieselgur filtriert, mit etwas Dichlormethan nachgespült und mit gleichen Anteilen Hexan als Fällungsagenz überschichtet und bei 4°C kristallisieren lassen. Kristalle bildeten sich im Verlauf einiger Wochen.

3.1.4 Moleküle zur Oberflächenfunktionalisierung

Um die nasschemische Deposition der Mangan$_{12}$Acetat Komplexe auf Gold, analog zu Burgert[97] und Voss[99] vorzubereiten und zu reproduzieren, war es erforderlich, erneut Moleküle zur Oberflächenpräparation darzustellen. Entsprechend der Überlegungen in Burgert, wonach für einen erfolgreichen, partiellen Austausch der Carboxylatliganden der Komplexe möglichst niedrige pKs-Werte notwendig sind, wurde beschlossen, die etablierte Strategie weiter zu verfolgen. Polyfluorierte, aromatische Verbindungen sind ideale Moleküle für die Oberflächenpräparation, da sie durch ihre Aromatizität einen vergleichsweise kleinen intrinsischen elektrischen Widerstand aufweisen. Eine weitere essentielle Aufgabe der Moleküle ist die Fähigkeit an der Goldoberfläche zu adsorbieren, diese Funktion wird durch eine Thiolfunktionalität erfüllt.

Der kleinste Vertreter und zugleich das kleinste dargestellte Funktionalisierungsmolekül ist die 4-Mercapto-2,3,5,6-tetrafluorbenzoesäure[100,101]. Das nächste Homolog stellt das Analogon ausgehend vom Biphenyl-Gerüst dar, die 4`-Mercapto-2,2',3,3',5,5'6,6'-oktafluorobiphenyl-4-carbonsäure, welche nach Burgert[97] dargestellt wurde.

Diese Verbindungen weisen eine vergleichsweise gute Sublimierbarkeit auf, und können mit Ihrer als Ankergruppe dienenden Thiolfunktionalität gut an die Goldoberfläche binden welche auf der hohen Affinität von Schwefel zu Gold beruht.

Die beiden dargestellten aromatischen Moleküle sind aus der Literatur bekannt, so dass mit vergleichsweise geringem Aufwand die Darstellung dieser durchgeführt werden konnte.

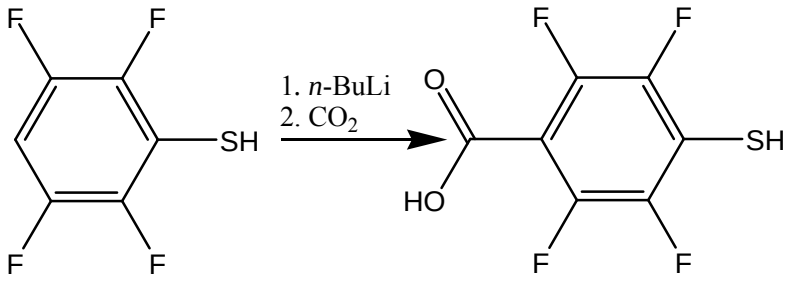


Abbildung 15: Darstellung von 4-*M*ercapto-2,3,5,6-*t*etra*f*luor*b*enzoesäure (4-MTFB) (4a).

Zunächst wurde intermediär der Aromat durch *n*-Butyllithium deprotoniert und metalliert. Der lithiierte Aromat wurde nun mit Hilfe von trockenem Kohlendioxid, welches in die Reaktionslösung eingeleitet wurde in die Carbonsäure überführt. Anschließende, saure Aufarbeitung ergab das erwünsche Produkt.

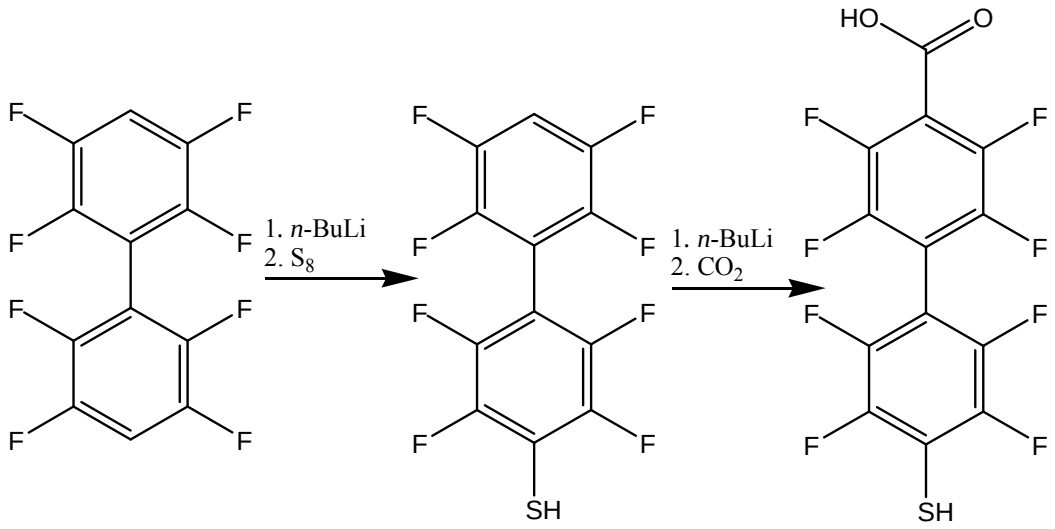


Abbildung 16: Darstellung von 4`-*M*ercapto-2,2',3,3',5,5'6,6'-*o*ktafluoro*b*iphenyl-4-*c*arbonsäure (4-MOBCA) (5a).

Da als Edukt für die Darstellung des Biphenylhomolog das polyfluorierte 2,2',3,3',5,5'6,6'-Oktafluorobiphenyl vorliegt, war es notwendig zunächst einen der beiden Wasserstoff Termini in eine Thiolfunktion zu überführen. Das geschah durch Aktivierung mit n-Butyllithium und anschließender Reaktion mit einem Äquivalent elementarem Schwefel. Das Einführen der Carboxylfunktion verlief vollkommen analog zu dem bereits beschriebenen Prozess.

3.1.5 Abscheidung von Mangan$_{12}$Acetat-Komplexen auf funktionalisierten Goldoberflächen

Die im Folgenden beschriebene Präparation wurde im Rahmen der Kooperation von P. Erler durchgeführt.

Die nasschemische Präparation nach Voss und Burgert[97,99] kann auf zweierlei Art erfolgen. Zunächst besteht die Möglichkeit vorfunktionalisierte Komplexe mit hoher Affinität zu dem Substrat, auf welchem deponiert werden soll, zu synthetisieren und diese dann als gesättigte Lösung auf die Oberfläche einwirken zu lassen.

Als weitere Möglichkeit kommt die Präfunktionalisierung der Oberfläche durch Moleküle in Frage, die zum einen an die Oberfläche binden, und zum Anderen auch als Ligand in dem verwendeten Derivat von Mangan$_{12}$Acetat dienen können. Durch Einwirken einer Lösung des Funktionalisierungsmoleküls wurde die Oberfläche funktionalisiert und im Anschluss hierzu vorsichtig gewaschen. Die vorfunktionalisierte Oberfläche wurde mit Hilfe eines speziellen Probenhalters mit der Lösung eines Mangan$_{12}$Acetat Derivates in Kontakt gebracht. Hierbei tauschen ein Teil der Liganden aus der Komplexhülle gegen die Obeflächenfunktionalisierungsmoleküle aus, so dass der Komplex an der Oberfläche anhaftet. Im Rahmen der Arbeit wurde ein spezieller Probenhalter aus Teflon entworfen, und mit Hilfe der wissenschaftlichen Werkstätten, realisiert. Der Vorteil gegenüber dem Bisherigen ist das chemisch inerte Verhalten von PTFE gegenüber den verwendeten Reagenzien, die vereinfachte Reinigung und insbesondere, die durch die massive Ausführung stark reduzierte notwendige Menge an Lösung, so dass mit einem geringeren Materialaufwand präpariert werden konnte.

Abbildung 17: PTFE Probenhalter dieser Arbeit.

Abbildung 18: bisheriger Probenhalter.

In ihren Arbeiten haben Voss und Burgert nachgewiesen, dass die als zweites beschriebene Methode der Präfuntionalisierung wesentlich befriedigendere Ergebnisse liefert. Es können so beispielsweise eine Vielzahl verschiedener Derivate des Manganacetatkomplexes eingesetzt werden, da die sich Eigenschaften des Komplexes durch den Austausch weniger Ligandmoleküle nur minimal ändert. Folglich wurde beschlossen, nur diesen Ansatz zu reproduzieren und weiterverfolgen.

Diese Methodik ist prinzipiell sehr schonend und umgeht Fragmentation des Komplexes. Die Präparationsmethodik wurde bereits in der Literatur in ähnlicher Weise verwendet[102-105]. Es ist wie bereits erläutert wurde, von hohem Interesse, möglichst elektrisch leitende Liganden für die Funktionalisierung zu verwenden, da sonst die Tunnelströme, beispielsweise durch die Verwendung gesättigter Alkylketten, unnötig reduziert werden, was wiederum eine Verringerung der Sensitivität der Gesamtmessung zu Folge hat.

Nicht zu unterschätzen ist des Weiteren die hohe Beweglichkeit von solchen „Alkylankern“. Bedingt durch die hohe Flexibilität der Alkyltermini ist es möglich, dass der Komplex sich auf vielerlei Art anordnet oder zum liegen auf der Oberfläche kommt. Dadurch kann nicht eindeutig gewährleistet werden, dass der Tunnelprozess nur zwischen Spitze und Molekül stattfindet. Durch Voss konnte im Verlauf seiner

Dissertation gezeigt werden, dass sich aromatische Funktionalisierungsmoleküle besser für die Oberflächenpräparation eignen.

Die Präparation verläuft nach folgendem Schema:

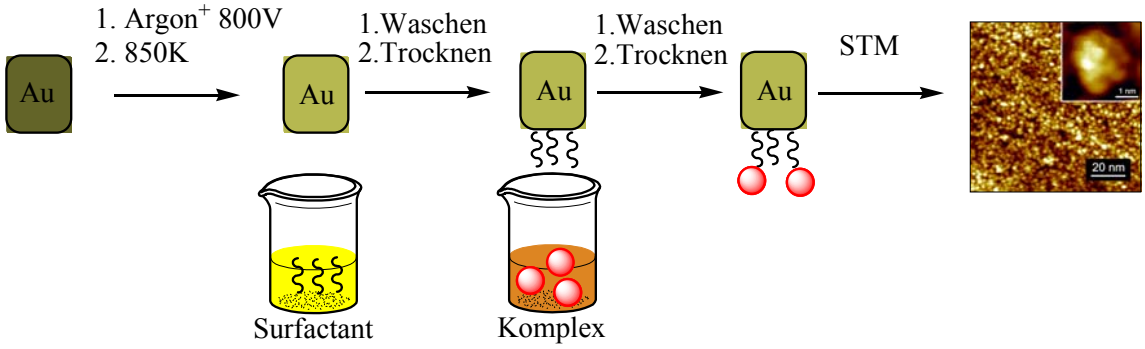


Abbildung 19: Nasschemische Präparation von Mangan12Acetat.

Zunächst wurde der Goldeinkristall mit Argonionen (1200V) von Oberflächenkontaminationen gereinigt und im Anschluss dazu ausgeheizt (900K). In der Zwischenzeit wurde in einem vorgereinigten Teflongefäß, eine 0,02µM Lösung des Oberflächenfunktionalisierungsmoleküles in Ethanol angesetzt. Da die Thiolfunktion zur Bildung von Dithiolen neigt, wurde diese frisch angefertigt. Der Einkristall wurde in den Probenhalter eingefügt, und soweit in die Lösung getaucht, dass diese gerade die Kristalloberfläche benetzte. Im Anschluss dazu wurde der Halter samt Probe mit Ethanol gespült, um nichtadsorbierte Moleküle zu entfernen, und vorsichtig im Stickstoffstrom getrocknet. Diese Reinigung ist aus mehrerlei Gründen essentiell, zum einen wird so der Anteil an Kontamination verringert, was die STM Aufnahme im wesentlichen erleichtert und verbessert, zum anderen würde sonst freies Funktionalisierungsmolekül mit den Mangankomplexen wechselwirken und so zu einer unvorhersehbaren Veränderung der Ligandhülle führen.

Um zu gewährleisten, dass bei den Präparationen weder unnötig Sauerstoff noch Feuchtigkeit mit dem Target in Kontakt gerät, wurde vorgeschlagen, eine einfache Acrylglasbox mit Hilfe von Stickstoff zu Fluten, und durch reguläre Camatrilhandschuhe zu operieren. Auf diese Weise könnte der Vorgang nach Burgert und Voss, ohne die

Anschaffung eine Glovebox, sinnvoll vereinfacht und verbessert werden. Die Anwendung einer solchen Box würde die Reproduzierbarkeit signifikant erhöhen und zusätzlich die Präparation vereinfachen, sowie mögliche Kontamination reduzieren.
Bisher wurde dieser Gedankengang jedoch nicht weiter verfolgt.
Für die Deposition der Mangan$_{12}$Acetat Derivate wurde eine Lösung des Komplexes (in einem Bereich von 0.01-0.05mM) in einem adäquaten Lösungsmittel, gängig ist beispielsweise Dichlormethan, angefertigt und das präfunktionalisierte Target erneut eingetaucht. Die Oberfläche des Kristalls sollte in Abhängigkeit des verwendeten Derivates, mindestens jedoch etwa 10 Minuten, in die Lösung eintauchen. Nur so wurde ein effektives Wechselwirken zwischen dem adsorbierten Oberflächenfunktionalisierungsmolekül und den Komplexen in Lösung sichergestellt. Im Anschluss zu dieser Prozedur sollte die Oberfläche mehrfach, sorgsam mit frischem Dichlormethan gespült werden, am besten geeignet scheinen mehrere Tauchbäder oder vorsichtiges Abspritzen mit Dichlormethan. Aufgrund der hohen Verdampfungswärme und des hohen Dampfdruckes von Dichlormethan kann es leicht zum Auskondensieren und Ausfrieren von Wasser an der Goldoberfläche kommen. Dieser Effekt ist möglichst zu vermeiden, da sonst Wasser an der Oberfläche adsorbiert und eine zusätzliche Kontaminationsquelle darstellt. Des Weiteren ist Wasser am Degradationsprozess der Mangankomplexe beteiligt, so dass nicht gewährleistet werden kann, dass der Komplex in seiner Ursprünglichen Form bestehen bleibt. Erst nach Erreichen der Raumtemperatur, kann der Kristall aus der Schutzatmosphäre entfernt werden. Der Einbau der Probe sollte jedoch zügig erfolgen um Kontamination zu vermeiden. Als mögliche Kontaminationsquelle erwähnt Burgert[97] Kristalle der komplexe von geringer Qualität. Es ist folglich darauf zu achten, kein amorphes Material zu verwenden, in diesem können sich zusätzlich zu dem eigentlichen Komplex noch freie Liganden oder Fragmente des jeweiligen Komplexes befinden, die zwangsweise bei der Synthese anfallen. In seiner Dissertationsschrift konnte Burgert mit Hilfe von XPS Untersuchungen nachweisen, dass auf der präparierten Oberfläche keine freien Manganatome zu finden sind. Wie bereits angedeutet kann diese Form der Präparation höchstens in Monolagen des Komplexes resultieren, da für die Adhäsion, die Bindung an Oberflächenfunktionalisierungsmoleküle vonnöten ist. Ohne diese haftet der Komplex nicht ausreichend an der Oberfläche und

wird bei den Reinigungsschritten abgelöst. Diese Form der Präparation ist mit einer hohen intrinsischen Kontamination behaftet, so dass nur für Messungen bei Raumtemperatur gut auf diese Art Verfahren werden konnte. Die Versuche, diese Präparationstechnik auf das Cryo-STM zu übertragen waren bisher mit wesentlich erhöhtem zeitlichem Messaufwand verbunden (Abb. 20). Die Auflösung der Messung leidet an den inhärenten Kontaminationen der Methodik. Diese Problematik liegt darin begründet, dass sich die nasschemische Präparation zwar als geeignet für die Untersuchung bei Raumtemperatur ,am Variable Temperature SPM, erwiesen hat, was auch durch Voss in seiner Dissertation bewiesen werden konnte. Sofern jedoch bei Temperaturen zwischen 1,6-4K gearbeitet werden soll, so hat sich die nasschemische Präparation der Probe, als nicht ausreichend erwiesen. Es kommt vermutlich durch Anhaften von Kontaminanten zu einer signifikanten Verschlechterung der Messung. Bei Raumtemperatur lösen sich diese wieder von der Spitze des STM, so dass diese Kontaminationen nicht ins Gewicht fallen. Diese Problematik ist allen *Ex-Situ* Präparationen gemein.

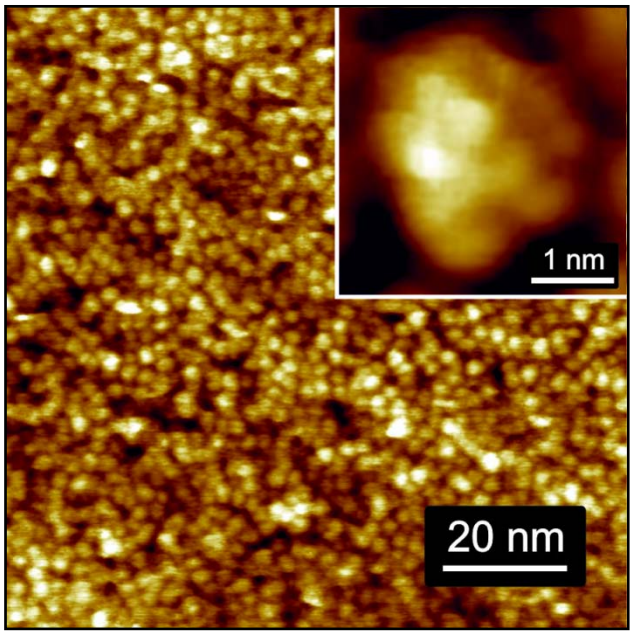


Abbildung 20: Tieftemperatur STM von Mangan$_{12}$Acetat auf Gold U = 3V, I = 10pA, T = 12K (Inset: 3.4K).

Folglich musste im Rahmen der Kooperation eine *in situ* Form der Präparation, welche weniger zu der Kontamination der Oberfläche tendiert eingeführt werden. Hierfür eignet sich, die im Folgenden beschriebene Elektrospray Deposition.

3.1.6 Electrospray Deposition (ESD)

Im Verlauf der Arbeit wurde erfolgreich von Saywell *et al.*[106] eine alternative Präparationstechnik für die Deposition von Mangankomplexen vorgeschlagen. Da die Komplexe zu sensibel gegenüber thermischer Zersetzung sind um sie durch Sublimation zu deponieren und die Deposition mit nasschemischen Methoden inherent zu Kontamination führt, wurde vorgeschlagen, die Deposition durch Electrospray durchzuführen. Wie sie bereits von Mayor *et al.*[107] für einen Rutheniumkomplex praktiziert wurde. Mittlerweile ist die Verwendung von Electrospray Techniken, besonders im bioanalytischen Bereich äußerst weit verbreitet. In der Massenspektrometrie haben sich sowohl die Ionisierung durch Thermospray (TSI) als auch durch Elektrospray (ESI) als äußerst schonende Methoden zur Übertragung einer Analytspezies in das Hochvakuum des Analysatorteiles des Massenspektrometers bewährt. Die intakte Deposition durch matrixunterstützte Laserdesorption, wie sie zum Charakterisieren der Moleküle verwendet wurde, gelang nicht.

Es konnte gezeigt werden, dass Mangan$_{12}$Acetat intakt durch ESD auf die Oberfläche eines Goldeinkristalles gebracht werden kann. Bisher war umstritten, ob der Mangankomplex die Bedingungen für eine solche Deposition überstehen kann und es zum Zerfall nach dem Versprühen kommt (PSD). Es wurde daher untersucht, ob es prinzipiell möglich ist, Mangan$_{12}$Acetat durch ESI-MS unfragmentiert nachzuweisen. Sollte dies der Fall sein, so kann davon ausgegangen werden, dass der wesentlich mildere ESD-Prozess, bei dem beispielsweise kein heißes Nebulizergas, und wesentlich niedrigere Spannungen zur Verwendung kommen, zu einem größeren Anteil an deponierter, intakter Analytspezies führt.

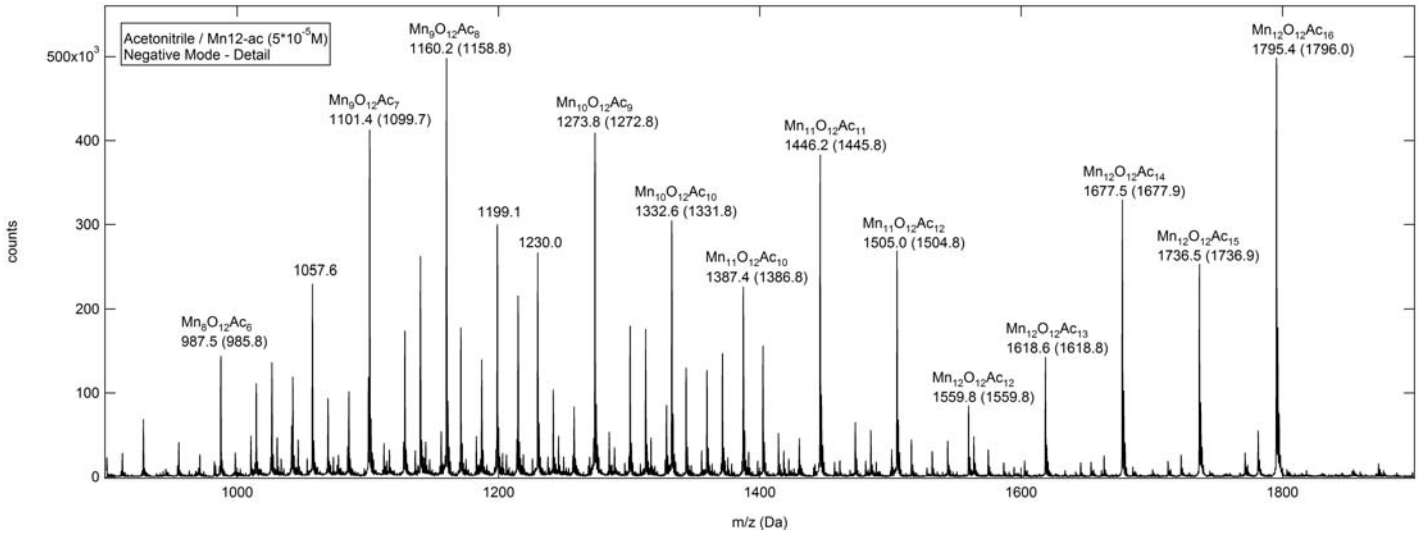


Abbildung 21: Mangan$_{12}$Acetat, ESI-Spektrum.

In der Tat konnte erfolgreich gezeigt werden, dass bereits unter ESI-Bedingungen der intakte Mangan$_{12}$Acetat detektiert werden kann. Es sind zwar besonders Fragmentationen des Komplexes zu beobachten, die auf Verlust von Ligandmolekülen bis hin zu einzelnen Manganionen zurückzuführen sind, doch konnte auf diese Weise belegt werden, dass selbst unter den Bedingungen der ES-Ionisierung prinzipiell Mangan$_{12}$Acetat bestehen kann. Der genaue Ionisierungsvorgang ist noch nicht abschließend wissenschaftlich geklärt, es existieren jedoch zwei anerkannte Modelle, welche den Desolvatisierungs- und Ionisierungsprozess im Allgemeinen beschreiben. Das Ionen-Evaporations-Modell nach Thomson *et al.* [108]sowie das Charge-Residue-Modell nach Dole *et al.*[109].

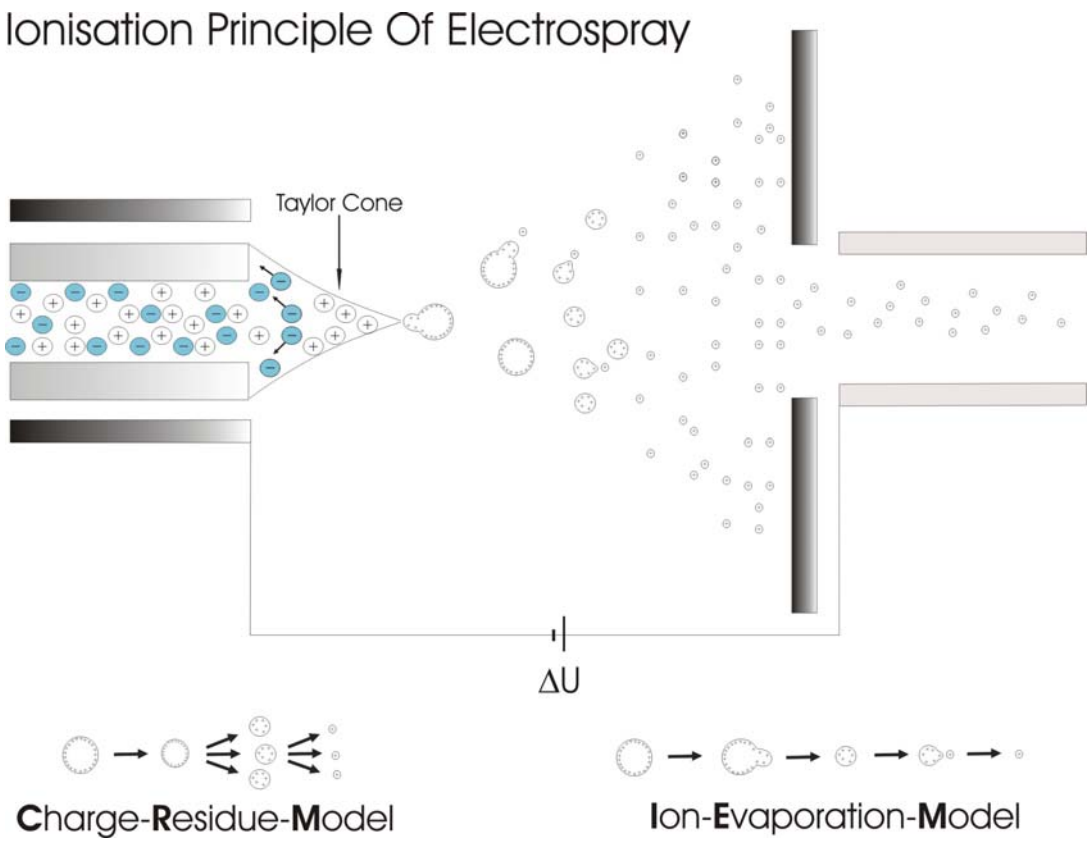


Abbildung 21a: Ionisierungsmodelle für ESI aus Ambrus[110].

Wie im vorausgehenden Abschnitt gezeigt werden konnte, sollte es also möglich sein, mit Hilfe der ESD-Technik Mangan$_{12}$Acetat intakt auf Oberflächen zu deponieren. Die Messungen und Optimierung der Mess- und Depositionsparameter sind noch in Arbeit, jedoch zeigen erste, vielversprechende Ergebnisse, die Deposition von Komplexen, bei welchen es sich um Mangan$_{12}$Acetat handeln könnte (Abb. 22).

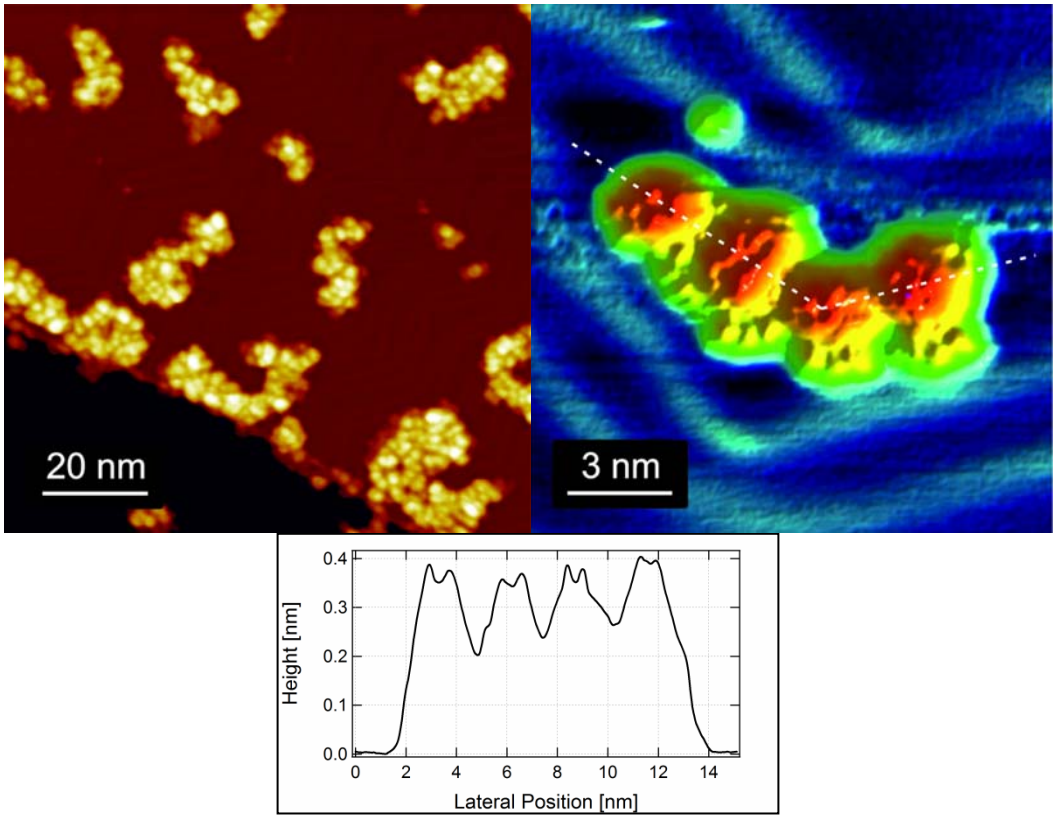


Abbildung 22: Durch ESD deponiertes Mangan$_{12}$Acetat auf Gold (111).

Die Annahme, dass es sich tatsächlich um auf der Oberfläche deponiertes Mangan$_{12}$Acetat handelt, kann durch eine Vergrößerung und Betrachtung des Höhenprofils (Abb. 22) erhärtet werden. Das Höhenprofil wurde entlang der gestrichelten Linien aufgenommen. Die laterale Abmessung der einzelnen Objekte, entspricht in etwa der Erwarteten, eines Mangankomplexes. Nach Voss[111] ist ein Einfluss der verwendeten Messspannung auf die gemessene relative Höhe des Komplexes zu erwarten, so dass die Diskrepanz zu den kristallographischen Daten unter anderem Aspekt zu betrachten ist, jedoch ergibt sich eine gute Übereinkunft mit vergleichbaren Messungen an Mangan$_{12}$Acetat[112,113]

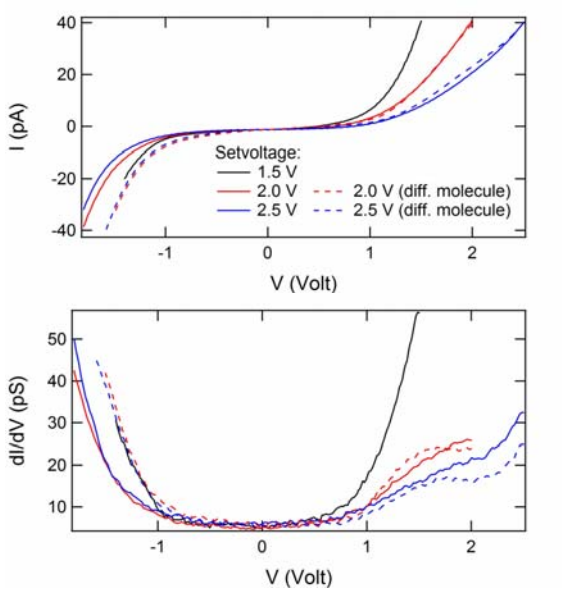


Abbildung 23: Charakteristische Strom/Spannungskurven von Mangan$_{12}$Acetat.

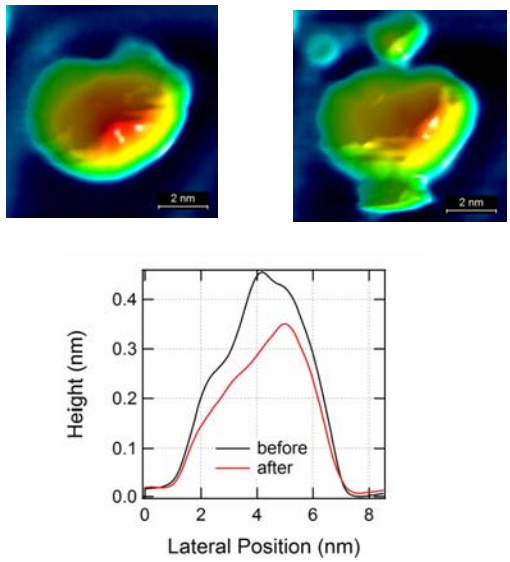


Abbildung 24: Komplex vor und nach Spektroskopie, sowie Höhenprofil.

Es ist möglich an den deponierten Molekülen spektroskopische Untersuchungen durch Rastertunnelspektroskopie durchzuführen (Abb. 23). Hierbei muss darauf geachtet werden, dass bei ungeeigneten Messparametern, besonders bei kleinen Setspannungen die Moleküle in ihrer Integrität beeinflusst (Abb. 24) werden können. Die Ursache hierfür konnte noch nicht eindeutig geklärt werden. Vermutlich wird die Ligandhülle durch den Prozess der Messung teilweise verschoben, eventuell interagiert die Messspitze mit der Komplexhülle. Gerade im Bereich der Leitfähigkeitslücke befindet sich die Messspitze in unmittelbarer Nähe des Komplexes, so kann es zu dem Kontakt von Spitze und Komplex kommen, wodurch ein beispielsweise ein Ligand verrückt werden kann. Diese Problematik kann jedoch durch anwenden optimaler Messparameter umgangen werden.

Die von Saywell[106] beschriebenen Ketten aus Mangan$_{12}$Acetat konnten ebenso beobachtet werden (Abb. 22), was auch stark auf intakte Deposition hindeutet. Photoemissionsspektren deuten stark auf eine intakte Deposition hin, wobei jedoch auch vereinzelt Lösungsmittelmoleküle mit deponiert werden. Diese sind ein Relikt der Evaporationstechnik, welches bei nicht vollständiger Desolvatisierung während des Deponierungsprozesses auftreten kann.

3.1.7 Analytik der Komplexe der Mangan$_{12}$Acetat Familie

3.1.8 NMR Spektroskopie

Die Charakterisierung der Mangan$_{12}$Acetat Komplexe ist dadurch erschwert, dass diese nicht, wie die meisten organischen Moleküle diamagnetisch sind, sondern Paramagnetismus aufweisen. Diese Eigenschaft der Komplexe erschwert die Strukturaufklärung, da die gängige Analytik, nämlich die Strukturbestimmung mittels NMR, nicht ohne weiteres durchgeführt werden kann. Es ist möglich NMR-Spektren aufzunehmen[19] ,jedoch sind die beobachteten Signale stark verzerrt und paramagnetisch verbreitert. Die Signalzuordnung ist jedoch ohne weitere Hilfsmittel nicht möglich. NMR als Werkzeug kann folglich nur eingeschränkt verwendet werden, beispielsweise zur Bestimmung von Ligandaustausch oder Beständigkeit in Lösung[19]. Es wurde in der Arbeit auf Charakterisierung mit Hilfe der NMR verzichtet.

3.1.9 Massenspektrometrie

Zur Charakterisierung der Komplexzusammensetzung ist die Verwendung massenspektrometrischer Methoden unerlässlich. Im Vergleich zur Bestimmung der Komplexzusammensetzung durch Röntgenstruktur, kann vergleichsweise schnell eine präzise Aussage über die Zusammensetzung, und bedingt auch über die Struktur, getätigt werden. Die beiden am besten geeigneten Methoden sind zum einen MALDI-MS sowie ESI-MS.

Ein Nachteil bei der Verwendung von MALDI als Analytische Methode ist, dass die gängigen Methoden der Probenpräparation auf dem Ansäuern der Analytspezies beruhen, was die Koordinationssphäre aus Carbonsäuren und eventuell den gesamten Komplex zerstört. Beim Verzicht auf Ansäuern, wird zwangsläufig die Ausbeute an ionisierten Spezies stark herabgesetzt. Weiterhin von Nachteil, ist dass der Großteil der gängigen

Matrix-Materialien meist selbst eine Carbonsäurefunktion aufweist, um schneller und besser aus- und kozukristallisieren, und selbstredend um eine verstärkte Ionisierung des Analyten zu erreichen. Um ein Ansäuern zu vermeiden, muss ein Umweg bei der Wahl der Matrixsubstanz gegangen werden – die Verwendung einer neutralen Spezies. Eine der wenigen, als Matrixmaterial geeigneten Substanzen ist 2-[3-(4-tertButylphenyl)-2-methyl-2propyliden]malononitril (DCTB).

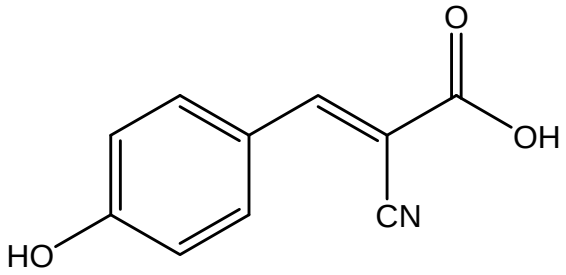


Abbildung 25: a-Cyano-4-hydroxy-zimtsäure (CHCA).

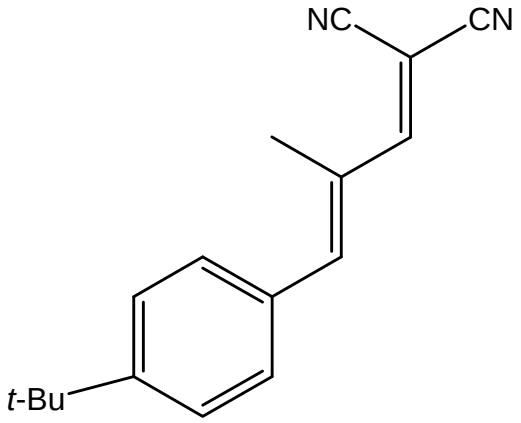


Abbildung 26: trans-2-[3-(4-tertButylphenyl)-2-methyl-2propyliden]malononitril (DCTB).

Nach dem Ausfallen des Bruker Biflex III, wurde der Wechsel auf das Bruker Micro-Flex Spektrometer des Proteomics Research Centre, notwendig. Somit wurde eine stetige Umsatz- und Reaktionskontrolle durch MALDI unmöglich, da das Gerät nicht wie zuvor zur freien Verfügung stand, und eine Einschränkung der Messzeit vorlag. Folglich wurde auf die stetige Reaktionskontrolle wie bei Burgert verzichtet. Um trotzdem sicherzustellen, dass ein ausreichender Austausch der Liganden erfolgte, wurden die Prozeduren von Burgert jeweils angepasst.

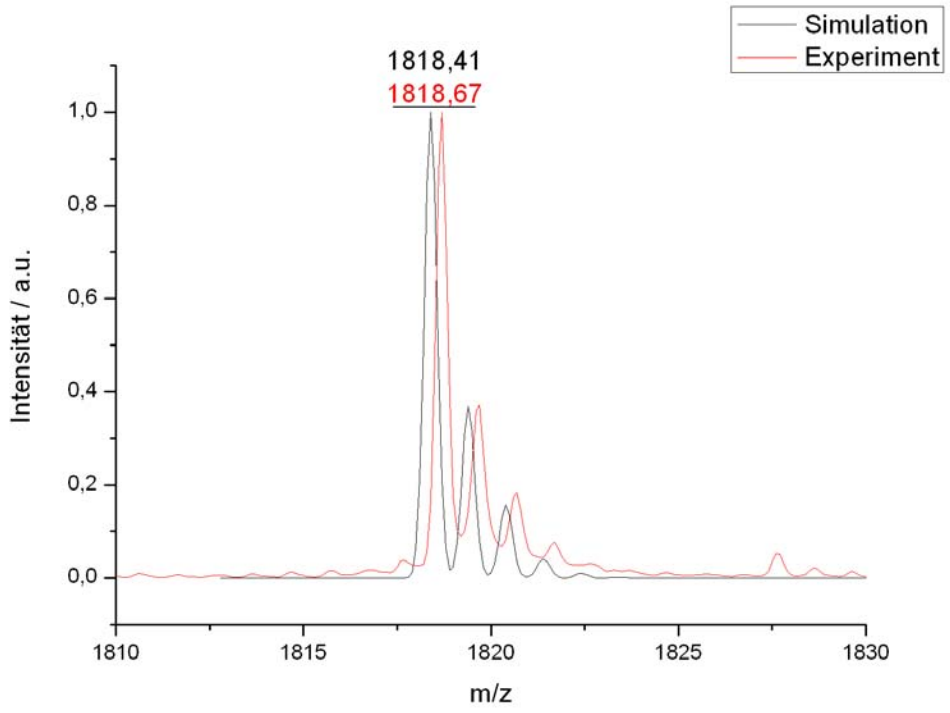


Abbildung 27: ESI-Spektrum von Mangan$_{12}$Acetat in Acetonitril sowie Simulation $[M+Na]^+$.

Wider der Erwartung, wonach der Komplex Mangan$_{12}$Acetat sich nicht unfragmentiert detektieren lassen sollte, gelang es selbst ESI-Spektren des Komplexes aufzunehmen. Der Vergleich mit der Simulation zeigt die sehr gute Übereinstimmung beim gesamten Isotopenmuster. Es handelt sich im Gegensatz zu MALDI-Spektren nicht um die einzig detektierte Spezies, jedoch deutet die Existenz auf eine höhere Stabilität des Komplexes hin, als erwartet. Die am häufigsten detektierte Spezies entspricht dem Komplex mit dem Verlust von zwei Säureliganden. Die unfragmentierte Spezies ohne Natriumaddukt konnte in der Detektion der Kationen nicht gefunden werden. Bei der Messung der Anionen jedoch, konnte die intakte und unfragmentierte Spezies zweifelsfrei belegt werden, hier stellt die unfragmentierte Spezies sogar das am häufigsten auftretende Signal dar.

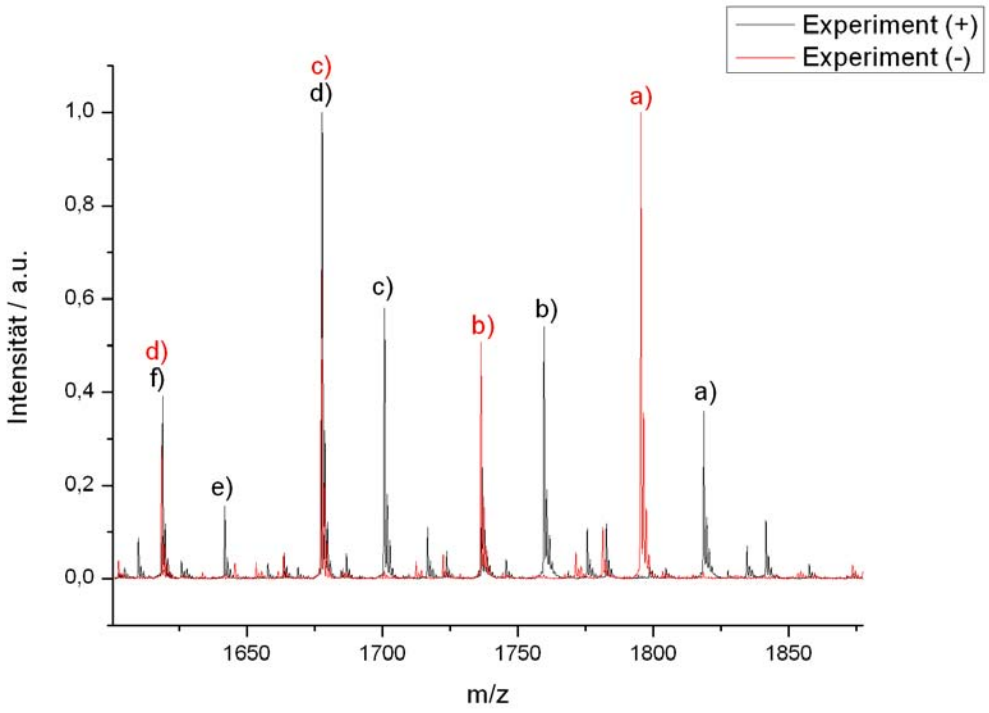


Abbildung 28: Anionen (-) Kationen (+) Vergrößerung.

Wie der Vergleich von anionischer und kationischer Detektion zeigt, weist Mangan$_{12}$Acetat, in beiden Ionisationsformen, vergleichbares Fragmentationsverhalten auf. Zunächst verliert der Komplex mehrere Acetatliganden, bis an eine kritische Grenze, ab welcher der Kern des Komplexes seine Integrität verliert, und eines der Mangan(III) verliert. Sobald der Achtring einmal aufgebrochen ist, verliert er zunehmend Manganionen und Ligandmoleküle. Es wäre zu prüfen, ob die Spezies nur unter den Bedingungen der ESI existieren, ob es sich also um nichtisolierbare Fragmentationen nach dem Ionisierungsvorgang (Post Source Decay = PSD) handelt, oder ob diese intrinsische Stabilität aufweisen und auch auf der Oberfläche detektiert werden können. Aufschluss darüber wird möglicherweise die Verwendung der ESD geben können. Es sollte auch möglich sein, mit Hilfe theoretischer Modelle mögliche Strukturen für die angegebenen Fragmentspezies zu postulieren, sofern diese tatsächlich detektiert werden.

Spezies	Experiment	Simulation
a) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{16}]^-$	1796,0	1795,41
b) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{15}]^-$	1736,9	1736,39
c) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{14}]^-$	1677,9	1677,38
d) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{13}]^-$	1618,8	1618,36
a) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{16}]+Na^+$	1818,7	1818,39
b) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{15}]+Na^+$	1759,7	1759,38
c) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{15}]^+$	1736,8	1736,39
d) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{14}]+Na^+$	1700,8	1700,37
e) $[Mn_{12}O12OAc_{14}]^+$	1677,8	1677,38
f) $[Mn_{12}O_{12}OAc_{13}]+Na^+$	1641,8	1641,35

3.1.10 Röntgenstrukturermittlung

Die wichtigste Methode zum Ermitteln der Struktur paramagnetischer Substanzen ist die Beugung von Röntgenstrahlung an der Elektronenwolke des Moleküls. Zugleich bietet die Methode im Idealfall die genaueste, gängige, direkte Bestimmung der Struktur einer Verbindung. Ein Nachteil dieser Methode ist der hohe zeitliche Messaufwand, so dass üblicher Weise drei Tage an einer Verbindung gemessen werden müssen. Das jedoch größte Problem der Methode ist die Notwendigkeit von geeigneten Einkristallen. Die Kristallisation einer Verbindung hängt von vielerlei Parametern ab, zu nennen wären besonders, Lösungsmittel, Konzentration und Temperatur. Für jede Verbindung muss ein idealer Parametersatz gefunden werden, was einen hohen Substanz, Zeit und Raumbedarf mit sich bringt.

Bei Mangan$_{12}$Acetat war dies vergleichsweise gut durchzuführen, da die Kristallbildung schnell vor sich geht. So konnten bereits nach wenigen Tagen, höchstens einigen Wochen, Kristalle beobachtet und auf ihre Güte hin untersucht werden. Bewährt haben sich Kristallansätze in Reagenzgläsern, wobei eine Lösung des Komplexes in einem Lösungsmittel hoher Dichte, gefroren wurde und mit einem Fällungsmittel geringerer

Dichte überschichtet wurde. Durch den geringen Durchmesser der Reagenzgläser ist die Wärmekonvektion beim Auftauprozess vergleichsweise gering. Mangan ist ein intensiver Streuer von Röntgenstrahlung, so dass die Intensitäten der Röntgenreflexe, der gebildeten Kristalle sehr hoch sind, und folglich eine Arbeit mit den gängigen Messparametern nicht durchführbar war. Ein Kompromiss zwischen maximaler Signalintensität der Liganden ohne Übersättigung des Detektors durch die Manganzentren ist oft problematisch. Es war problemlos möglich die Manganzentren abzubilden, jedoch ist die Auflösung bei den Carbonsäureliganten oft signifikant schlechter. Folglich mussten Kompromisse bei dem Aufnehmen der Beugungsmuster getroffen werden. Des Weiteren tendieren die Kristalle stark dazu Lösungsmittel einzulagern und zu verwachsen, was zu sehr brüchigen Kristallen führt. Diese Kristalle können jedoch aufgrund der starken Eigenfärbung oft nicht im Lichtmikroskop vor einer Messung erkannt werden, und zeigen ihre geringe Qualität erst durch schlechte Messergebnisse. Da die räumliche Struktur der Komplexe im Allgemeinen jedoch bekannt ist, und der Aufbau der verschiedenen Derivate sich nicht signifikant unterscheiden sollte, wurde jeweils nur bis zu dem Nachweis über die intakte Komplexbildung und Funktionalisierung verfeinert. Es wurden folglich, im Rahmen dieser Arbeit, auch keinerlei Aussagen über die Bindungslängen und Winkel der Strukturen getroffen.

3.1.11 Magnetische Messungen (SQUID -Messungen)

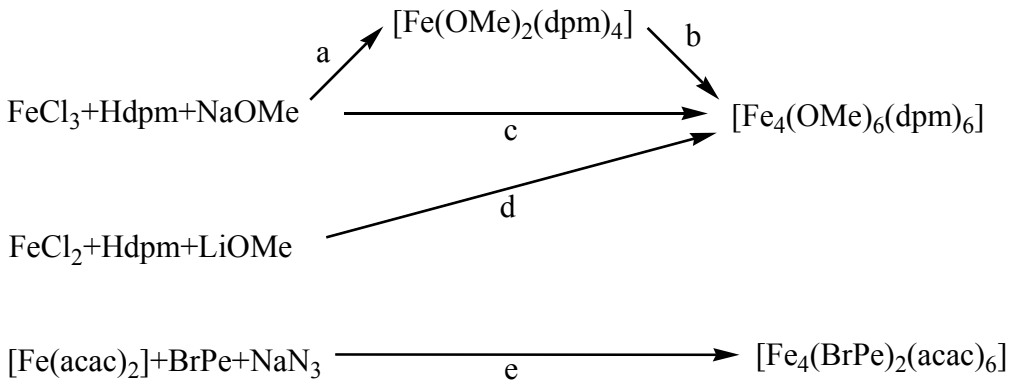
Die magnetische Hysterese des freien Mangan$_{12}$Acetat (1) konnte gemessen werden (Abb. 14). Auf der Oberfläche jedoch konnte bisher noch keine Hysteresekurve aufgenommen werden. Mit Hilfe einer Hysteresekurve wäre es möglich den Nachweis für die intakte Deposition der Mangan$_{12}$Acetat Moleküle zu erbringen und parallel zu beweisen, dass diese auch auf der Oberfläche als Einzelmolekülmagnete fungieren können. Bisher scheiterten solche Messungen jedoch aus den oben genannten Gründen. Möglicherweise wird durch die nasschemische Präparation und die anschließende Messung ein Teil der Koordinationsumgebung des Moleküls verzerrt, oder sogar ein oder mehre Liganden entfernt. Ein weiteres Problem ist die Vielzahl an möglichen

Orientierungen, in welchen sich Mangan$_{12}$Acetat auf der Oberfläche orientieren oder anlagern kann. Es tritt des Weiteren eine Kontamination durch Solvatmoleküle auf, die selbstredend mit der Oberfläche und oder dem Komplex interagieren und sich wechselseitig beeinflussen können. All diese Faktoren können zu einem inhomogenen Verhalten der beobachteten Mangan$_{12}$Acetat Moleküle beitragen, was in einer Verringerung der Blocking Temperatur resultiert. Da die Komplexe der Mangan$_{12}$Acetat Familie thermisch nicht stabil genug sind, um diese mit Hilfe von Sublimation auf ein Target aufzutragen, ist auch nicht damit zu rechnen, dass sich diese Problematik vollständig umgehen lässt. Möglicherweise ist es jedoch künftig durch die Verwendung der Technik der Elektrospray Deposition (ESD) möglich, zumindest einen Teil der Verunreinigungen effizient zu reduzieren und Mangan$_{12}$Acetat intakt auf Oberflächen zu deponieren.

3.2 Die Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie

3.2.1 Synthese [$Fe_4(OCH_3)_6(dpm)_6$] (1b)

In der Literatur sind mehrere Wege bekannt[8,20,114], den Komplexe darzustellen.
Hierbei zielen zwei davon auf der direkten Synthese des Komplexes ab, wobei der Dritte Weg auf der Isolation und Weiterreaktion des zweikernigen [$Fe_2(OMe)_2(dpm)_4$] beruht. Ein vierter Weg beschreibt, die direkte Synthese von Derivaten in einem Schritt unter oxidativen Bedingungen mit Nariumazid[114]. Der Komplex ist in Lösung nicht stabil, bereits nach wenigen Minuten setzt Degradation ein, so dass dieser bereits nach zwei Wochen vollständig zerfallen ist [20].



Der Komplex wurde versuchsweise auf jedem der publizierten Wege dargestellt. Begonnen wurde hierbei mit der Vorschrift nach Accrosi [20] welche über zwei Stufen eine Gesamtausbeute von 49-53% verspricht. Der erste Schritt beruht hierbei auf der Bildung eines zweikernigen Eisen(III)-Komplexes, $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$. Dieser kann nach einer durch Accorsi *et al.*[20] abgewandelten Vorschrift von Wu *et al.*[115], die wiederum auf Emmert und Seebodes Arbeit[116] dargestellt werden. Hierzu wurde unter Feuchtigkeitsausschluss trockenes Eisen(III)-Chlorid gelöst und zu dieser Mischung eine Lösung aus Natriummethanolat und Dipivaloylmethan getropft. Die ursprünglich trüb gelbe Suspension verfärbte sich intensiv gelb und ein gelborangefarbener Niederschlag prezipitierte. Der Niederschlag wurde über einer Glasfritte filtriert und von Verunreinigungen durch Waschen mit kaltem Methanol befreit. Die Ausbeuten dieses Schrittes waren mit etwa 70% zufriedenstellend, so dass davon ausgegangen wurde, der darauffolgende Schritt sei ebenso verlässlich. Kristalle des gebildeten Produktes konnten durch Röngenstrukturanalytik zweifelsfrei identifiziert werden. Im Folgenden wurde zur Darstellung des $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$, erneut unter Schutzatmosphäre, zu einer Lösung des $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$ in Methanol:Diethylether 1:2 v/v erneut Eisen(III)-Chlorid gegeben. Was in der intensiven Rotfärbung der Lösung resultierte. Nach kurzem Rühren wurde Natriummethanolat zu der Lösung gegeben, was in einer erneuten Verfärbung der Lösung, diesmal in intensives Orange, und partiellem Ausfallen eines orangefarbenen Feststoffes resultierte. Nach vierzigminütigem Rühren wurde mit Methanol:Diethylether 1:4 v/v verdünnt, erneut rühren gelassen und vom Feststoff durch Filtration getrennt.

Kristalle sollten sich nach der Vorschrift in bis zu 60-65% Ausbeute durch Gasdiffusion mit Methanol in die gelbe Lösung ergeben. Dieses Verfahren resultierte jedoch primär und reproduzierbar in der Bildung von Kristallen des $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$. $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6$ konnte nur mit etwa 10-20% Ausbeute isoliert werden. Folglich wurden ebenfalls die anderen angesprochenen Methoden zu der Darstellung des $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$ auf ihre mögliche Eignung als Alternative Synthesen hin untersucht.

Die zweite Methode nach Barra *et al.*[8] stellt $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$ auf zwei unterschiedliche Wege dar, zum einen wird Eisen(III)-Chlorid in Methanol gelöst und hierzu Dipivaloylmethan gegeben, was in einer intensiv roten Lösung von $[Fe(dpm)_3]$ resultiert. Die darauffolgende Zugabe von Methanol resultiert in der direkten Bildung von einem orangefarbenen Niederschlag, der filtriert und mit kaltem Methanol gewaschen wird. Kristalle in 45%er Ausbeute sollen durch Aufnehmen des getrockneten Feststoffs in Methanol/Diethylether 1:2 v/v durch langsames Evaporieren der Lösung erhalten werden. Alternativ hierzu wird vorgeschlagen, Eisen(II)-Chlorid mit Dipivaloylmethan umsetzen zu lassen, anschließend Lithiummethanolat zuzugeben und das resultierende intensiv rote Prezipitat mit Methanol zu waschen und an der Luft oxidieren zu lassen. Hiernach soll analog mit einer Ausbeute von 20% auskristallisiert werden.

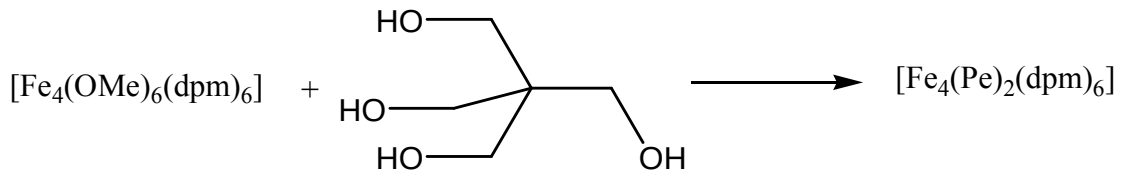
Die im Rahmen dieser Arbeit gefundenen Ausbeuten lagen grundsätzlich bei der Darstellung nach Barra oder Accorsi wesentlich niedriger als in der Literatur angegeben. Primär wurde prinzipiell der zweikernige Komplex $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$ in Form orangefarbener Rhomben sowie $[Fe(dpm)_3]$ in Form roter Tetraeder isoliert. Die gewünschte Spezies, gefunden als orangefarbene Stäbchen, wurde grundsätzlich mit der Pinzette für die weitere Derivatisierung handverlesen. Im Rahmen dieser Arbeit und der Arbeit von J. Drexler[6] konnten die in der Literatur angegeben Ausbeuten nicht reproduziert werden.

3.2.2 Synthese $[Fe_4(BrPe)_2(acac)_6]$ (2b)

$$[Fe(acac)_2]+BrPe+NaN_3 \xrightarrow{14h\ /\ RT\ /\ ACN\ 40\%} [Fe_4(BrPe)_2(acac)_6]$$

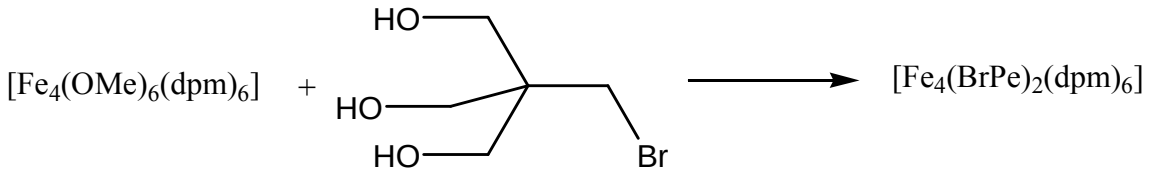
Abschließend existiert eine Vorschrift von Schlegel *et al.*[114] zur Darstellung eines isostrukturellen $[Fe_4(BrPe)_2(acac)_6]$. In dieser wird Eisen(II)-acetylacetonat mit einer äquimolaren Menge Monobrompentaerythritol in Acetonitril gelöst und vierzehn Stunden in der Gegenwart von ebenfalls äquimolaren Mengen Natriumazid und Natriummethanolat rühren lassen. Langsames Verdampfen des Lösemittels soll in 40% Ausbeute Produktkristalle bilden. Im Rahmen der Arbeit konnte das angegebene Produkt nicht erfolgreich mit Hilfe dieses Ansatzes in Form von Kristallen reproduziert werden.

3.2.3 Synthese $[Fe_4(Pe)_2(dpm)_6]$ (3b)



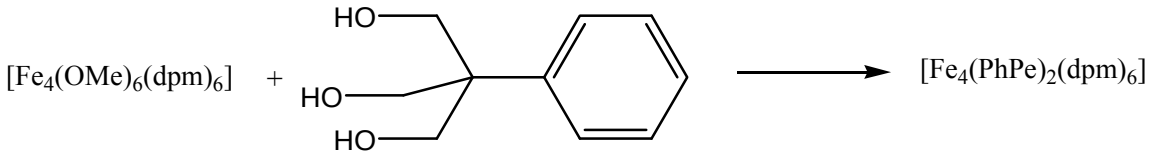
Zur Darstellung dieses Komplexes wurde der Eisen$_4$Methanolat (1b) hergestellt, Kristalle hiervon unter Stickstoff in trockenem Diethylether gelöst und zu dem im Überschuss vorgelegten Pentaerythritol gegeben. Die Reaktion wurde eine halbe Stunde bei Raumtemperatur rühren gelassen, im Anschluss wurde von überschüssigem Ligand abfiltriert, und mit Diethylether nachgespült. Kristalle wurden aus der gelben Lösung durch Diffusion von Methanol in das Gemisch erhalten. Die Struktur der Verbindung wurde mit Hilfe des vorhandenen Röntgendiffraktometers nachgewiesen.

3.2.4 Synthese $[Fe_4(BrPe)_2(dpm)_6]$ (4b)



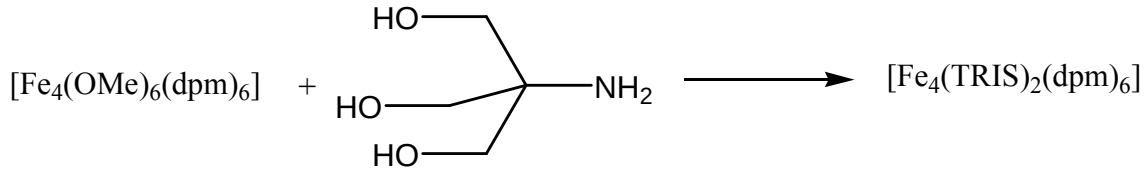
Folgend der leicht abgewandelten Vorschift von Accorsi *et al.*[20] wurde der Ligandaustausch mit Monobrompentaerythritol als Ligand durchgeführt. Hierzu wurde der Methanolatkomplex (1b) in trockenem Diethylether vorgelegt und zu der gelben Lösung des tripodalen Liganden zugegeben. Auch hier wurde nach einer halben Stunde Reaktionszeit von freiem Liganden getrennt, gespült und durch Gasdiffusion von Methanol in die Reaktionsmischung röntgenfähiges, kristallines Material erhalten. Das Lösen der Struktur wurde hier wesentlich durch das Vorhandensein des Brom vereinfacht, so dass wesentlich bessere Ergebnisse für die Röntgenstruktur erhalten werden konnten.

3.2.5 Synthese $[Fe_4(PhenylPe)_2(dpm)_6]$ (5b)



In Anlehnung an die Forschrift von Accorsi *et al.*[20] wurde der Methanolatkomplex (1b) zu einem Überschuss von Phenylpentaerythritol gegeben und in trockenem Diethylether gelöst. Nach halbstündigem Rühren wurde von ungelösten Rückständen getrennt und durch Gasdiffusion mit Methanol auskristallisiert.

3.2.6 Synthese $[Fe_4(Tris)_2(dpm)_6]$ (6b)



Für die Darstellung des Komplexes mit Tris als axialem Ligand wurde ebenso verfahren, wie bei den anderen Komplexen, unter Stickstoff wurde ein dreifacher Überschuss an Ligand in eine trockene Lösung des Eisen$_4$Methanolat Komplexes in Diethylether eingebracht und nach einer halben Stunde von verbliebenem Tris getrennt. Auch hier ergaben sich durch Gasdiffusion von Methanol in die Lösung Kristalle, die jedoch nicht befriedigend durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten.

3.2.7 Synthese der tripodalen (axialen) Ligandmoleküle

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene mögliche Ansatzpunkte für eine Variation des Komplexaufbaus. Zum einen kann die äquatoriale Umgebung des Komplexes durch Verwendung anderer 1,3-Propandione oder 2,4-Pentandione anstelle des Dipivaloylmethan variiert werden. Zum anderen jedoch ist es möglich die Axialen Methoxo Liganden, welche das zentrale Eisen(III)-Ion des Komplexes stabilisieren durch andere Liganden zu ersetzen. Im Idealfall werden die Methoxoliganden ober- und unterhalb der Molekülebene durch jeweils einen tripodalen Liganden ersetzt. Der tridentate Ligand kann entweder direkt in die Syntheseroute des Eisen Komplex einbezogen werden, oder aber durch späteren Ligandaustausch erfolgen. Die Variation der äquatorialen Ligandsphäre, durch Variation der beteiligten Diketone wurde im Rahmen der Masterarbeit von J. Drexler[6] untersucht. In dieser konnte erwiesen werden, dass prinzipiell ein „Variieren“ der Liganden möglich ist. Von einem Austausch zu sprechen ist insofern nicht ganz korrekt, da der Komplex beginnend mit den Derivaten der Diketone von Grund auf dargestellt wird. Acetylacetonat ähnelt von seinem Verhalten

her stark dem Komplex mit Dipivaloylmethan. Alle weiteren untersuchten Liganden veränderten jedoch siginifikant das Lösungsverhalten des Eisen-Kernes. Folglich konnten nur wenige Komplexe mit variierter Ligandsphäre nachgewiesen werden. Hinzu kam das Problem, dass trotz der Bildung der Komplexe, welche durch MALDI-MS nachgewiesen werden konnte, die Versuche die jeweiligen Komplexe zu kristallisieren fehlschlugen. In Frage kommen nach Drexler[6] nur Derivate welche an der Peripherie des Liganden variiert wurden. Nicht in Frage kommen Derivate welche zentral zwischen den beiden Carbonylfunktionalitäten modifiziert wurden. Beruhend auf dieser Erkenntnis wurde beschlossen im Rahmen der Arbeit lediglich die axiale Ligandsphäre des Komplexes zu variieren und von einer Variation der äquatorialen Liganden abzusehen.

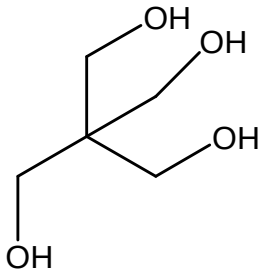


Abbildung 29: Tripodaler Ligand Pentaerythritol (axial).

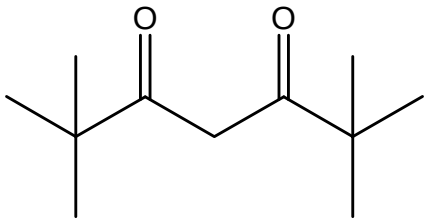


Abbildung 30: Diketon (äquatorial) dipivaloylmethan (Hdpm).

Es gibt prinzipiell mehrere Möglichkeiten adäquate, tripodale Liganden synthetisch darzustellen. Zum einen kann versucht werden, ausgehend von 2-(Bromomethyl)-2-(hydroxymethyl)-1,3-propandiol (im weiteren Brom-Pentaerythritol oder Br-Pe genannt) oder 2-Amino-2-(hydroxymethyl)-propan-1,3-diol (TRIS genannt) durch Kupplung mit einem geeigneten Reaktionspartner den gewünschten Liganden darzustellen. Alternativ ist es möglich ausgehend von einem geeigneten Aldehyd durch Tollenskondensation mit Formaldehyd mit starkem Basenüberschuss die notwendige tripodale Ligandfunktionalität zu generieren.

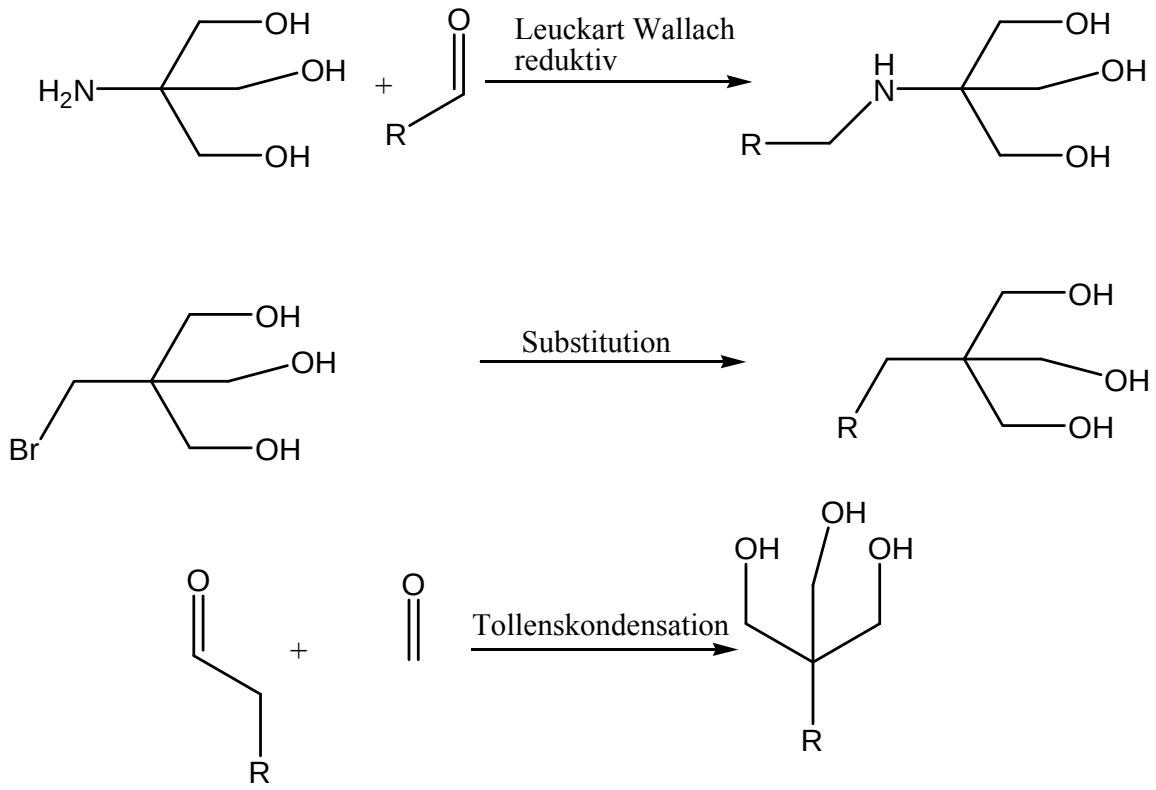
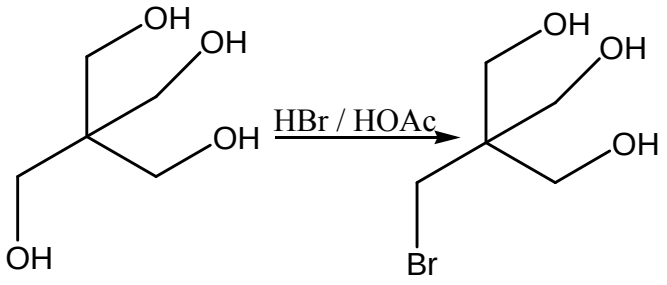


Abbildung 31: Synthesestrategien für Darstellung des tripodalen Liganden.

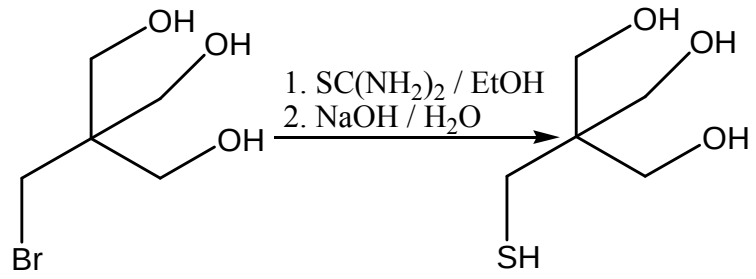
3.2.8 Synthese Monobrompentaerythritol (7b)



Prinzipiell existieren in der Literatur zwei Ansätze, diese funktionalisierte Version des Pentaerythritols darzustellen[117,118]. Am meisten hat sich eine Vorschrift von Wawzonek *et al.*[117] bewährt. Nach dieser wurde Pentaerythritol in Eisessig mit Bromwasserstoffsäure unter Rückfluss erhitzt, nach einiger Zeit wurde erneut Bromwasserstoffsäure zugegeben

und weiter erhitzt. Das Lösemittel wurde evaporativ entfernt und ein Gemisch aus Ethanol und Bromwasserstoffsäure zugegeben. Der Alkohol wurde langsam mit Hilfe einer Kolonne abdestilliert. Im Anschluss wurde Benzol zugegeben und erneut abdestilliert, um zu entwässern. Das granuläre, weiße Rohprodukt wurde mit trockenem Diethylether unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss dekantiert. Das Rohprodukt wurde mehrmals mit Diethylether gewaschen und fein verteilt im Exsikkator getrocknet. Der Feststoff wurde mit Hilfe von Diethylether erschöpfend extrahiert, mit Eis gekühlt und das Prezipitat mehrfach mit kaltem, trockenem Diethylether gewaschen. Dieses konnte aus Chloroform und Ethylacetat 3:2 v/v umkristallisiert werden. Dieser axiale Ligand bietet eine Ansatzmöglichkeit für eine Vielfalt an Modifikationen, die auf der selektiven Reaktivität der Bromidfunktionalität beruhen.

3.2.9 Synthese Monomercaptopentaerythritol (8b)



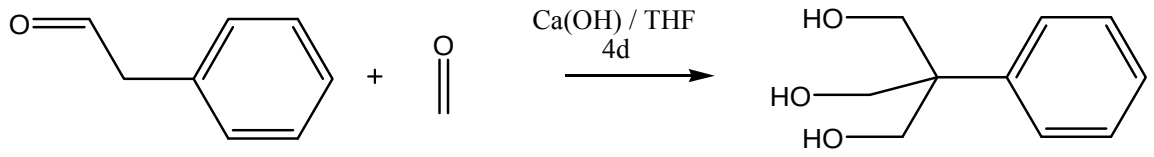
Im Rahmen der Arbeit wurde nur die Umfunktionalisierung von Monobrompentaerythritol zu der Thiolfunktion durchgeführt. Denkbar sind jedoch noch zahlreiche Modifikationen und Derivatisierungen basierend beispielsweise auf Halogen-Metallaustausch oder Kupplungsreaktionen.

Da für die Oberflächenfunktionalisierung auf Gold des Eisen$_4$Methanolat, eine terminale Funktionalisierung mit einer Thiolfunktion als Ankergruppe notwendig ist, wurde ausgehend von Monobrompentaerythritol das Thiouroniumsalz und schließlich das freie Thiol dargestellt. Alle Lösemittel mussten hierzu sorgfältig entgast werden, um Interaktion mit Sauerstoff zu verhindern, welche in der Bildung des Disulfides resultiert.

Für die Darstellung wurde Monobrompentaerythritol mit einem geringen Überschuss an Thioharnstoff in trockenem Ethanol vorsichtig erhitzt, bis eine Lösung der Edukte eintrat. Im Anschluss wurde unter starkem Rückfluss erhitzt, bald trat die Bildung weißer Fasern um den Rührstab auf, was auf eine erfolgreiche Bildung des Thiouroniumsalzes zurückzuführen ist. Diese Bildung eines Feststoffes verdichtete sich zunehmend bis hin zu dem vollständigen Aushärten des Reaktionsgemisches. Es wurde vorsichtig gerade soviel Ethanol zugegeben, bis sich der Feststoff in der Hitze löste. Beim Abkühlen bildete sich erneut ein faseriger Feststoff aus.

Zur Hydrolyse wurde mit etwas Natriumhydroxid versetzt und etwa drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen schied sich nach dem Ansäuern unter Eiskühlung eine übel riechende ölige Phase über der wässrigen ab. Abtrennen und Trocknen der organischen Phase lieferte das freie Thiol. Der Versuch mit dem Thiolfunktionalisierten Pentaerythritol Kristalle des Eisen$_4$Methanolat darzustellen resultierte bisher nicht in der Reproduzierbaren Bildung von Einkristallen. Es kam vermutlich zur Bildung von Disulfiden und möglicherweise Auch zum Angriff, des Thiols an die verschiedenen Eisenzentren des Komplexes. Möglicherweise ist es zielführender, zunächst die Funktionalität beispielsweise als Ester zu schützen, auch um ein angreifen des Schwefel an dem Eisenzentrum sowie die Bildung von Disulfiden zu umgehen. Problematisch hierbei ist jedoch die geringe Selektivität des Schützvorganges, so dass es immer zu Gemischen der verschieden stark geschützten Produkte kam. Bisher war es nicht möglich das Produkt in ausreichender Reinheit und Menge zu isolieren.

3.2.10 Synthese Phenylpentaerythritol (9b)



Die Literatur bietet mehrere Alternativen an, um ausgehend von Phenylacetaldehyd[119-121] durch eine Tollenskondensation den gewünschten Tripodalen Liganden darzustellen. Besonderes Augenmerk bietet die Reaktionsführung nach Huttner *et al.*[122]
Diese Reaktion beinhaltet eine zweifache Aldolkondensation gefolgt von anschließender, gekreuzter Cannizarro Reaktion. Unter Schutzgas wird entgaster Phenylacetaldehyd mit Paraformaldehyd, Calciumhydroxid und entgastem Tetrahydrofuran suspendiert und unter stetigem Rühren drei Tage bei etwa 60°C reagieren gelassen. Das Rohprodukt wird durch Filtration über Kieselgur von Calciumhydroxid gereinigt und das resultierende, gelbe Öl destilliert. Das klare Destillat des Produktes verfestigt sich bei Raumtemperatur. Bei striktem Befolgen der Literatur kam es jedoch nie zum vollständigen Auskristallisieren des Produktes, und einige Verunreinigungen konnten nicht vermieden werden, weshalb die Prozedur der Aufarbeitung angepasst wurde. Diese Verbindung sollte im weiteren Vorgehen weiter funktionalisiert werden. Der Einbau dieses Liganden in den Eisen$_4$Methanolat Komplex, durch Ligandaustausch gelang ohne weiteres und ließ darauf hoffen, dass Derivate mit ähnlichem Erfolg eingesetzt werden können. Die ursprünglich geplante Funktionalisierung durch Bromierung scheiterte an mehrerlei Parametern. Zum einen erwies sich das Produkt als schlicht unlöslich in den verwendeten Lösemitteln und zum anderen lieferten die Versuche der Bromierung anhand Dibromisocyanursäure oder mit metallischem Eisen und Brom nur die Zersetzung des Reaktionsgemisches. Auf weitere Versuche der Funktionalisierung wurde verzichtet.

3.2.11 Analytik der Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie

3.2.12 NMR Spektroskopie

Analog zu den Mangankomplexen bieten sich die Eisen Komplexe nicht zu einer Charakterisierung mit Hilfe von NMR an. Bisher wurde mit Hilfe von NMR nur der graduelle Zerfall der $[Fe_4(OMe)_6(dpm)_6]$ in Lösung beobachtet. Es konnte jedoch auch observiert werden, dass Derivate, welche mit Hilfe eines tripodalen Liganden stabilisiert wurden, im beobachteten Zeitraum keine Zersetzung aufweisen. Sofern also ein

Austausch mit dem Methanolat stattfindet, kann der Komplex in ausreichendem Maße stabilisiert werden[8].

3.2.13 IR Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie kann auch bei den Komplexen des Eisens als Hilfe zur Bestimmung der Ligandhülle dienen. Bedauerlicherweise wurde der Komplex durch Barra *et al.*[8] noch nicht im IR Charakterisiert, so dass keine vergleichende Literatur zur Verfügung steht. Da eine Charakterisierung jedoch auch im ausreichenden Maße mit Hilfe der Massenspektroskopie und Röntgenstrukturanalytik durchgeführt werden kann, wurde auf eine Charakterisierung mit Hilfe von IR verzichtet.

3.2.14 Massenspektrometrie

Wie bereits ausführlich bei den Mangankomplexen dargestellt, ist die Massenspektrometrie ein unerlässliches Werkzeug zur Charakterisierung der Eisenkomplexe. Mit Hilfe von MALDI-Massenspektrometrie konnte gezeigt werden, dass die Komplexe unter diesen Bedingungen intakt detektierbar sind.

3.2.15 Röntgenstrukturermittlung

Die Röntgenstrukturanalyse der Eisenkomplexe warf einige Probleme auf. Zunächst konnten die beschriebenen Ausbeuten der Komplexe nie erreicht werden. Des Weiteren wurden signifikante Mengen des zweikernigen Eisenkomplexes $[Fe_2(OMe)_2(dpm)_4]$ und des $[Fe(dpm)_3]$ gebildet. Diese mussten mühevoll von den Kristallen der Vierkerner $[Fe_4(L)_2(dpm)_6]$ getrennt werden. Weiterhin sind die Kristalle äußerst brüchig und tendieren dazu zu verwachsen. Oft sind die feinen Plättchen so verwachsen, dass eine Überlagerung nicht im Polarisationsmikroskop zu erkennen war. Im Vergleich zu den Komplexen des Mangan ergaben sich teilweise äußerst lange Kristallisationszeiten. Oft dauerte die Kristallbildung mehrere Wochen bis Monate. In Anbetracht der Tatsache dass

der vierkernige Komplex in Lösung nicht über längere Zeit stabil ist [8] verwundert es nicht, dass die Kristallausbeuten der gewünschten Produkte so unzufriedenstellend waren. Es wurden verschiedene Methoden der Kristallbildung untersucht. Zunächst wurde, wie in der Literatur angegeben durch Gasdiffusion von Methanol in Diethylether gearbeitet. Nachdem sich diese Methode als unzufriedenstellend herausstellte, wurde versucht die Gasdiffusion bei 4°C durchzuführen. Des Weiteren wurde versucht die Kristallisation durch Über- und Unterschichten der methanolischen Lösung des Komplexes auszufällen. Dies wurde sowohl im Flüssigen Zustand, wie auch mit gefrorenen Lösungen untersucht. Es wurde unter anderem auch die Ansatzgröße von 100ml Rundkolben über Reagenzgläser bis hin zu NMR-Röhrchen variiert. Als nächste Variation wurde versucht das Lösemittel langsam zu entfernen, sei es durch Absorption oder Evaporation. Auch der Versuch zumindest amorphes Material durch Einengen im Vakuum oder Vermischen mit Fällungsmittel zu erhalten lieferte keine wiederholbaren Ergebnisse. Die erhaltenen Kristalle waren oft sehr klein und streuten die Röntgenstrahlung sehr schlecht. Es kam primär zu schwachen Reflexen im inneren Drittel des Leuchtschirmes. Da im Hause keine Röntgenquelle mit intensiverer Strahlung zur Verfügung steht, sind die untersuchten Kristalle nicht befriedigend zu untersuchen. Es könnte versucht werden die gebildeten Kristalle mit einer Quelle intensiverer Röntgenstrahlung zu untersuchen. Dafür in Frage käme beispielsweise Zyclotronstrahlung.

Kurz vor einreichen der Arbeit wurde nocheinmal ein Versuch unternommen, Kristalle zu züchten. Hierbei konnten in sehr guter Ausbeute, große Kristalle in kurzer Zeit dargestellt werden. Die jeweiligen Lösungen der Komplexe wurden in gewohnter Art, jedoch ohne Zuhilfenahme von Schutzgas, ohne vorheriges Ausheizen der Apparaturen und ohne Verwendung von trockenem Lösemittel bei erhöhter Temperatur (etwa 28-30°C) und direkter Sonneneinstrahlung in einem Gasdiffusionsansatz kristallisieren lassen. Erste Ergebnisse lassen darauf schließen, dass diese harte Methodik reproduzierbar gute Ergebnisse liefert. Leider konnten nichtmehr alle dargestellten Komplexe Röngenspektrometrisch vermessen werden.

3.2.16 Magnetische Messungen (SQUID Messungen)

Auf die Messung der magnetischen Eigenschaften der Eisenkomplexe musste verzichtet werden, da eine Hysterese erst bei Temperaturen weit unterhalb 1,8K beobachtet werden kann und diese nicht mit Hilfe des vorhandenen Gerätes gemessen werden kann.

3.3 Die Phthalocyaninkomplexe

Von den Komplexen, die im Verdacht stehen, über einzelmolekulare Eigenschaften zu verfügen, sind die Lanthanoid- und Actionoidkomplexe der Phthalocyanine bisher die einzigen, die nur über ein einzelnes Metallzentrum verfügen. Interessant ist diese Tatsache, besonders da bisher grundsätzlich mehrere Metallzentren in einem Molekül verschiedene Spinorientierungen aufweisen und es so zu der Entstehung eines magnetischen Momentes innerhalb des Moleküls kommt. Im Fall der Phthalocyanine jedoch kann der Ligand aufgrund seiner Elektrochemie auch in Form eines persistenten Radikals auftreten und mit dem Metallzentrum in Interaktion treten. Bereits die Metallophthalocyanine der Übergangsmetalle weisen charakteristische magnetische Eigenschaften auf, so dass sich der Vergleich dieser mit den Komplexen der Lanthanoide besonders anbietet.

3.3.1 Allgemeine Synthese und mögliche Mechanismen

Die Darstellung der Phthalocyanine kann auf vielerlei Wege erfolgen, gängig sind die Darstellung aus Phthalsäure oder deren Anhydrid mit Harnstoff sowie die Darstellung aus dem Dinitril. Möglich ist jedoch auch die Synthese aus o-Cyanobenzamid[33], jedoch mit geringen Ausbeuten. Es ist beispielsweise auch möglich Phthalonitrile in Diiminoisoindoline zu überführen, indem diese in Lösung mit Ammoniak reagieren, und diese dann in 2-N,N-dimethylethanol unter Rückfluss zu erhitzen. Vor kurzem wurden von Singh *et al.*[123] Arbeiten zur Darstellung bei Raumtemperatur im Ultraschallbad publiziert. Zu den exotischen Phthalocyaninen gehören auch Verbindungen mit

Fulleren[124] oder Napthalen[125] als Anker für die Anbringung an Graphenoberflächen. Von Interesse ist durchaus, dass obwohl in der gängigen Literatur regelmäßig Ammoniumheptamolybdat als Katalysator Verwendung findet, im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch keinerlei Einfluss auf den Reaktionsverlauf festgestellt werden. Folglich wurde nach initialen Versuchen auf Zugabe des Katalysators verzichtet.

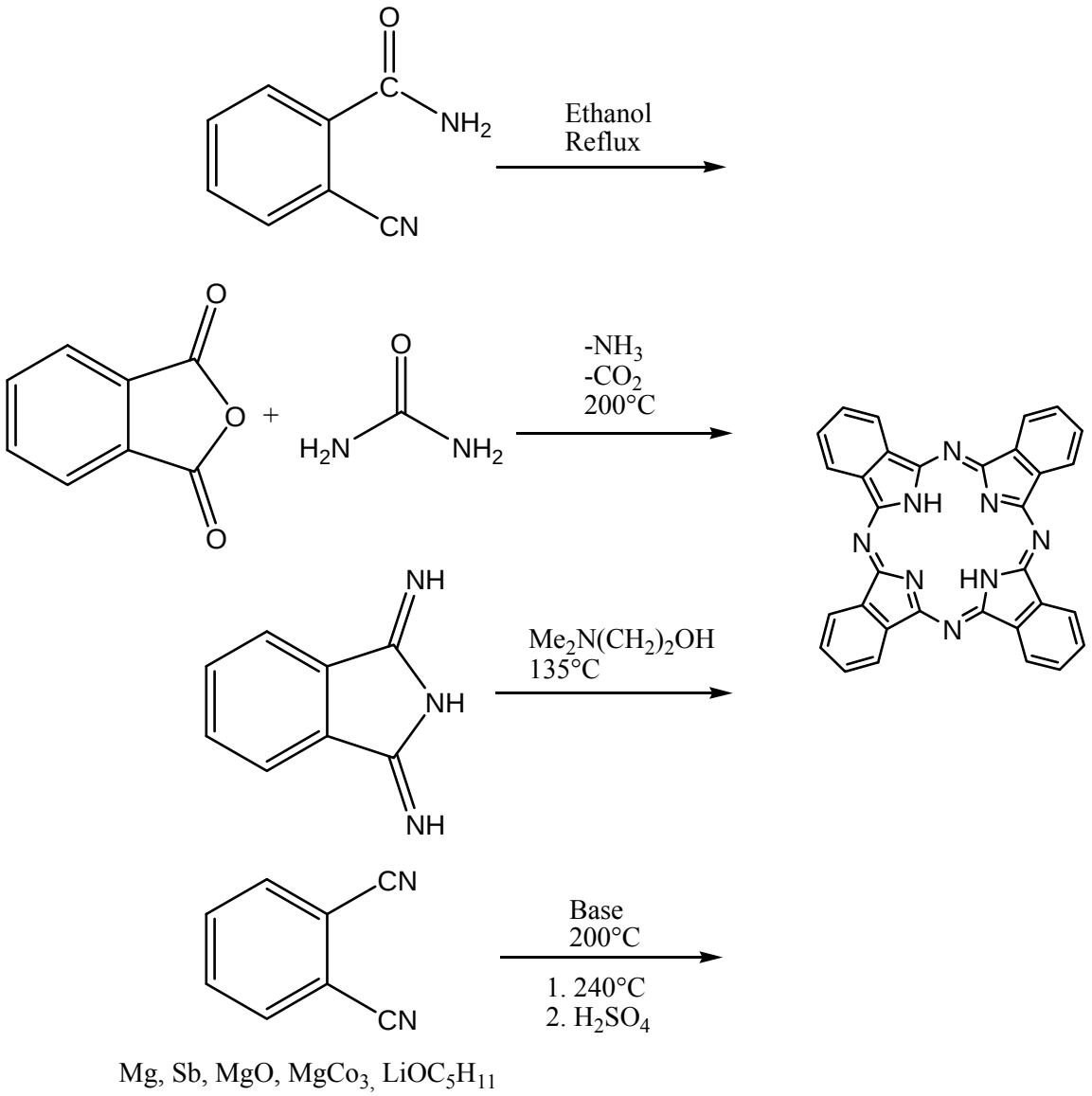


Abbildung 32: Gängige Darstellungsmethoden für Phthalocyanin.

Ebenso vielfältig, wie die Edukte sind auch die postulierten Bildungswege des Phthalocyanin. Für die Darstellung aus Phthalodinitril und aus Phthalsäureanhydrid

existieren plausible axiomatische[126-128] Mechanismen für die Bildung des Phthalocyanins. Belegt wurden diese bislang jedoch nicht. Es ist davon auszugehen, dass die Mechanismen tatsächlich stark mit den jeweiligen Reaktionsparametern zusammenhängen und dass Phthalocyanin ein energetisch begünstigtes Produkt darstellt.

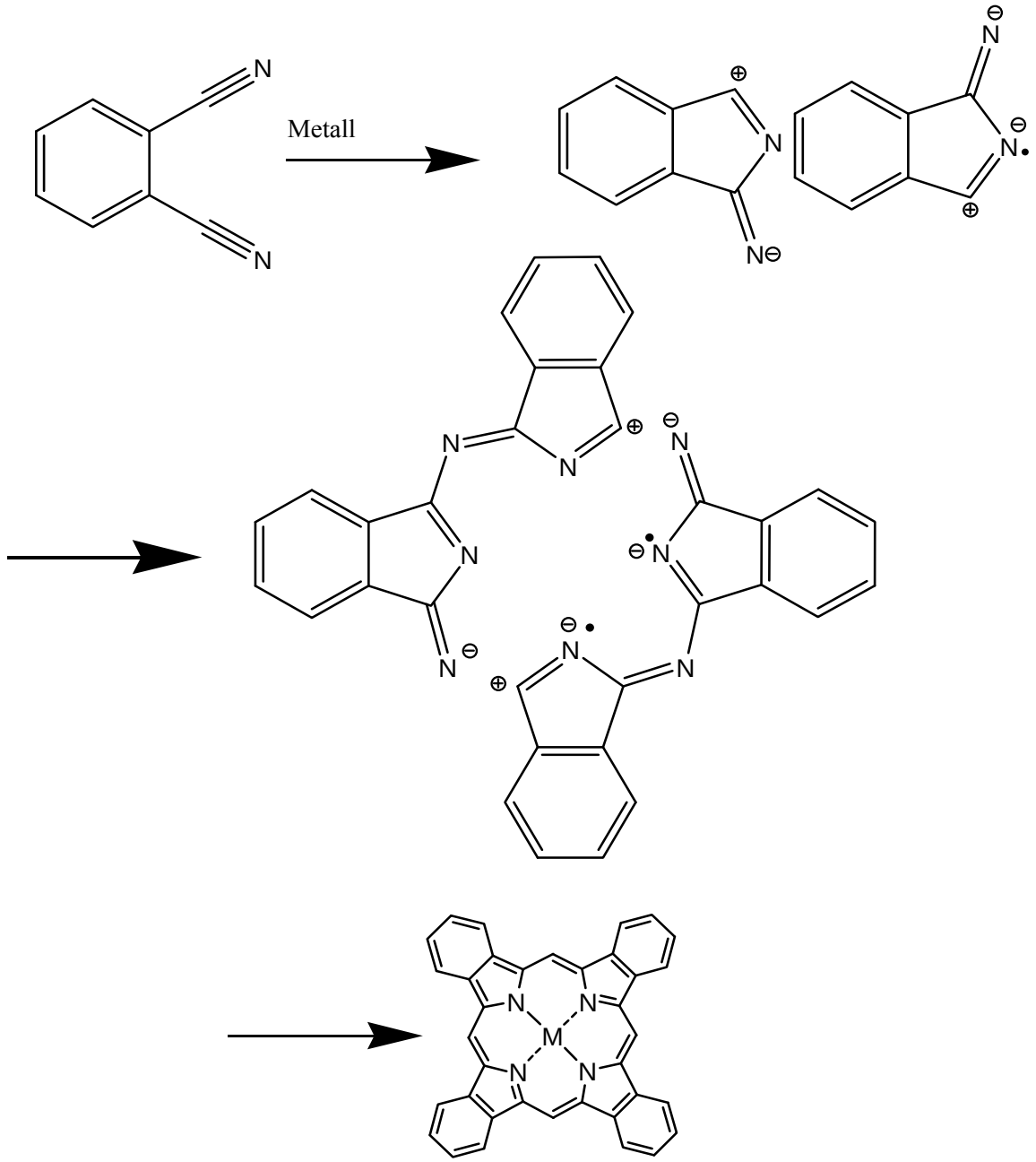


Abbildung 33: Postulierte Bildung aus Dinitrilen.

Für die Bildung aus dem Dinitril wird angenommen, dass sich unter Elektronentransferbedingungen zunächst aktivierte Dimere bilden, welche dann aneinander anlagern und mit dem Metallkation eine Komplexverbindung eingehen. Dieser postulierte Mechanismus erklärt jedoch beispielsweise nicht die Bildung aus dem Salz.

3.3.2 Synthese des (Di)Lithiumphthalocyanin

Im Gegensatz zu freien Phthalocyanin und übrigen Metallophthalocyaninverbindungen ist Dilithiumphthalocyanin in den meisten, polaren, organischen Lösemitteln gut löslich. Üblich ist die Verwendung von Dichlormethan, Chloroform, Aceton und von Alkoholen. Somit bildet die Familie der Lithiumphthalocyaninen einen Zugang zur einfachen chemischen Modifikation und Verwendung der sonst schlechtlöslichen freien Phthalocyanine. Beispielsweise ist es möglich einen Austausch der Zentralatome durchzuführen, indem Dilithiumphthalocyanin mit einem Metallsalz in alkoholischer Lösung unter Rückfluss erhitzt wird, hierbei prezipitiert das schlecht lösliche Metallophthalocyanin aus der Lösung, wobei das Lithiumsalz in Lösung verbleibt. In der Regel funktioniert dieser Prozess mit besseren Ausbeuten, als die direkte Darstellung des gewünschten Metallophthalocyanin aus den entsprechenden Edukten[42,124,129].

Gängig in der Literatur und als Prozedur im Labor ist ein durch Linstead[42] vorgeschlagenes Verfahren, bei dem das metallische Lithium zunächst mit Pentylalkohol zu dem Lithiumalkoholat reagiert. Die Reaktion ist unter striktem Ausschluss von Wasser, Luft und Stickstoff zu führen. Da Lithium unter Erwärmen selbst mit Stickstoff zu Lithiumnitrid reagiert. Wird Phthalodinitril zugegeben, so findet zunächst eine rasche Grünfärbung und anschließende Blaufärbung der Reaktionsmischung statt. Anschließend wird Abkühlen gelassen und unter Zugabe von Benzol im Verlauf von drei Stunden das Produkt ausgefällt. Das erhaltene Lithiumphthalocyanin wird filtriert und mit trockenem Aceton erschöpfend extrahiert. So erhält man nach Linstead in etwa 50% Ausbeute Dilithiumphthalocyanin. Wird die Stöchiometrie von Äquimolarität zugunsten des Dinitrils über ein Verhältnis von 4:1 verschoben, so bildet sich zunehmend Lithiumhydrogenphthalocyanin.

Für größere Ansätze ist diese Vorschrift jedoch wenig handlich und im industriellen Maßstab bieten sich offensichtliche Handhabungsprobleme. Im dritten Teil der ausführlichen Berichte über die Phthalocyanine[30] wird erwähnt dass das Natriumchlorid in Verbindung mit Phthalodinitril nicht zu der Bildung des Phthalocyanintetramers führt. Implizit gilt diese Aussage auch für Lithium, so dass in Folge keine Publikation zu finden war, die ein anderes Vorgehen zur Darstellung des Lithiumphthalocyanin verwendet.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte festgestellt werden, dass diese Annahme Linsteads nicht unter allen Bedingungen für die Reaktionsführung korrekt ist. Als Reaktive Spezies wurde das Lithiumkation in Verbindung mit einer ausreichend starken Base, in dem obigen Fall das gebildete Amylalkoholat, angenommen. Folglich sollte es also möglich sein, die Reaktion zu erzwingen, sofern nur ausreichend starke Base und genügend Lithiumkationen zur Verfügung stehen. Anders als die Synthesen mit den räumlich größeren und mehrwertigen Metallzentren, in denen hauptsächlich Templateffekte als essentielle Triebkraft der Reaktion vermutet werden, ist dies bei den Alkalimetallen, speziell Lithium nicht denkbar. Lithium ist als Kation so klein, dass sich zwei innerhalb des Ringes anlagern können. Dies ist bei Natrium bereits erschwert und wird bei Magnesium und Kalium nichtmehr beobachtet.

Ideal wäre eine Base wie beispielsweise Carbonat, welches sich thermisch in flüchtige Komponenten zersetzt, so dass sich durch diese keine Verunreinigungen ergeben. Um zu ermitteln welche Reaktionsbedingungen zielführend sind, wurden die klassischen Ansätze mehrwertiger Metalle auf Lithium übertragen.

Es wurde mit einer Synthese bei hohen Temperaturen des Ölbades begonnen. Schon bald stellte sich jedoch heraus, dass die langanhaltend hohen Temperaturen um 250°C zu regelmäßigem Durchpolymerisieren des Silikonöls führten. Weshalb zunächst auf ein Sandbad ausgewichen wurde. Dies wies jedoch einen starken Temperaturgradienten von der Heizquelle hin auf, und die starke Wärmeabstrahlung erwies sich als unhandlich im Labor. Ein weiteres kaum zu unterschätzendes Problem ist die hohe Aufheizdauer des Bades, so dass kaum bei Raumtemperatur mit einer Reaktion begonnen werden kann, sofern diese in einem räsonabelem Zeitraum vollendet werden soll. Um diesen Problemen zu begegnen wurden in Zusammenarbeit mit den wissenschaftlichen Werkstätten des Hauses, Aluminiumblöcke als Heizquelle konzipiert. Dieser Ansatz hat sich bereits in

einigen Laboratorien bewährt. Es wurden zwei verschiedene Typen von Heizblock angefertigt 4x50ml und 3x100ml.

Abbildung 34: Heizblock 4x50ml (90x150x150mm).

Abbildung 35: Heizblock 3x100ml (90x150x150mm).

Die Temperaturkontrolle erfolgt durch einen gängigen Pt-100-Sensor, für welchen eine Bohrung im Zentrum des Heizblockes vorhanden ist. Die Heizblöcke weisen eine sehr geringe Wärmeabstrahlung nach Außen hin auf, was für den Laborbetrieb von großem Vorteil ist. Es ist jedoch nichtmehr möglich, die relative Temperatur der Reaktion einfach durch Fühlen der Umgebungstemperatur zu erahnen. Die Heizblöcke erlauben weiterhin das Rühren mit Hilfe magnetischer Rührer und so den parallelen Betrieb von drei, respektive vier Apparaturen gleichzeitig. Ein weiterer großer Vorteil ist die Hohe Temperaturtoleranz des verwendeten Materials und schnelle und gleichmäßige Erwärmung über den gesamten Block hin.

Es wurde damit begonnen, die Reaktion auf ihre Temperaturabhängigkeit hin zu untersuchen. Die Standardparameter für die Reaktionsoptimierung waren Ansatzgrößen von (10mmol) Lithiumchlorid, sowie äquimolare Mengen von Phthalodinitril und Diazabicycloundecan in (30ml) Hexanol. Der erste untersuchte Parameter, war die Abhängigkeit beziehungsweise Anfälligkeit der Reaktion gegenüber Feuchtigkeit oder Luftsauerstoff. Hierzu wurde die Reaktion einmal unter Schutzgas mit trockenem und entgastem Lösemittel durchgeführt, einmal wurde auf die Trocknung des Lösemittels verzichtet, und einmal wurde ohne Schutzgas gearbeitet. Im Gegensatz zu den

klassischen Vorschriften konnte festgestellt werden, dass die Reaktion unter Luft ohne Einbußen der Ausbeute stattfindet. Folglich wurde auf Arbeit unter Schutzgas verzichtet.

Abbildung 36: Aufbau Synthesebatterie.

Als Lösemittel wurde zunächst Amylalkohol wie bei Linstead[42] verwendet um Lösemitteleffekte zunächst außer Acht lassen zu können. Als organische Base wurde Diazabicycloundecen (DBU) gewählt, da dieses aufgrund seines hohen sterischen Anspruchs und seiner basizität als vielversprechender Reaktionspartner angesehen wurde. Es wurde also zunächst bei der maximalen, erreichbaren Temperatur von etwa 270°C gearbeitet und eine Zeitliche Abhängigkeit des relativen Umsatzes untersucht.
Nachdem bereits nach kurzen Reaktionszeiten ein sehr guter, bis quantitativer Umsatz festgestellt werden konnte, wurde Die Temperatur Schritt für Schritt reduziert. Es wurde bei jeder Temperatur die Ausbeute mit der notwendigen Zeit verglichen. Unter ökonomischen Gesichtspunkten ist eine Reaktionsführung bei einer Temperatur von etwa 140-150°C am effizientesten, da hier die Reaktion noch binnen kurzer Zeit, von etwa einer halben Stunde, annähernd quantitative Ausbeuten liefert. Bei Senken der Reaktionstemperatur unter den Schmelzpunkt des verwendeten Dinitrils ist besonders bei

den Ansätzen ohne Lösungsmittel kaum noch Umsatz festzustellen, bei Verwenden eines Lösungsmittels hingegen ist der Verlust an Ausbeute weniger ausgeprägt.

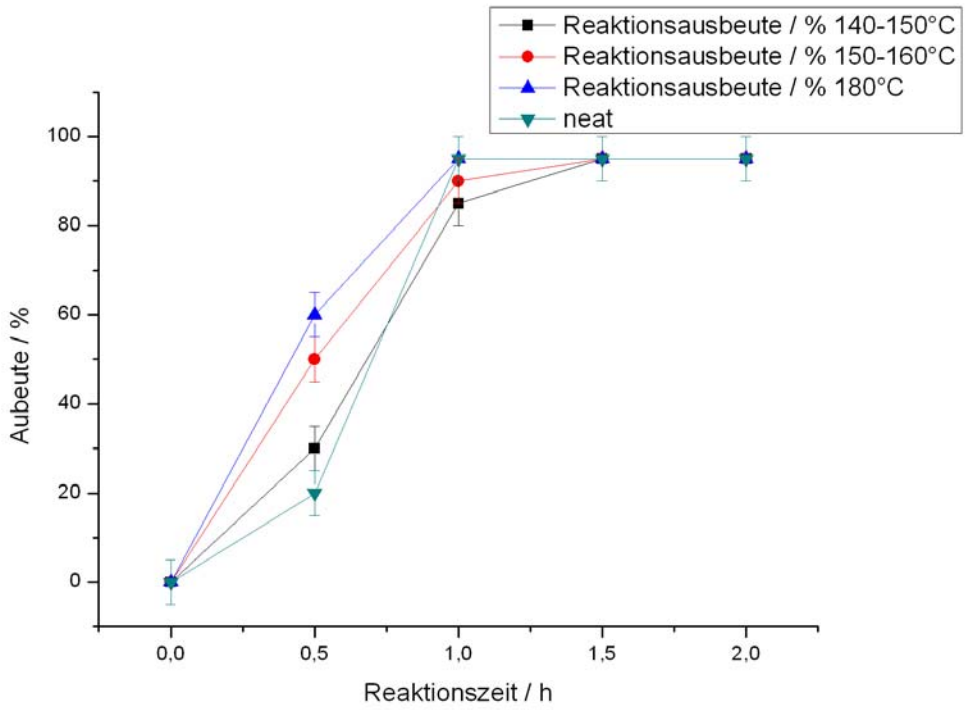


Abbildung 37: Reaktionsdauer /Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur.

Im Folgenden wurde mit der Untersuchung der Lösemittelabhängigkeit begonnen. Es wurde von der Prämisse ausgegangen, dass das Lösemittel selbst signifikant zu der Stabilisierung der Reaktion beiträgt.

Lösemittel	**Ausbeute**
- (NEAT)	*90%-quant*
Hexanol	*90%-quant*
Heptanol	*90%-quant*
Pentanol	*90%-quant*
Dichlormethan	Spuren
Wasser	-
Paraffinöl	*90%-quant*
Chloroform	Spuren
tert-Butanol	Spuren
Butanol	*40-50%*
iso-Propanol	*15-25%*
Nitrobenzol	*60-70%*
Chlorbenzol	Spuren

Wider Erwarten war es möglich selbst gänzlich ohne Lösemittel zu arbeiten. Möglicherweise dient die Base oder die Schmelze selbst als Lösemittel. Dieser erfreuliche Fund erlaubt eine erneute Verringerung der Kosten einer möglichen industriellen oder zumindest großangelegten Darstellung im Labor. Trotzdem bietet die Reaktionsführung mit Lösemittel einige Vorteile, welche der Ansatz ohne selbige nicht aufweist. Durch die Verwendung eines Lösemittels kann die Reaktionstemperatur unterhalb den Schmelzpunkt des Phthalodinitrils gesenkt werden. Es ist bei größeren Ansätzen besser möglich, gleichmäßige Durchmischung der Reaktionspartner zu gewährleisten, die Aufarbeitung des gebildeten, feindispersen Produktes ist dadurch vereinfacht, dass der gebildete Feststoff nicht erst aus dem Reaktionsgefäß gelöst und vermörsert werden muss.

Als nächster Reaktionsparameter wurde der relative Anteil an Lithiumchlorid variiert. Hierbei ist zu erwarten, dass bei Überschuss von Lithiumchlorid ausschließlich das Dilithiumphthalocyanin gebildet wird, sobald das stöchiometrische Verhältnis von Lithiumchlorid zu Dinitril jedoch unter (1:2) sinkt, ist auch mit der Bildung von Lithiumhydrogenpthalocyanin zu rechnen. Prinzipiell ist zu erwarten, dass mit

Unterschreiten einer minimalen Konzentration nichtmehr die Bildung des Lithiumhydrogenphthalocyanin auftritt. Es wurde versuchsweise kein Lithiumchlorid zugegeben, so dass wider Erwarten freies Phthalocyanin gebildet wurde. Prinzipiell ist es also möglich, dass keinerlei Kation an der Bildung des Ringes beteiligt sein muss. Oder aber, dass bereits ubiquitär vorhandene Kationen oder aber die Oberfläche des Kolbens genügen um einen Umsatz zu gewährleisten. Versuche in hochreinen Quarz- oder Teflongefäßen könnten Auskunft darüber liefern, ob tatsächlich Kationen von essentieller Bedeutung für den Prozess der Phthalocyaninbildung sind, oder nur die Reaktion begünstigen.

Die Untersuchungen zeigten auf, dass ab einem relativen Anteil von Lithiumchlorid zu Phthalodinitril von 2:1 nurnoch Dilithiumphthalodinitril gebildet wird. Es wurden Überschüsse bis zu der zehnfachen Menge an Salz verwendet, ohne einen Einfluß auf die Ausbeute feststellen zu können. Einzig die Menge an verbliebenem Salz erhöhte sich proportional. Das überschüssige Salz kann jedoch einfach mit Hilfe von heißem Wasser ausgespült werden. Unterhalb dieses Verhältnisses wurden Gemische aus allen drei möglichen Produkten, Mono-, Dilithiumphthalocyanin sowie freiem Phthalocyanin gefunden. Diese wurden nicht aufgetrennt. Diese Erkenntnis führt dazu, dass bei allen weiteren Umsätzen mit leichtem Überschuß an Salz gearbeitet wurde.

Im Folgenden wurde untersucht, ob das Gegenion des Lithiums einen Einfluss auf die Reaktivität besitzt. Hierzu wurden verschiedene Salze als Lithiumquelle unter vergleichbaren Bedingungen reagieren lassen. Der Vergleich der Ausbeuten lässt den Schluss zu, dass sich für die Bildung von Dilithiumphthalocyanin besonders die Halogensalze des Lithiums, insbesondere Lithiumchlorid, eignen. Die Ergebnisse lassen jedoch keinen einheitlichen Schluß auf den Effekt des Anions zu. Einzig die Tatsache, dass Salze mit zweiwertigen Anionen schlechtere Ausbeuten liefern konnte festgestellt werden. Um auszuschließen, dass dies durch die zur Verfügung stehenden Menge an Lithium bedingt ist, wurden auch proportional größere Mengen an Salz eingesetzt, ohne einen positiven Effekt auf die Bildung des Produktes zu erreichen.

Salz	Ausbeute
LiF	*80-90%*
LiCl	*90%-quant*
LiBr	*80-90%*
LiI	*90%-quant*
LiOH	**30%*
LiOMe	*50-60%*
LiH	*45-55%*
Li_2CO_3	*25-35%*
Li_2SO_4	*35-45%*

*wurde nur einmal durchgeführt, dabei ging ein Teil der Substanz vor dem Bestimmen der Ausbeute verloren

Als weiterer, auch von wirtschaftlichem Aspekt her zu betrachtender Punkt ist die mögliche Verwendbarkeit weiterer Typen von oder zumindest von weniger Base, als Hilfsmittel bei der Bildung des Dilithiumphthalocyanins. Unter besonderem Augenmerk standen gängige industrielle Basen sowie die Untersuchung des sterischen Einflusses der verwendeten Base.

Base	Ausbeute
DBU	*90%-quant*
DBN	*schwankend*
NEt_3	*40-50% (Monolithiumphthalocyain)*
DIEA	*20-30%*
$C_6H_5NH_2$	*45-55%*
OH	*25-35%*
H	*45-55%*
F/ Cl / Br / I	*Spuren/Spuren/40-50%/40-50%*
OMe	*50-60%*
N,N-Dimethylannilin	*45-55%*

Wie aus den Experimenten ersehen werden kann, handelt es sich bei DBU um den ideellen Reaktionspartner für die Umsetzung, keine andere Base zeigte vergleichbar gute Ausbeuten.

Zu beobachten ist auch, die selektive Bildung von reinem Monolithiumphthalocyanin bei Verwendung von Triethylamin als Base. Bisher konnte dieser Befund nicht plausibel erklärt werden.

Folglich wurde als nächster Parameter die Abhängigkeit von der Stöchiometrie der Hilfsbase untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass keine stöchiometrische Menge an Base für einen vollständigen Umsatz benötigt wird, jedoch scheint die Base auch nicht als Katalysator zu dienen. Diese These wird dadurch bestärkt, dass bei einem Umsatz mit 0,01 Äquivalenten DBU keine Zeitabhängigkeit des Umsatzes festgestellt werden konnte. Offensichtlich existiert ein optimaler Bereich für den Anteil an Hilfsbase, wird dieser überschritten, nimmt die Ausbeute des gebildeten Dilithiumhthalocyanin ab.

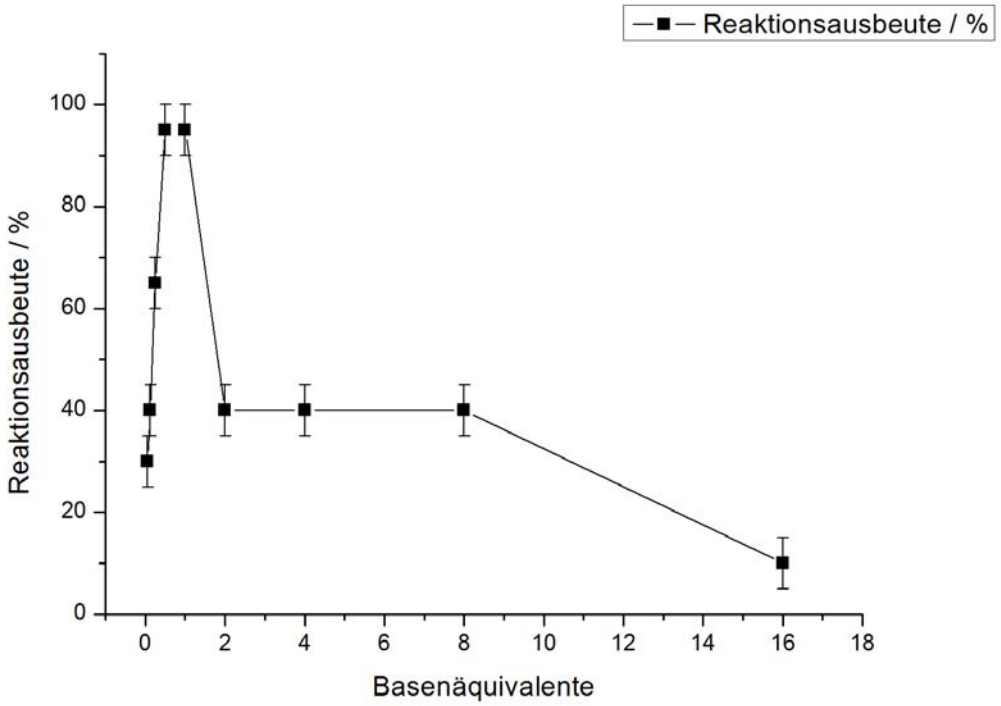


Abbildung 38: Ausbeute in Abhängigkeit der verwendeten Basenanteile.

Versuchsweise wurde auch Dilithiumphthalocyanin in der Mikrowelle dargestellt, es wurde jedoch auf eine Optimierung der Reaktionsparameter verzichtet, als festgestellt wurde, dass die Reaktion problemlos auch unter diesen Bedingungen stattfindet und diese sicher keinerlei industrielle Verwendung finden wird. Es wurden sowohl Versuche bei konstanter Leistung, wie bei einer angegebenen Zieltemperatur durchgeführt bei je zehn Minuten Reaktionszeit.

Untersucht wurde schließlich, ob eine Abhängigkeit von dem Zeitpunkt oder der Form der Zugabe der Hilfsbase besteht. Hierzu wurde die Base Anfangs, nach dem Auflösen oder in mehreren Portionen, mit oder ohne Lösemittel zugegeben. Es stellte sich keine Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Zugabe heraus. Im Allgemeinen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Base kurz nach dem Auflösen der Edukte im Lösemittel oder dem Bilden einer Schmelze (NEAT) zugegeben.
Nach eingehender Optimierung konnte ein optimales Verfahren zur Darstellung von Dilithiumphthalocyanin entwickelt werden, welches auch auf Derivate des Phtalodinitril übertragbar ist.

Hierzu wurden mindestens 1 Äquivalent Lithiumchlorid mit 2 Äquivalenten Phthalodinitril in einer adäquaten Menge Hexanol suspendiert und erhitzt. Wurde weniger Lithiumchlorid verwendet, so resultiert das in der Bildung von Mischungen aus Dilithiumphthalocyanin und Lithiumhydrogenphthalocyain. Um sicherzustellen, dass nur Dilithiumphthalocyanin gebildet wird, empfiehlt es sich mit einem leichten Überschuss an Lithiumchlorid zu arbeiten, überschüssiges Salz kann einfach durch Waschen mit heißem Wasser entfernt werden. Bei etwa 128°C trat Lösung der Edukte auf, was in dem klären und Verfärben der Lösung ins Gelbe ersichtlich war. Nun wurden in zwei Portionen 1 Äquivalente Diazabicycloundecan mit Hilfe einer Spritze zugegeben, wobei nach kurzer Zeit eine intensive Grün- und anschließende Blaufärbung der ursprünglich gelben Reaktionslösung zu beobachten war. Die Reaktion war bereits nach etwa 1,5 Stunden Erhitzen bei etwa 140°C vollständig abgeschlossen. Weiteres Erhitzen resultierte in keiner signifikanten Verbesserung der Ausbeute. Die Lösung wurde abkühlen

gelassen, mit etwas Petrolether als Fällungsmittel versehen und über einem Büchnertrichter abfiltriert. Anschließendes Waschen mit heißem Wasser entfernte überschüssige Reste von Lithiumchlorid, Hexanol und DBU und neutralisierte das Produkt. Anschließend wurde mit wenig (50ml) eiskaltem Aceton gewaschen, hierbei war eine intensive Blaufärbung der Waschlösung durch gelöstes Produkt zu beobachten. Nach anschließendem Waschen mit Petrolether und Diethylether (jeweils farblose Waschlösung) verblieb eine annähernd quantitative Menge des Dilithiumphthalocyanin, als blauviolett irisierend, mikrokristalliner Feststoff.
Bei Reaktionsführung ohne Lösemittel, wurde auf die Verwendung eines Rückflusskühlers verzichtet und das Reaktionsgefäß mit Hilfe eines Stopfens verschlossen, um Sublimation des Phthalodinitril zu minimieren. Zu der erhitzten Reaktionsmischung wurde auch hier bei etwa 128°C DBU zugegeben. Nach Zugabe von DBU bildete sich bald eine zähviskose, intensiv blauviolett gefärbte Reaktionsmischung, die binnen einer Halben Stunde bei etwa 140°C aushärtete. Der Kolben wurde abkühlen gelassen, und mit wenig flüssigem Stickstoff gefüllt, um den Feststoff von der Gefäßwand zu trennen. Mit Hilfe eines Mörsers wurde der Feststoff fein vermahlen, und analog zu dem obigen Verfahren aufgearbeitet.

Die besten Ergebnisse für die Synthese lieferte Erhitzen im Aluminiumblock, da dieser eine konstante und effiziente Wärmequelle darstellt. Jedoch sind mit geringen Ausbeuteeinbußen sowohl Silikonöl- als auch Sandbäder für die Synthese geeignet. Man sollte jedoch den Aspekt der Aufwärmzeiten der Heizquellen im Auge behalten. Hierbei ist der Heizblock mit Abstand am effizientesten. Des Weiteren liefert der Heizblock eine annähernd konstante Heiztemperatur bei minimalen Temperaturschwankungen.

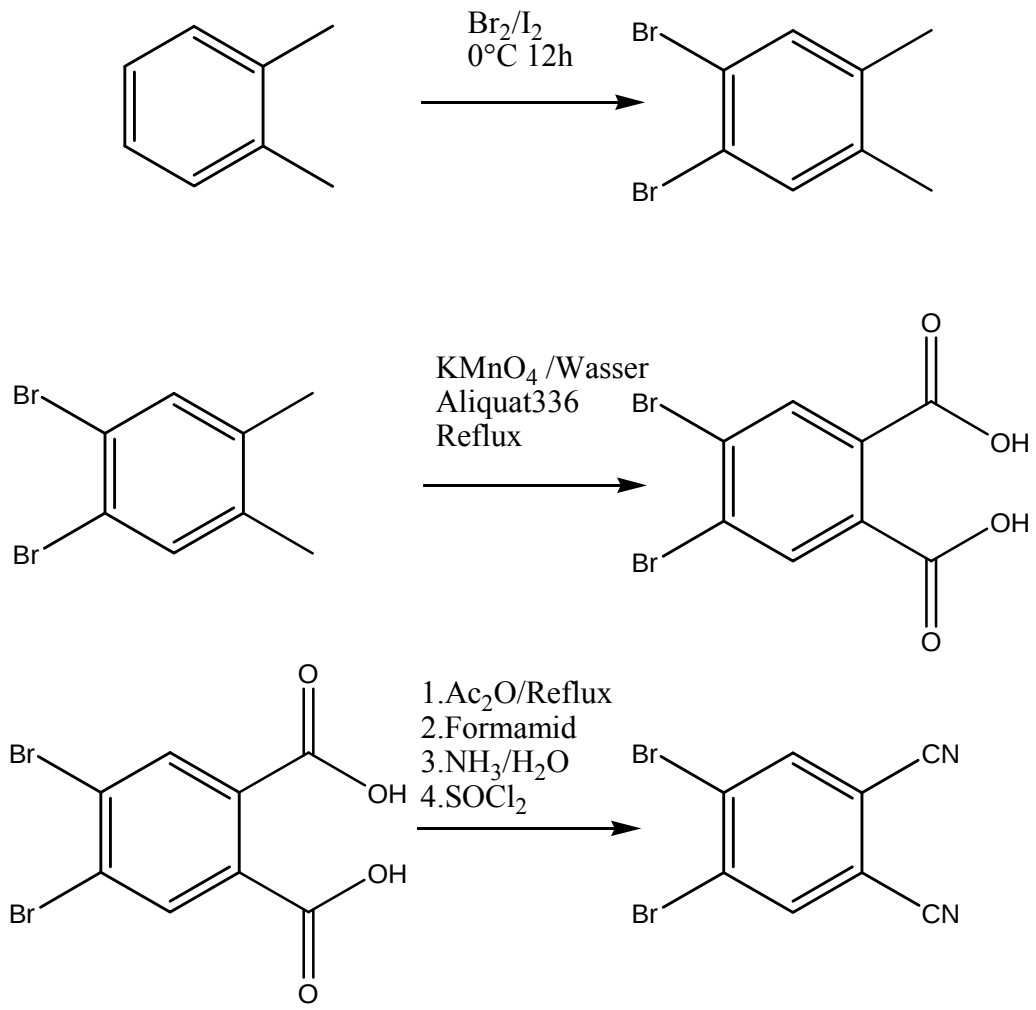
Bei beiden Verfahren ergab sich quantitativ Dilithiumphthalocyanin als Produkt, in Bezug auf das verwendete Dinitril. Dies konnte leicht von Spuren freiem Phthalocyanin befreit werden, indem man erschöpfend mit Dichlormethan, Aceton oder Chloroform extrahierte. Prinzipiell sind auch andere alternative Lösemittel zur Extraktion möglich, da freies Phthalocyanin in den meisten organischen Lösemitteln nicht oder nur sehr schlecht löslich ist. Sofern die Bildung des freien Phthalocyanins angestrebt ist, so wird der

Feststoff aus obiger Reaktion in kalter, konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen, was in Bildung einer intensiv gelbbraunen Lösung resultiert. Die Lösung wird zügig, jedoch vorsichtig auf Eis gegeben, wobei intensiv blaugefärbtes Phthalocyanin ausfällt. Die Vorsicht ist dadurch zu begründen, dass durch erwärmen und mit der Zeit das Phthalocyanin langsam zu Phthalsäure und Phthalimid[32] zersetzt wird. Alternativ kann beispielsweise auch Trifluoressig- oder Ameisensäure Verwendung finden.

Ferner konnte festgestellt werden, dass durch dieses Verfahren auch die Darstellung von Dinatrium- und Dikaliumphthalocyaninen möglich ist.

3.2.3 Synthese der pdnderivate

3.2.4 Synthese [4,5-Dibromphthalocyanin]



Die Synthese des 4,5-Dibromphthalodinitril erfolgte ausgehend von Xylol mit elementarem Brom unter Zuhilfenahme von katalytischen Mengen Iod analog zu einer Vorschrift von Ashton *et al.* [130].

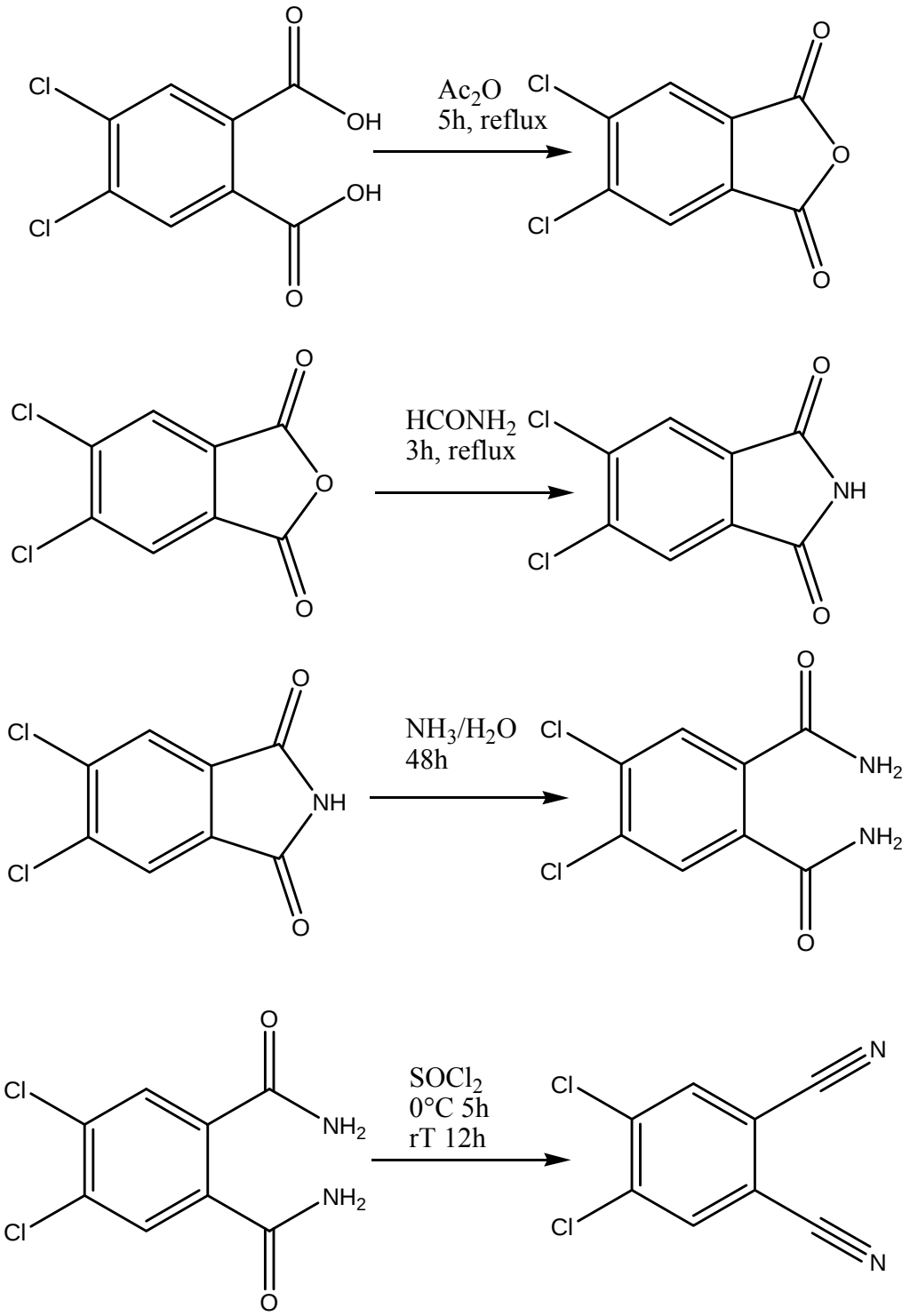
Zunächst wurde Ion in Xylol bei 0°C gelöst. Im Anschluss wurde über einen Zeitraum von Stunden langsam Brom zugetropft. Nach erfolgter Zugabe wurde die Reaktionsmischung binnen acht Stunden auftauen und auf Raumtemperatur kommen

gelassen. Der Feststoff wurde mit Diethylether aufgenommen und die tränenreizende und Atmungsreizende, rote Lösung mit Kaliumhydroxid neutralisiert. Nach evaporativem Einengen ergab sich ein gelblicher Feststoff, sowie etwas verbliebenes Xylol. Das Rohprodukt wurde mit wässriger Natriumthiosulfatlösung gewaschen getrocknet und mit mehreren Portionen kaltem Ether farblos gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Die Oxidation des Xylol erfolgte mittels Kaliumpermanganat nach einer Vorschrift analog zu Gould *et al.* [131].

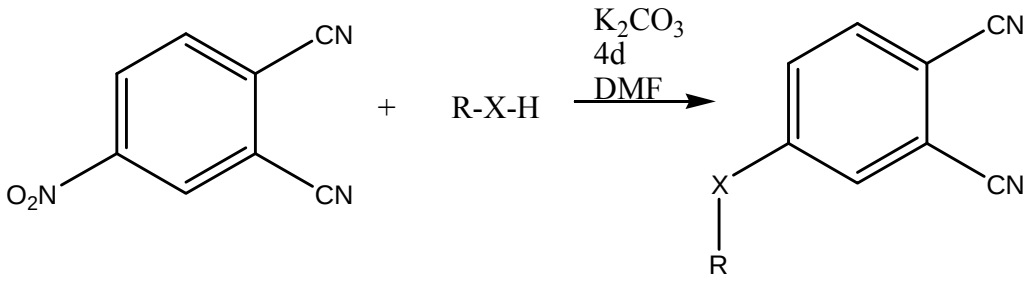
Dibromxylol wurde mit Wasser, Aliquat 336 und Natriumcarbonat suspendiert und unter Rückfluss erhitzt. In mehreren kleinen Portionen wurde im Verlauf von drei Stunden Kaliumpermanganat zugegeben. Bereits nach der dritten Zugabe begann sich Braunstein zu bilden. Nach der Reaktion wurde vom Braunstein abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen. Die wässrige Lösung wurde angesäuert und eingeengt. Der voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Darstellung des Dinitrils erfolgte analog zu der Vorschrift 3.2.6 zunächst durch Umwandlung in das Phthalsäureanhydrid, anschließende Bildung des Phthalimid durch Reaktion mit Formamid. Schließlich wurde das Imid durch Reaktion mit Ammoniaklösung in das Diamid überführt, und schließlich mit Thionylchlorid zu dem Dinitril dehydratisiert.

3.2.5 Synthese [4,5-Dichlorphthalodinitril]



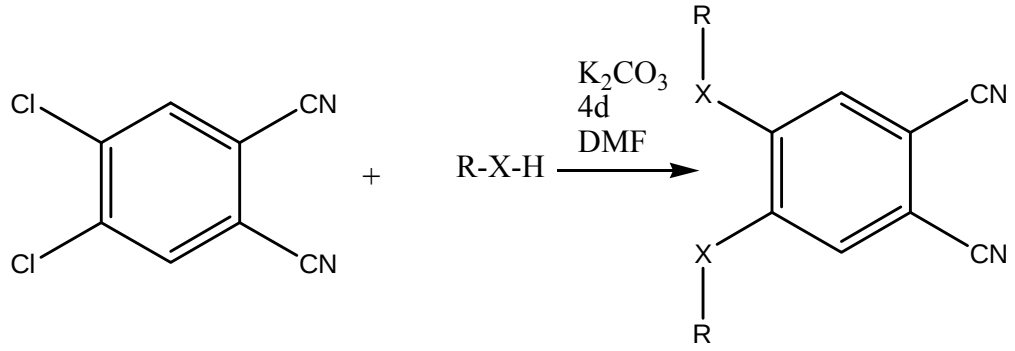
Ausgehend von 4,5-Dichlorphthalsäure wurde in vier Schritten, analog zu einer Vorschrift von Wöhrle *et al.*[132] das 4,5-Dichlorphthaldinitril dargestellt. Hierzu wurde zunächst mit Hilfe von Essigsäureanhydrid, das Phthalsäurederivat in das Anhydrid überführt. Dazu wurde Die 4,5-Dichlorophthalsäure zu Essigsäureanhydrid gegeben. Die Suspension wurde zunächst langsam auf etwa 120°C erhitzt, hierbei verfärbte sich die weiße Suspension ins graue. Bei weiterem Erhitzen bis auf etwa 150°C löste sich der Feststoff vollständig auf. Nach etwa vier Stunden wurde damit begonnen die entsatndene Essigsäure destillativ abzutrennen. Im Anschluss wurde die Lösung abkühlen lassen, wobei sich langsam weiße Kristalle des Anhydris bildeten. Diese wurden abfiltriert und mit Petrolether und Pentan gewaschen, die Ausbeute ist quantitativ. Im Anschluss hierzu wurde das Anhydrid mit Hilfe von Formamid durch mehrstündiges Erhitzen in das Phthalimid überführt. Hierzu wurden die Kristalle des Anhydrids vorgelegt und trockenes Formamid zugegeben. Die Suspension wurde stetig auf etwa 150°C-170°C erwärmt, wobei sich das Edukt zu lösen begann. Nach etwas zwei Stunden begann sich die Lösung ins grüne zu verfärben und ein weißer Feststoff begann sich niederzuschlagen. Der gebildete Feststoff wurde nach dem Abkühlen mit Wasser gewaschen und getrocknet über Phosphorpentoxid. Das Imid wurde mit Hilfe von Ammoniumhydroxidlösung im Verlauf von 48 Stunden zum Diamid geöffnet. Dafür wurde der Feststoff in 28-30% Ammoniumhydroxidlösung gegeben und rühren lassen. Nach einigen Stunden war von anstelle des grauen Eduktes ein weißer, flockiger Niederschlag zu beobachten. Die Reaktion wurde über Nacht weiterrühren gelassen. Vermutlich ist bereits nach etwa 20 Stunden das Produkt gebildet. Es wurde abfiltriert und über Phosphorpentoxid getrocknet. Das Diamid wurde schließlich unter Zugabe von Thionylchlorid in der Kälte dehydratisiert. Dafür wurde Formamid vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu diesem wurde unter Rühren Thionylchlorid gegeben und nach etwa zwei Stunden in mehreren Portionen das Diamid gegeben. Die Suspension wurde auftauen und etwa zwölf Stunden bei Raumtemperatur rühren lassen. Die Gebildete Lösung wurde auf Eis gegeben, unde der gebildete Feststoff mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Gesamtausbeute über vier Stufen beträgt etwa 55%.

3.2.6 Synthese [Allgemeine Substitution von 4-Nitrophthalodinitril]



Käuflich erwerbliches 4-Nitrophthalodinitril wurde mit Hilfe eines Überschusses von Kaliumcarbonat mit einem Alkohol, Thiol oder Amin in trockenem Dimethylformamid umgesetzt. Hierzu wird Nitrophthalodinitril zusammen mit einem Überschuss von Kaliumcarbonat in trockenem Dimethylformamid suspendiert und unter Schutzatmosphäre der jeweilige Reaktionspartner, ebenfalls im Überschuss, zugegeben. Im Rahmen der Arbeit wurden verschieden lange Alkohole, sowie Phenol- und Hydrochinonderivate umgesetzt. Durch die Verwendung von Diolen konnten zwei Phthalodinitrilmoleküle miteinander verbrückt werden. Die Analytik erfolgte mit Hilfe von GC-MS und die Auftrennung erfolgte säulenchromatographisch. Es wurden versuchsweise Alkohole variabler Kettenlänge umgesetzt. Da Jedoch von der weiteren Untersuchung der Einzelmolekülmagneten der Phthalocyanine abgesehen werden soll, so wurden die verschiedenen Produkte nichtmehr ausführlich charakterisiert und zu den jeweiligen Phthalocyaninen umgesetzt.

3.2.7 Synthese [Allgemeine Substitution von 4,5-Dichlorphthalodinitril]



Aus den Edukten der obigen Reaktion (3.2.7) entstehen grundsätzlich während der Phthalocyaninbildung alle denkbaren Isomere. Um dieses Problem zu umgehen wurde die symmetrische zweifachsubstition durchgeführt, die nur zu einem einzelnen, definierten Phthalocanin führt. Auf diese Weise kann eine aufwändige und oft erfolglose Auftrennung der Produktgemische umgangen werden. In Anlehnung an eine Vorschrift von Wöhrle *et al.*[132] wurde 4,5-Dichlorphthalodinitril mit Hilfe eines Überschusses von Kaliumcarbonat mit einem Alkohol, Thiol oder Amin in trockenem Dimethylformamid umgesetzt. Im Rahmen der Arbeit wurden verschieden lange Alkohole, sowie Phenol- und Hydrochinonderivate umgesetzt. Durch die Verwendung von Diolen konnten zwei Phthalodinitrilmoleküle miteinander verbrückt werden. Die Analytik erfolgte mit Hilfe von GC-MS und die Auftrennung erfolgte säulenchromatographisch.

Unter analogen Reaktionsbedingungen wurde auch das perdeuterierte Phthalodinitril aus Perdeuterophthalsäure dargestellt, die Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von GC-MS. Auch hier wurde eine Fülle an Derivaten Dargestellt, die aus den oben genannten Gründen nichtmehr umgesetzt und erschöpfend charakterisiert wurden.

3.2.8 Synthese der einfachen Phthalocyanine von D-Block Elementen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Fülle von gängigen Metallophthalocyaninen durch unterschiedliche Prozeduren dargestellt, um eine möglichst vielversprechende Syntheseroute identifizieren zu können. Des Weiteren war es von Interesse, zunächst an den klassischen Phthalocyaninen die Techniken der Oberflächenpräparation zu etablieren, bevor an den Sandwichkomplexen weitergearbeitet werden konnte. Die vielseitigsten beiden Verfahren sind die Darstellung aus dem Dinitril sowie aus der Phthalsäure.

3.2.9a Variante A) Umsetzung aus dem Dinitril

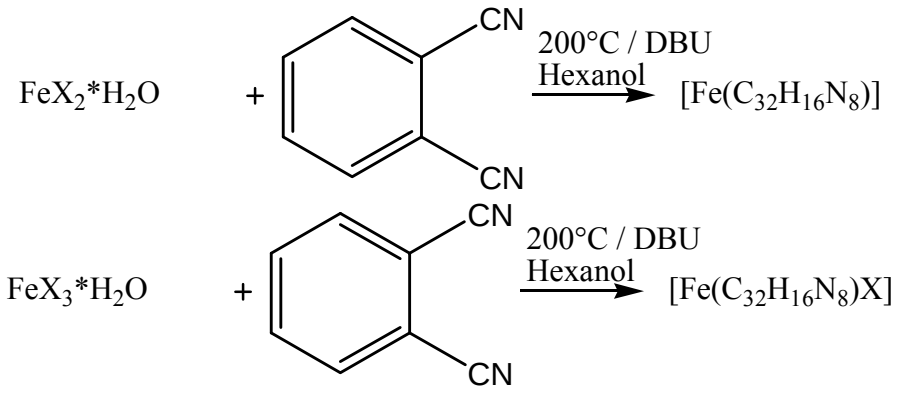
Hierfür wird ein Äquivalent des Metallsalzes mit mindestens vier Äquivalenten von Phthalodinitril versetzt und bei mindestens 150°C vier Stunden in Hexanol oder ohne Lösemittel erhitzt. Zu Beginn der Arbeit wurde zunächst jeweils unter Stickstoffatmosphäre, Anwesenheit eines Katalysators und Basenzugabe bei 200°C zwölf Stunden erhitzt. Es stellte sich jedoch heraus, dass für die meisten Metalle weder Lösemittel noch Katalysatorzugabe vonnöten ist. Es erwies sich außerdem, dass auch die Reaktionsführung ohne Schutzgas und ohne Basenzugabe für die Darstellung der untersuchten Metallophthalocyanine ausreichte. Vermutlich genügt das Vorhandensein eines größeren Metallkations um die Reaktion durch einen stabilisierenden Templateffekt zu begünstigen. Die Aufarbeitung der gebildeten Phthalocyanine ist jedoch aus Lösung einfacher, da es nicht notwenig ist, den gebildeten Feststoff fein zu vermahlen.
Die Aufreinigung erfolgte, indem zunächst mit heißem Wasser eventuelle Salzrückstände ausgewaschen wurden. Im Anschluss wurde mit etwas kaltem Aceton, dann Petrolether und Diethylether oder Pentan gewaschen. Das erhaltene Rohprodukt wurde an Luft trocknen lassen und durch erschöpfende Extraktion mit Chloroform von freiem Phthalocyanin befreit.

3.2.9b Variante B) Umsetzung aus Phthalsäure oder deren Anhydrid

Als weitere Möglichkeit zur Darstellung von Metallophthalocyaninen wurde die von Metz *et al.*[133] beschriebene Methode aus Phthalsäure und deren Anhydriden verwendet. Hierzu soll das Metallsalz mit einem etwa vierfachen Überschuß Phthalsäure und einem zwölffachen Überschuß Harnstoff mit Ammoniummolybdat zusammen für 5 Stunden auf etwa 190°C erwärmt werden. Bei dem Versuch, diese Reaktion Nachzuvollziehen stellte sich heraus, dass zum einen die Zugabe von Ammoniummolybdat als Katalysator nicht vonnöten ist und dass der Umsatz erst ab Temperaturen über 230°C, dann jedoch sehr heftig stattfindet. Bei dem Schmelzen der Reaktionsmischung wurde zunächst das entweichen von Ammoniak festgestellt, was darauf schließen läßt, dass zunächst Biuret gebildet wird. Dieses reagiert dann bei erreichen einer notwendigen minimalen Reaktionstemperatur schlagartig und heftig mit der Phthalsäure unter Abspaltung von Kohlenstoffdioxid. Ist hierbei das Reaktionsgefäß nicht ausreichend groß oder erlaubt der Kühler aufgrund eines zu geringen Innendurchmessers keinen ausreichenden Gasausgleich, so kommt es infolge der Heftigen Gasbildung zu einer Explosion. Zur Aufreinigung wurde mit heißem Wasser, verdünnter Säure und Base jeweils bis zur Farblosigkeit gewaschen. Im Anschluss wurde mit kaltem Aceton, Petrolether und Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

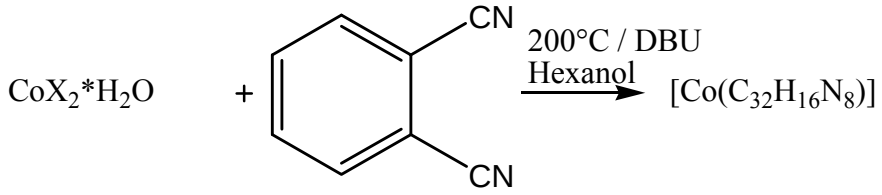
Exemplarisch werden nun einige der dargestellten Phthalocyanine und deren Synthesen aufgezeigt. Alle wurden jeweils auf jede der beiden Methoden dargestellt. Hier wird im Folgenden nur die Synthese nach Methode A beschrieben, da die Reaktion besser zu kontrollieren und leichter aufzureinigen ist. Es ergaben sich keine unvorhergesehenen Probleme oder Reaktionen.

3.2.10 Synthese $[Fe(C_{32}H_{16}N_8)]$ und $[Fe(C_{32}H_{16}N_8)X]$



Versuchsweise wurde Eisen(II)-Chlorid und Eisen(III)-Chlorid erfolgreich zu dem jeweiligen Phthalocyanin umgesetzt, bei Verwendung des dreiwertigen Eisen verbleibt ein Gegenion zur Stabilisierung des Oxidationszustandes. Da die Komplexe nicht weiterverwendet wurden, wurde auf weitere Charakterisierung abgesehen von MALDI-MS verzichtet.

3.2.11 Synthese $[Co(C_{32}H_{16}N_8)]$ und Vergleich mit käuflich erwerblichem von ABCR



Ausgehend von Cobalt(II)-Acetat und –Chlorid konnte analog Cobaltphthalocyanin dargestellt werden. Die Aufarbeitung bestand probeweise nur aus den Waschvorgängen, auf Extraktion wurde verzichtet. Der massenspektrometrische Vergleich mit käuflich erwerblichem Produkt belegt die bereits vergleichbare Reinheit des im Labormaßstab hergestellten Rohproduktes. Einzig eine zusätzliche einfach geladene Spezies mit m/z 420 tritt zusätzlich auf, deren Zusammensetzung wurde jedoch nicht ermittelt. Es ist

davon auszugehen, dass weitere Aufreinigung durch konsekutive und erschöpfende Extraktion oder durch anschließende Sublimation das Produkt in wesentlich höherer Reinheit ergeben würde. Da der Komplex nicht weiterverwendet wurde, wurde auf weitere Charakterisierung abgesehen von MALDI-MS verzichtet.

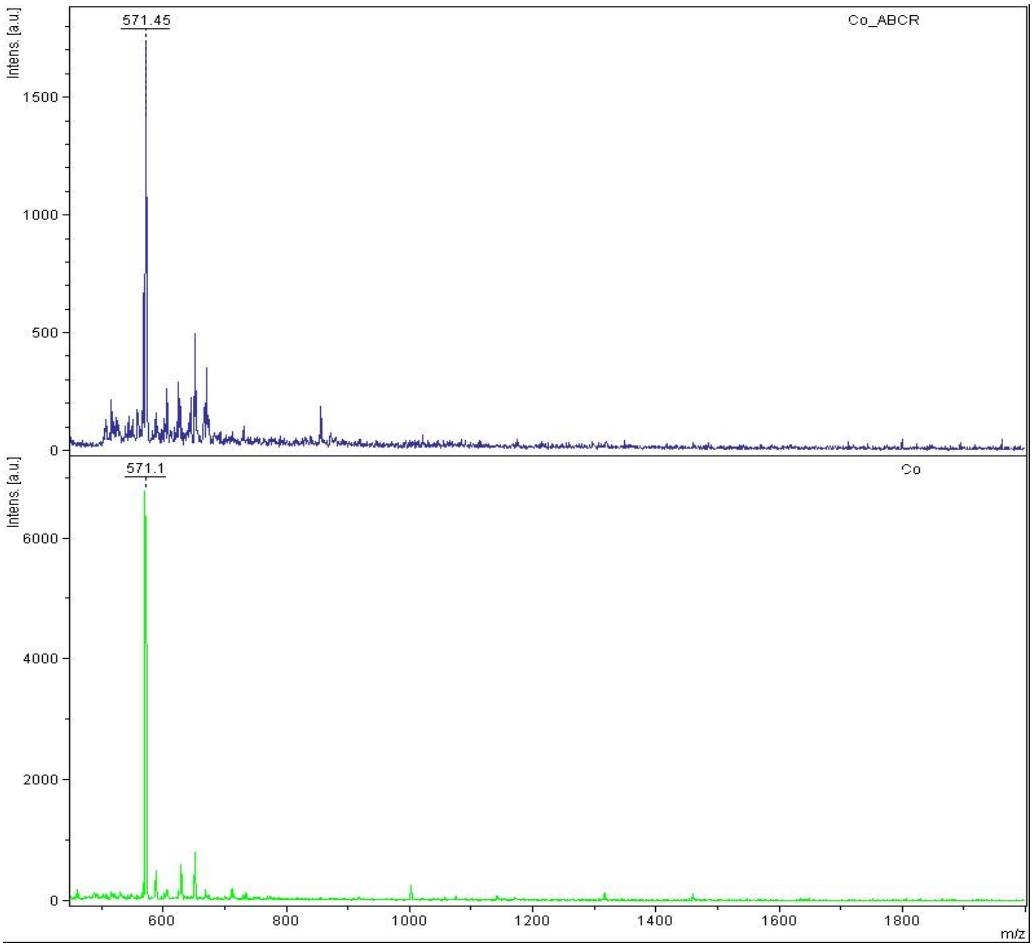
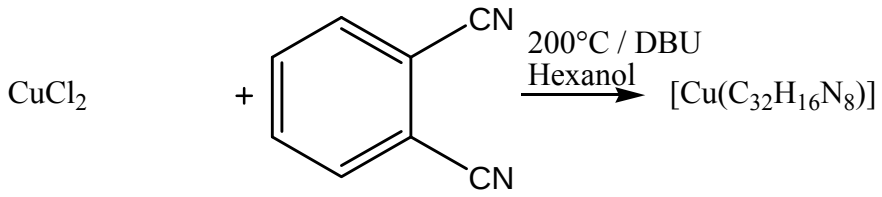


Abbildung 39: Vergleich [Co(Pc)] von ABCR und aus dieser Darstellung.

3.2.12 Synthese [Cu($C_{32}H_{16}N_8$)]



Ausgehend von Kupfer(II)-Chlorid konnte erfolgreich Kupferphthalocyanin gebildet werden. Charakterisierung erfolgte durch MALDI-MS sowie UV-Vis. Da der Komplex nicht weiterverwendet wurde, konnte auf eine weitere Charakterisierung verzichtet werden.

3.2.13 Synthese der Doppeldecker

Die Synthese der Sandwichverbindungen des Phthalocyanins werden bevorzugt von den großen, drei- oder mehrwertigen Ionen der Lanthanoide, Titan, Zirconium, Hafnium, Yttrium, Niob sowie Bismut, Indium, Zinn und Blei Gebildet[134]. Jedoch ist die erste bekannte Verbindung, welche Sandwichstrukturen mit Phthalocyanin ausbildet Zinn gewesen[43]. Diese können selbstverständlich auch Komplexe mit einem Ring bilden, jedoch ist das Metallzentrum dadurch in der Regel nicht koordinativ gesättigt, so dass zumindest voluminöse Gegenionen von Nöten sind, um den Komplex zu stabilisieren[81,82]. Im Gegenzug zu den anderen Metallophthalocyaninen weisen die Metallobisphthalocyaninate eine vergleichsweise gute Löslichkeit in polaren Lösemitteln auf, so dass diese relativ einfach durch Extraktion von freiem Phthalocyanin getrennt werden können. Generell scheint erhöhte Temperatur die Bildung von Doppel- oder Mehrfachdeckern zu begünstigen. Im Allgemeinen gelten die Sandwichkomplexe als besonders stabil auch bei Sublimation. Im Rahmen der Arbeit konnte jedoch aufgezeigt werden, dass sich bei Längerer Einwirkdauer höherer Temperaturen (>380°C) unter Vakuum die Sandwichkomplexe zugunsten der Tripledecker (Abb. 40) zersetzen.

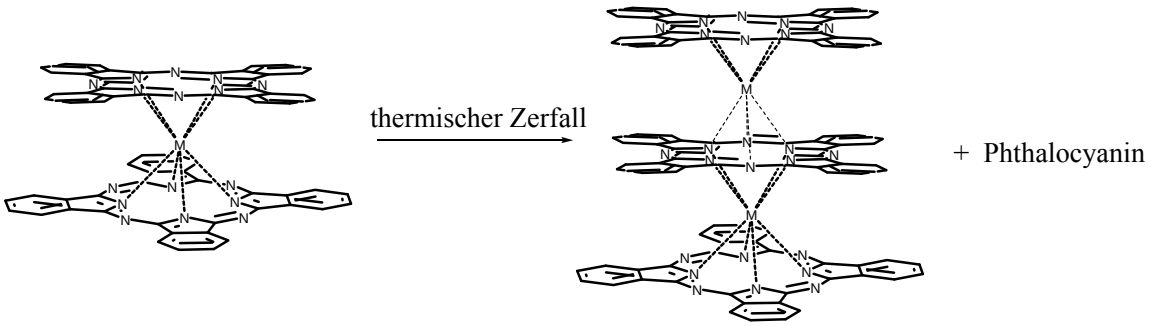


Abbildung 40: Schema: thermischer Zerfall der Sandwichkomplexe.

Diese Feststellung konnte bei allen Sandwichkomplexen beobachtet werden, sofern diese der Sublimation im Mehrzonenofen unterzogen wurden. Die Zersetzung beziehungsweise Bildung der Tripledecker, war zum einen durch stetige Bildung freien Phthalocyanins am oberen Ende der Sublimationsapparatur, wie auch in den MALDI-MS-Spektren ersichtlich.

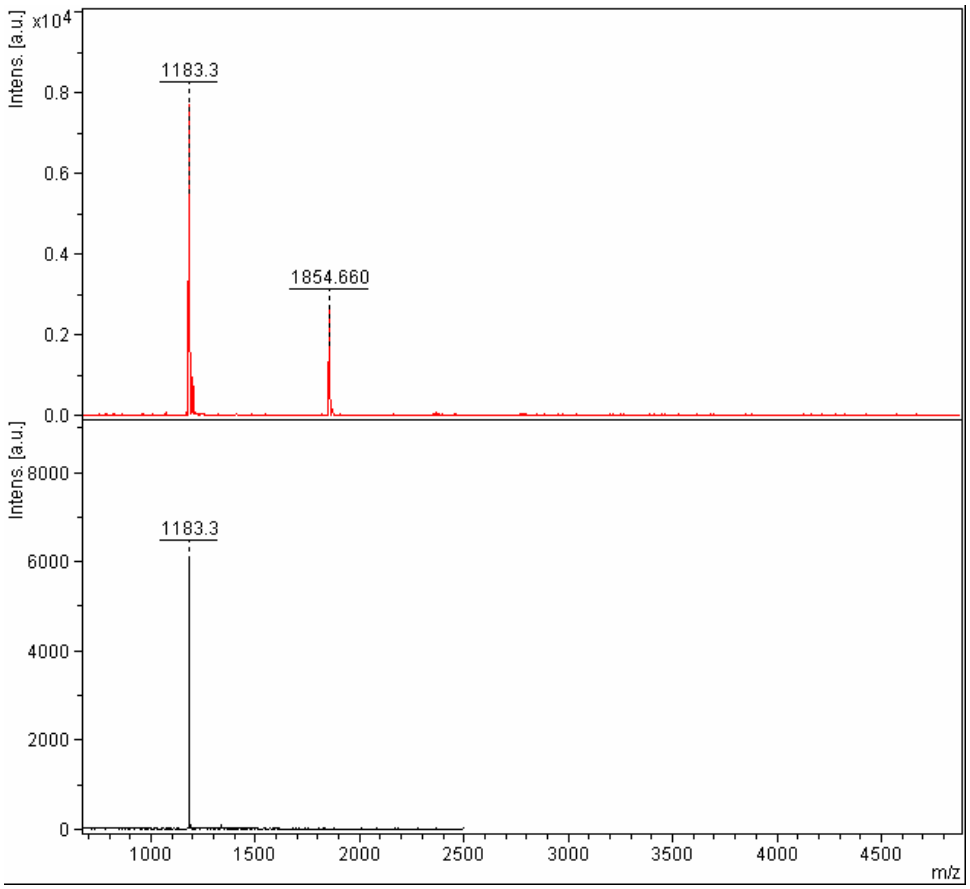


Abbildung 41: Zerfall der Sandwichkomplexe MALDI, exemplarisch an $[Tb(Pc)_2]$.

Der Zerfall der Sandwichkomplexe konnte auch mit Hilfe von Rastertunnelaufnahmen beobachtet werden (Abb. 42).

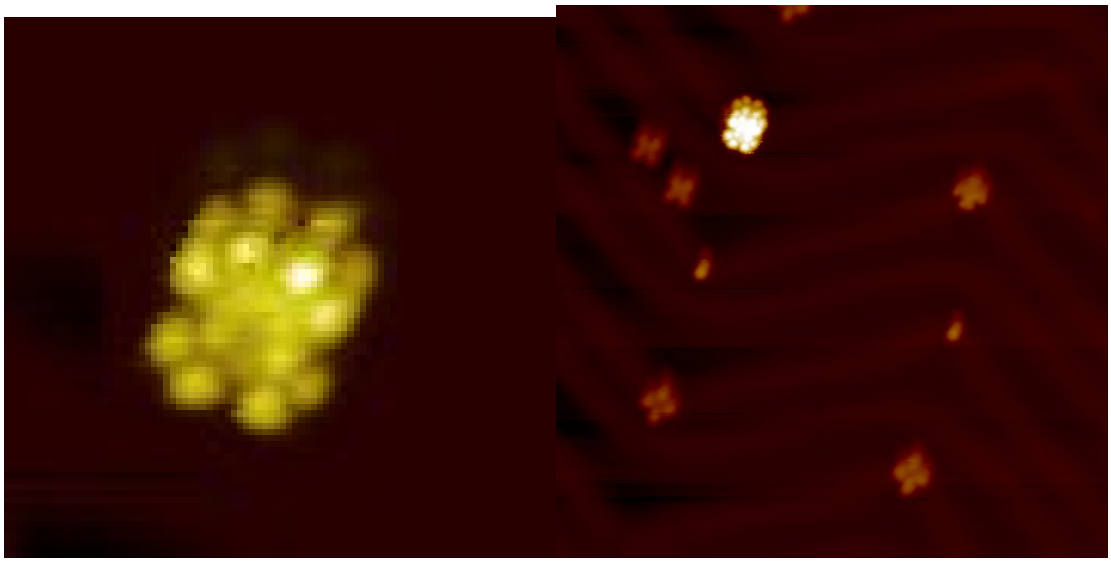
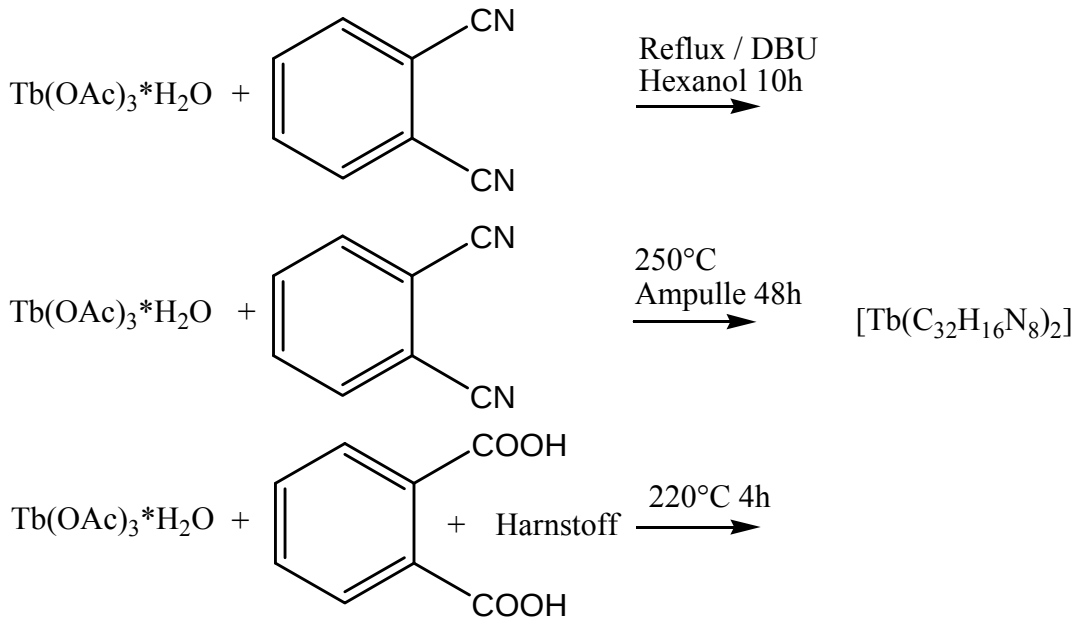


Abbildung 42: Zerfall der Sandwichkomplexe durch Sublimation.

Weitere Untersuchungen zum Mechanismus und zu der genauen Ursache stehen noch aus. Es kann jedoch vermutet werden, dass die Tripledecker über eine erhöhte thermische Stabilität verfügen. Plausibel erscheint auch die Annahme, dass durch Anlegen des Unterdrucks Phthalocyanin aus einem Komplex freigesetzt wird und es so zu der Bildung einer aktiven, unterkoordinierten Metallophthalocyaninspezies kommt, die ihrerseits mit einem weiteren Sandwich reagiert. Möglicher Weise tritt Polymerisation zu Ketten auf, jedoch wurde bisher keine Verbindung dieser Art im Rahmen dieser Arbeit beobachtet. Die Komplexstabilität könnte beispielsweise durch Ermitteln der Verbrennungsenthalpien werden. Das auftreten zusätzlicher Stabilisierung sollte mit erhöhtem Energieaufwand für die Verbrennung einhergehen.

3.2.14 Synthese $[Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2]$



3.2.14a Variante A) aus Phthalodinitril in Lösung

Die Verbindung wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von De Cian *et al.* Dargestellt[79] und versuchsweise auch Kirin *et al.*[81]. Die Erstdarstellung geht auf Kirin *et al.* zurück[81]. Der Komplex bildet sich aus dem Acetathydrat des dreiwertigen Terbiums. Das Acetat weist einige Vorteile gegenüber anderen Salzen auf. Zunächst weist es eine erhöhte Löslichkeit in polaren, organischen Lösungsmitteln auf, als beispielsweise das Chlorid. Die Reaktion kann sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Die Vorteile einer Reaktionsführung im hochsiedenden Lösemittel sind evidend; zunächst ist eine bessere Durchmischung der Reaktanden gewährleistet und die Temperatur der Reaktion kann durch das gewählte Lösemittel gut kontrolliert werden. Die notwendige Reaktionstemperatur wird mit über 200°C angegeben, jedoch lassen die Ergebnisse dieser Arbeit vermuten, dass bereits Temperaturen um den Schmelzpunkt des Phthalodinitril für eine Bildung des Phthalocyaningerüstes genügen. Weiterhin erlaubt die Verwendung eines Lösungsmittels eine wesentlich einfachere Aufarbeitung, da das

feindisperse Produkt mit dem freien Phthalocyanin gemeinsam abgesaugt werden kann. In der Literatur wird in der Regel Hexanol als Lösungsmittel verwendet, aber sowohl Pentanol als auch Heptanol und die höheren Alkohole bis Dodecanol gewährleisten gleichsam einen quantitativen Umsatz. Im Weiteren wurde meist Hexanol verwendet, da Pentanol nicht das Aufheizen auf so hohe Temperaturen (138°C vs 158°C) wie Hexanol erlaubt.

In den meisten Vorschriften[79,93] wird explizit unter Schutzgasatmosphäre gearbeitet, Stickstoff oder Argon. Folglich wurde anfangs analog verfahren, jedoch ließen sich keine Einbußen in der Ausbeute oder Qualität des Produktes Feststellen, wenn unter normaler Atmosphäre gearbeitet wurde. Jedoch wurde eine Verminderung der Ausbeute bei Exposition von Feuchtigkeit festgestellt. Es wurde kein Einfluss auf den Umsatz festgestellt, unabhängig davon, ob die festen Edukte gemeinsam vermörsert oder einfach gemeinsam vorgelegt wurden.

Nach Lösen der Feststoffe bei etwa 130°C, was zu der Bildung einer fahl gelben Lösung führte, wurde in vier Einzelportionen durch eine Spritze DBU der gelben Lösung zugegeben. Bereits kurz danach verfärbte sich rasch das Reaktionsgemisch zunächst intensiv grün und bald intensiv blau. Das Reaktionsgemisch wurde 6-8 Stunden unter bei etwa 210°C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung, wurde Petrolether zugegeben, um das Produkt vollständig auszufällen. Unterlässt man diese Schritte, so stellt man nach Filtration des Produktes geringe Rückstände von Phthalocyanin und Komplex im Innern der Saugflasche, nach dem vollständigen Abkühlen fest.

Das blauviolett brillierende, mikrokristalline Rohprodukt wurde über einem Büchnertrichter filtriert und nacheinander zunächst mit je etwa 100ml warmem Wasser, anschließend mit kaltem Essigsäureanhydrid, und erneut mit warmem Wasser neutral gewaschen. Durch diese Aufreinigungsfolge werden Rückstände des Salzes, sowie DBU ausgespült, was oft in einer schmutzig grünen Lösung resultiert. Zum Entfernen des Wassers wurde mit 50ml eiskaltem kaltem Aceton und final mit 100ml Pentan gewaschen. Mit Ausnahme des Aceton löste sich kein Produkt in den verwendeten Waschlösungen, es ist notwenig darauf zu achten, dass dieses möglichst kalt ist, so spült dieses nur einen geringen Teil des Produktes, als intensiv blaugrüne Lösung aus.

Das Rohprodukt wurde mit Hilfe des Büchnertrichters trockengesogen und über Nacht an Luft trocknen gelassen. Das erhaltene Rohprodukt wurde nun mit Hilfe eines Soxhlet mit Chloroform, Aceton oder Dichlormethan bis zur Farblosigkeit der Lösung extrahiert, was mehrere Tage in Anspruch nimmt. Der intensiv blaugrüne Extrakt wurde am Vakuum bis zur Trockne eingeengt und der verbliebene, intensiv blaue Feststoff auf wenig Kieselgel aufgezogen. Die Säulenchromatographische Auftrennung erfolgte anhand einer Säule mit etwa 30cm Kieselgel durch Dichlormethan. Es eluiert zunächst eine intensiv gefärbte, blaugrüne Bande des neutralen Komplexes des dreiwertigen Terbium [$Tb(Pc)_2$], welche nach Einengen etwa 150mg des grünen Komplexes ergibt. Einengen zur Trockne resultierte in dem neutralen Komplex des Terbium Phthalocyanin.

Das kristalline Produkt konnte durch Aufnehmen in Dichlormethan und vorsichtigem Überschichten mit Hexan erzeugt werden. Es ist zu beachten, dass sich primär Mikrokristalle bilden, die für eine Röntgenspektrometrische Untersuchung ungeeignet sind. Der Komplex wurde mit Hilfe von ESI-, hochaufgelöster MALDI-MS und UV-Spektroskopie charakterisiert.

Alternativ zu der obigen Vorschrift konnte der Sandwichkomplex auf zwei weitere Arten erfolgreich dargestellt werden. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Alternativen Darstellungsweisen wurde nicht nachgewiesen. Es ist jedoch stark anzunehmen, dass diese Darstellungsmethoden auch für andere Metallophthalocyanin Komplexe dienen können.

3.2.14b Variante B) aus Phthalodinitril in abgeschmolzener Ampulle

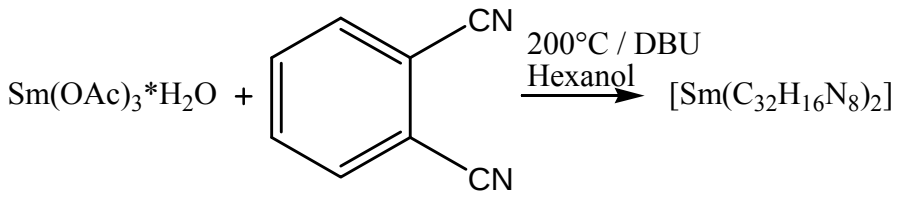
Für diese Synthese wurden 12 Äquivalente Phthalodinitril zusammen mit Terbiumacetat verrieben und in eine Glasampulle gegeben. Auf die Zugabe von DBU wurde verzichtet, da sich in einigen Vorexperimenten ergab, dass es möglich ist, die Reaktion templatkontrolliert durchzuführen. Die Ampulle wurde vorsichtig verschmolzen, ohne Unterdruck anzulegen. Im Anschluss wurde die Ampulle gänzlich in einem Sandbad versenkt und bei etwa 250°C 48 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktion im Sandbad wurde die Ampulle zerschlagen und der Feststoff im Mörser verrieben.

Zunächst wurde unreagiertes Phthalodinitril mit Hilfe von Ether erschöpfend extrahiert, und im Anschluss wie in Variante A weiter aufgearbeitet.

3.2.14c Variante C) aus Harnstoff und Phthalsäure/Anhydrid

Terbiumacetat wurde zusammen mit 8 Äquivalenten Phthalsäure und 50Äquivalenten Harnstoff in einen Kolben gegeben und langsam auf etwa 220°C erhitzt. Bei etwa 160°C war zunächst starke Gasentwicklung von Ammoniak zu beobachten, vermutlich bildete sich Biuret. Bei etwa 180-200°C wurde schlagartig erneute Gasentwicklung beobachtet, die vermutlich von zweifacher Abspaltung von Kohlenstoffdioxid herrührt. Es wurde noch 2 weitere Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zunächst mit 1N Salzsäure gewaschen und im Anschluss mit Wasser neutralgewaschen. Als Nächstes wurde mit 1N Natronlauge gewaschen und erneut neutralgewaschen. Der Feststoff wurde mit wenig kaltem Aceton, Petrolether und Pentan gewaschen und im Anschluss an Luft getrocknet.

3.2.15 Synthese $[Sm(C_{32}H_{16}N_8)_2]$

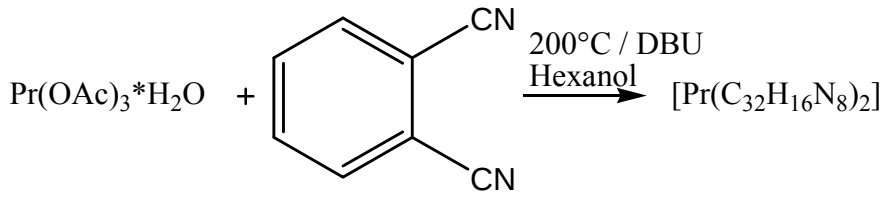


Analog zu dem Verfahren A) der Darstellung von $Tb(PC)_2$ wurde für Samarium vorgegangen.

Hierzu wurde Samariumacetat mit Phthalodnitril in Hexanol suspendiert und mit DBU zur Reaktion gebracht. Etwas unterhalb des Schmelzpunktes des Phthalodinitril löst sich auch das Acetat vollständig auf. Die sukzessive Zugabe des DBU erfolgte nach jeweils 15min zu der heißen, gelben Lösung. Wobei eine Farbänderung erst nach der 2. Zugabe zu beobachten war. Purpur schillerndes Rohprodukt konnte nach etwa 6 Stunden erhitzen bei etwa 200°C, isoliert werden. Nach erschöpfender Extraktion mit Chloroform verblieb ein blauer Feststoff, der mit Kieselgel aufgenommen und mit Dichlormethan

säulenchromatographisch getrennt wurde. Hiernach ergab sich ein intensiv gefärbter grüner Feststoff.

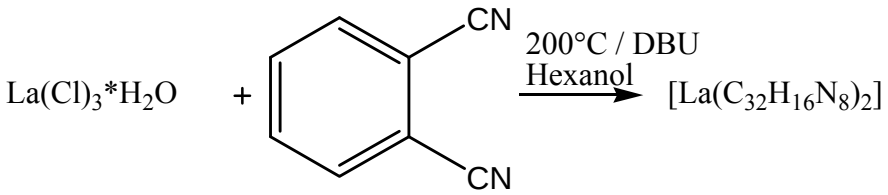
3.2.16 Synthese $[Pr(C_{32}H_{16}N_8)_2]$



Analog zu dem Verfahren A) der Darstellung von $Tb(PC)_2$ wurde für Praseodymium vorgegangen.

Hierzu wurde Praseodymiumacetat mit Phthalodnitril in Hexanol suspendiert und mit DBU zur Reaktion gebracht. Etwas unterhalb des Schmelzpunktes des Phthalodinitril löst sich auch das Acetat vollständig auf. Die sukzessive Zugabe des DBU erfolgte nach jeweils 15min zu der heißen, gelben Lösung. Purpur schillerndes Rohprodukt konnte nach etwa 6 Stunden erhitzen bei etwa 200°C, isoliert werden. Nach erschöpfender Extraktion mit Chloroform verblieb ein blauer Feststoff, der mit Kieselgel aufgenommen und mit Dichlormethan säulenchromatographisch getrennt wurde, was in einem intensiv grünen Feststoff resultierte.

3.2.17 Synthese $[La(C_{32}H_{16}N_8)_2]$



Analog zu dem Verfahren A) der Darstellung von $Tb(PC)_2$ wurde für Lanthan vorgegangen.

Hierzu wurde Lanthanchlorid mit Phthalodnitril in Hexanol suspendiert und mit DBU zur Reaktion gebracht. Das verwendete Salz löst sich nur schlecht, auch in der Hitze. Die sukzessive Zugabe des DBU erfolgte nach jeweils 15min zu der heißen, gelben Lösung. Wobei eine Farbänderung erst nach der 2. Zugabe zu beobachten war. Matt Purpur schillerndes Rohprodukt konnte nach etwa 6 Stunden erhitzen bei etwa 200°C, isoliert werden. Nach erschöpfender Extraktion mit Chloroform verblieb ein annähernd schwarzer Feststoff, der mit Kieselgel aufgenommen und mit Dichlormethan säulenchromatographisch getrennt wurde.

3.2.18 Analytik der Phthalocyaninkomplexe

3.2.19 NMR Spektroskopie

Wie bereits zuvor angesprochen weisen alle betrachteten Komplexfamilien Paramagnetismus auf, im Falle der Phthalocyaninkomplexe, besonders der Sandwiche der Lanthanoiden ist dieser so stark, dass keinerlei Signal im NMR detektiert werden kann, da selbst das Signal des Solvenz so stark durch Relaxation verbreitert wird, dass kein Locking erfolgen kann. Es konnte auch keine Literatur für NMR an den paramagnetischen Komplexen gefunden werden.

3.2.20 Massenspektrometrie

Im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten Spezies ist Phthalocyanin ideal zur Charakterisierung durch Methoden der Massenspektroskopie geeignet. Es wird weder eine spezielle Matrix noch ein besonderes Lösemittel für Elektrospray Ionisierung benötigt. In der Tat wurden die meisten Phthalocyaninkomplexe durch hochauflösende MALDI-MS Charakterisiert, da die Bildung von Einkristallen bei den untersuchten Phthalocyaninen nicht gelang. Exemplarisch für die hohe Qualität der Massenspektren ist hier (Abb. 43) das Spektrum des Sandwiches Terbiumbisphthalocyanin ($[Tb(Pc)_2]^+$) abgebildet. Wie eindeutig zu ersehen ist, ist nur eine minimale Abweichung von der

Simulation festzustellen. Eindeutig erkennbar ist auch das gut aufgelöste, charakteristische Isotopenmuster dieser Verbindung.

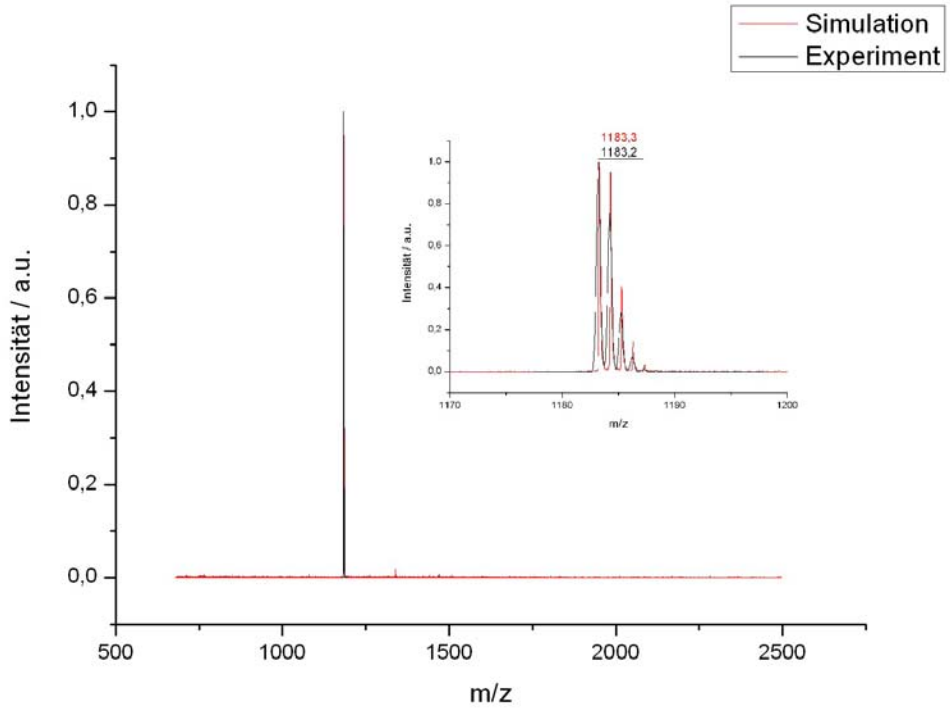


Abbildung 43: MALDI-Spektrum von $[Tb(Pc)_2]^+$ sowie Simulation $[Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2]^+$.

Ohne die Aufreinigung durch Säulenchromatographie wurde ein Gemisch aus der neutralen Spezies, sowie dem einfach protonierten Anion gefunden (Abb. 44). Bei diesem Spektrum ist eindeutig eine Überlagerung der Isotopenmuster beider Spezies zu ersehen.

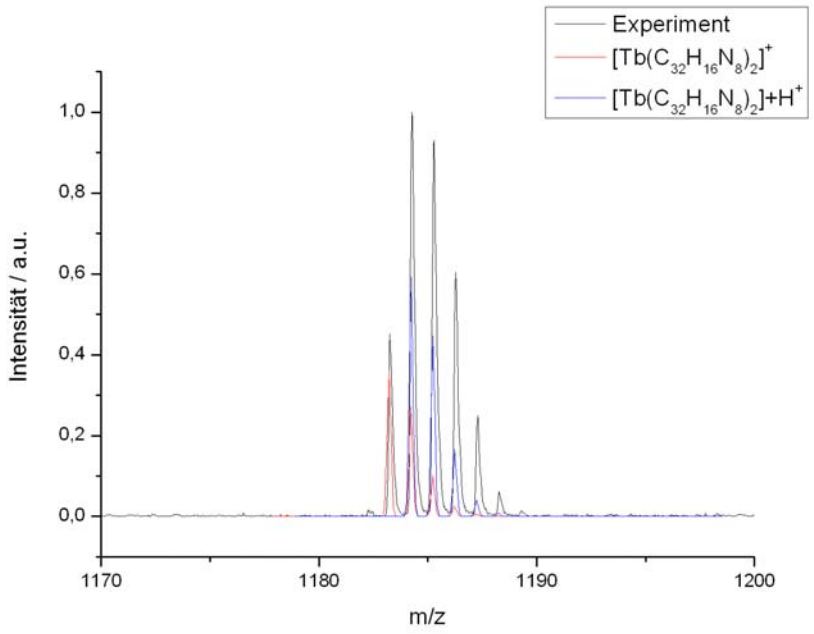


Abbildung 44: MALDI-Spektrum von nicht chromatographisch gereinigtem $[Tb(Pc)_2]^+$ sowie Simulation $[Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2]^+$ und $[Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2]+H^+$.

3.2.21 Röntgenstrukturermittlung

Die Röntgenstrukturen der dargestellten Komplexe konnten nicht gewonnen werden. Phthalocyaninkomplexe neigen stark dazu, aufgrund der starken π-π-Interaktionen zwischen freiem Ligand und Komplex, Fehlordnungen in dem Kristallgitter, durch Ligandeinbau, auszubilden. Somit ist die Kristallbildung größerer Kristalle erschwert. Des Weiteren kommt es bei den Derivaten zu starker Fehlordnung. Die Charakterisierung erfolgte im Rahmen dieser Arbeit folglich, wie für Phthalocyanine üblich, durch hochauflösende Massenanalytik und anhand von UV-Vis. Generell ist es Üblich Einkristalle der Phthalocyanine, nach Linstead und Robertson, durch Sublimation unter Inertgasstrom zu Erzeugen[135,136]. Hierfür stand kein geeigneter Aufbau zur Verfügung und alle Versuche, aus Lösung oder ohne geeignete Apparatur verblieben ohne Erfolg.

3.2.22 UV-Vis Spektroskopie

Die Farbstoffe der Klasse der Phthalocyanine weisen im Bereich des sichtbaren UV Absorptionsbanden auf, die charakteristisch für diese Verbindungen sind. Da bei ihnen wie bei den Porphyrinen, bedingt durch die strukturelle Ähnlichkeit zahlreiche parallele Elektronenübergänge stattfinden, liegen Vergleich und Nomenklatur beider Verbindungsklassen nahe.

Die intensive Bande bei etwa 300nm-350nm, ist dem E_g-A_1u Übergang zuzuordnen und entspricht der Soret-Bande der Porhphyrine, und wird deshalb oft auch bei den Phthalocyaninen so benannt.

Die Q-Bande entspricht der Hauptabsorptionsbande des Spektrums und liegt bei etwa 650nm-700nm. Sie ist dem Übergang E_g – A_2u zuzuordnen. In Ihr liegt die Ursache für die intensive Blau- beziehungsweise Grünfärbung der Phthalocyanine in Lösung. Die weiteren Banden im UV werden als N-, L- und C-Banden bezeichnet.

Die Q-Bande des freien Phthalocyanin ist zu einem charakteristischen Dublett aufgespalten. Diese Aufspaltung wird jedoch durch Erhöhen der Symmetrie von D_{2h} zu D_{4h} bei Metallassoziation aufgehoben.

Durch die freien π-Elektronen der Azomethingruppen ist eine Verbreiterung der Soret (auch B-Bande genannt bei $\lambda \sim$ 300nm-350nm) und Q-Bande ($\lambda \sim$ 670nm), im Vergleich zu den Chlorophyllen, zu beobachten. Des Weiteren erlauben die Azomethingruppen intensive Metall-Ligand-Interaktion, besonders bei den Interaktionen mit Elektronen der d- oder f-Orbitale.

Bei den Sandwichkomplexen tritt eine Strukturierung der Q-Bande auf. Sie ist grundsätzlich wegen CT-Interaktion in den kurzwelligen Bereich verschoben.

Absorptionsspektren der Komplexe wurden aufgenommen und mit Literaturspektren verglichen. Besonders der Anteil an Aggregation mit freiem Phthalocyanin konnte so untersucht werden.

Die finale Charakterisierung fand jeweils über Massenspektroskopische Untersuchung statt.

3.2.23 IR-Spektroskopie

Die Absorptionen der Phthalocyaninverbindungen im Bereich des Infrarot entsprechen primär den Gerüst- und Streckschwingungen des Liganden. Dadurch können gut die verschiedenen polymorphen Formen der Phthalocyanine voneinander unterschieden werden. Die Überlagerung verschiedener dieser Formen erschwert die Zuordnung mit Hilfe von IR-Spektroskopie zusätzlich.
Die Interaktion mit einem assoziierten Metall ist nur gering, so dass die Spektren von Metallophthalocyaninen sich sehr ähneln. Das Auftreten der NH-Schwingungen (~ 3300cm^{-1}) bei dem Vorhandensein von freiem Phthalocyanin kann für die Bestimmung der Reinheit der Komplexe hinzugezogen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch auf die Untersuchung mit Hilfe von IR-Spektroskopie verzichtet, da sich diese nicht als eindeutiges Charakteristikum für die Identifikation der jeweiligen Verbindungen eignet.

3.2.24 Magnetische Mesungen

Magnetische Messungen der Phthalocyanine wurden versuchsweise durchgeführt, jedoch liegt die Öffung der Hysteresekurve weit unterhalb des untersuchbaren Bereiches von etwa 1,8K. Folglich konnten die magnetischen Eigenschaften der dargestellten Komplexe nicht untersucht werden.

3.2.25 Oberflächenpräparation

Von den untersuchten Komplexfamilien bietet die Gruppe der Phthalocyanine mit Abstand am meisten Optionen für verschiedene Methoden der Oberflächenpräparation. Metallophthalocyanine sind thermisch äußerst stabil und können ohne Probleme sublimiert werden. Die hohe chemische und thermische Beständigkeit macht man sich unter anderem auch bei der Aufreinigung der Phthalocyanine zunutze, da Metallophthalocyanine höhere Sublimationstemperaturen aufweisen, als der freie Ligand. Die Komplexe sind stabil in Lösung und weisen eine sehr hohe, charakteristische

Redoxbeständigkeit auf, wodurch die Deposition intakter Moleküle sogar mit klassischer ESI-MS gelingt. Folglich sollte es auch bei diesen ohne Probleme möglich sein, die Komplexe durch ESD auf ein Target zu bringen.

Die Komplexe werden und wurden auch erfolgreich in Form von Langmuir-Blodgett[137-140] Filmen aufgetragen, dies gelingt sowohl als Mono- als auch als Mehrfachlage. Diese Methode eignet sich jedoch nicht als Präparation im Rahmen dieser Arbeit, das mit der Präparation durch Langmuir-Blodgett Filme eine zu hohe intrinsische Kontamination durch das Lösemittel auf das Target aufgebracht wird. Des Weiteren bieten Metallophthalocyanine die Möglichkeit mit Hilfe der Stempeltechnik[91] auf Oberflächen in Form von Monolagen aufgetragen zu werden.

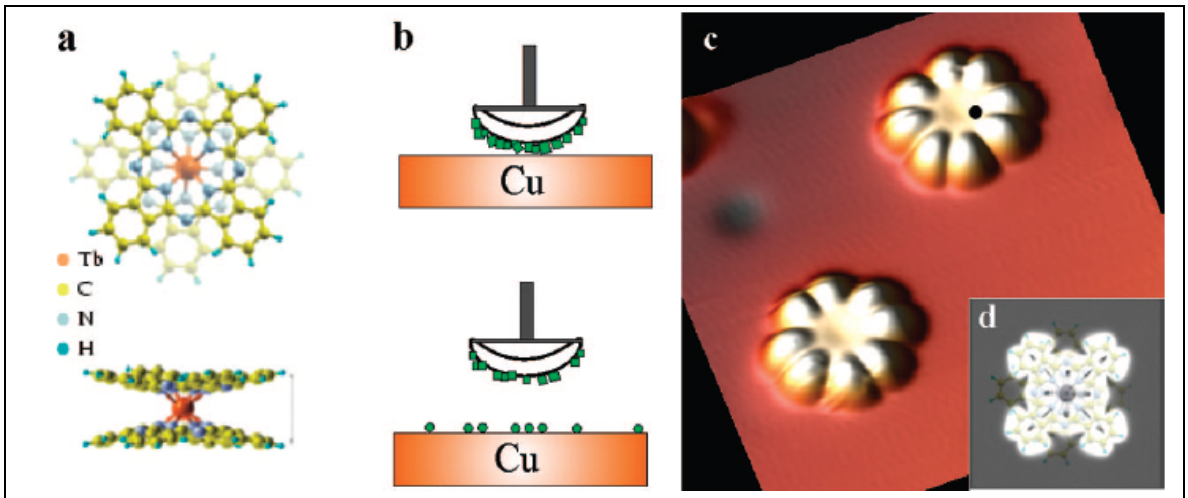


Abbildung 45: aus Vitali *et al.*[91] – Aufbringung der Bis(phthalocyaninato)Tb(III) auf Kupfer durch die Stempeltechnik
a) Terbiumbisphthalocyanin ,Draufsicht und Seitenansicht
b) Der Prozess des Auftragens mittels Stempel
c) Constant Current Aufnahme der Topographie des Moleküls auf der Kupfer (111) Oberfläche
d) simulierte STM Aufnahme.

Im Rahmen der Kooperation mit S. Bouvron, wurde versuchsweise Cobaltpthalocyanin, welches von ABCR erworben wurde, durch Sublimation auf einer Goldoberfläche deponiert. Auf den STM-Aufnahmen (Abb. 46) ist die charakteristische Struktur des Phthalocyanintetramers eindeutig wiederzuerkennen. Des Weiteren kann beobachtet

werden, dass sich dieses bevorzugt an den Kanten der Herringbonestruktur und an den Stufen des Substrates anlagert.

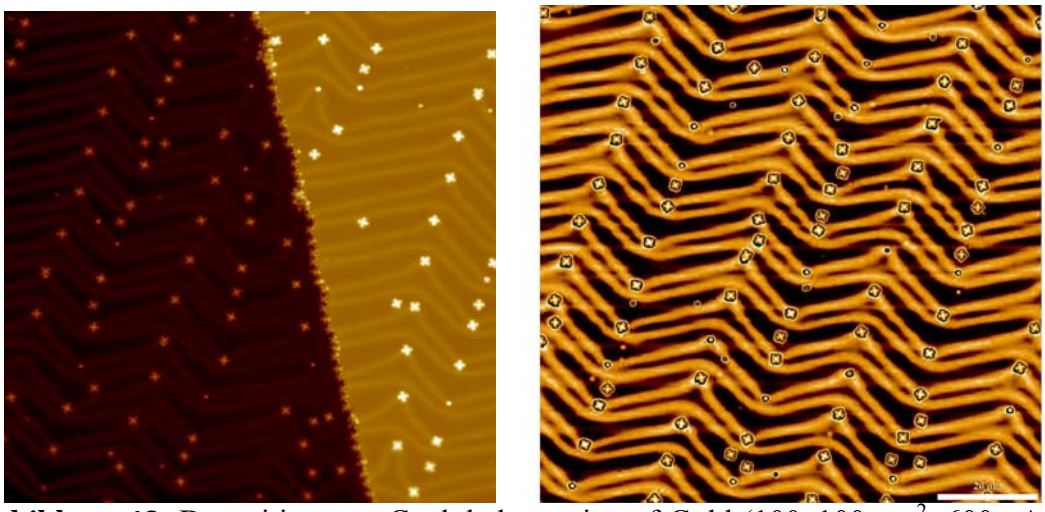


Abbildung 46: Deposition von Cophthalocyanin auf Gold (100x100 nm^2, 600 pA, -0.6 V, 4.2K).

An den Molekülen, welche sich an den Kanten der Herringbonestruktur aufhalten, konnten zwei Vorzugsorientierungen an der (1-10) Goldoberfläche (+1 und +11°) beobachtet werden. Diese wurden spektroskopisch untersucht. Die oberste Zeile der Abbildung gibt jeweils allgemeine Topographie an. Die anderen Zeilen bilden jeweils die elektrische Zustandsdichte bei bestimmten Messspannungen ab.

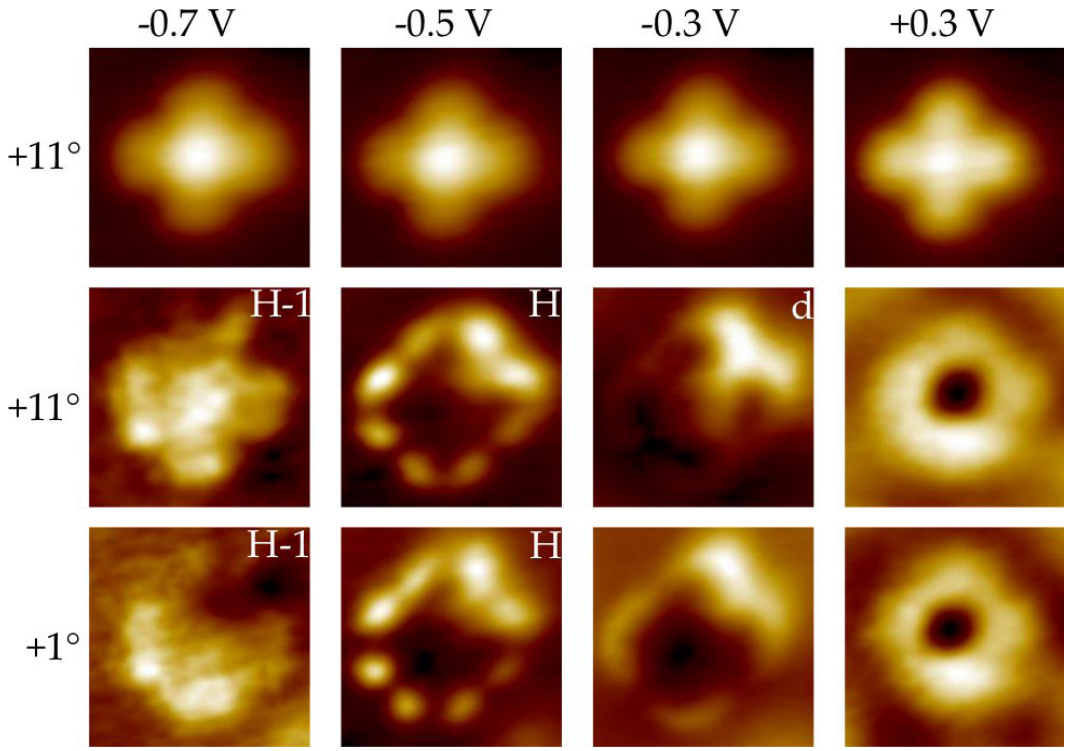


Abbildung 47: Cobaltphthalocyanin 3x3 nm2, 200 pA, 4.2 K, 80 mV, 613.4 Hz.

Offensichtlich ist es also möglich Metallophthalocyanine geringer Reinheit direkt zu verwenden. Das verwendete, käuflich erwerbliche Phthalocyanin weist vermutlich eine Reinheit von unter 99% auf, welche jedoch nicht weiter vom Hersteller spezifiziert wurde. Wie zuvor dargestellt, weist das Rohprodukt einer Darstellung im Labor vergleichbare Reinheit auf. Folglich kann bedingt durch diese Information auf die zeitintensive Feinaufreinigung der Komplexe durch mehrfache Extraktion, Chromatographie und Sublimation verzichtet werden.

3.2.26 ESD an Phthalocyaninkomplexen

Momentan sind Untersuchungen im Gange Phthalocyanine mit Hilfe von Elektrospray auf Oberflächen zu deponieren. Da es problemlos möglich ist von den verschiedenen Phthalocyaninen ESI-MS-Spektren aufzunehmen, ohne diese zu zerstören, sollten sich keine Probleme für die Deposition mit Hilfe dieser Methodik ergeben. Einziger Nachteil könnte die außerordentlich geringe Löslichkeit der Metallophthalocyanine in Lösemitteln sein, die für ESD verwendet werden können. Folge davon wäre eine wesentlich erhöhte Präparationszeit.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Die Komplexe der Mangan$_{12}$Acetat Familie

Die Komplexe, welche während der Arbeit von Burgert und Voss als am besten dafür geeignet identifiziert werden konnten, wurden erfolgreich erneut dargestellt. Die für die nasschemische Oberflächenpräparation notwendigen Verbindungen wurden ebenfalls erfolgreich dargestellt. Es wurde festgestellt, dass Mangan$_{12}$Acetat intakt durch ESI isoliert und detektiert werden kann. Mangan$_{12}$Acetat konnte erfolgreich mit Hilfe von ESD auf Oberflächen aufgebracht werden. Deren Effizienz ist noch im Rahmen der Kooperation zu erhöhen. Zum einen kann dies sicher durch Suche optimaler Transferparameter geschehen. Ergänzend hierzu, wäre es möglich durch Einbau eines Massenfilters, oder beispielsweise durch eine Ionenfalle oder Multipole selektiv ionische Kontaminanten zu entfernen. Es ist also möglich konkrete *Ziele* zu formulieren:

1. **erhöhen der Transfereffizienz von Mangan$_{12}$Acetat auf ein Target durch ESD.**
2. **Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften der deponierten Moleküle auf der Oberfläche.**
3. **Untersuchung der deponierten Moleküle in Bezug auf deren elektrische Eigenschaften.**

4.2 Die Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie

Es ist gelungen Prekursormoleküle für die Oberflächenfunktionalisierung zu entwerfen und darzustellen. Teilweise gelang der Einbau in den Komplex. Es konnte jedoch, trotz großer Mühe keine befriedigende Lösung für eine reproduzierbare Komplexsynthese mit guten Ausbeuten gefunden werden. Die Darstellung der Komplexe durch Röntgenspektroskopische Untersuchungen gelang ebenfalls nur eingeschränkt. Vermutlich könnte die Verwendung von Cu-K-α Strahlung, aufgrund ihrer größeren Wellenlänge zu besseren Ergebnissen führen, da die Reflexe weiter über den Leuchtschirm verteilt wären. Definitiv von Vorteil wäre eine Strahlenquelle mit höherer Intensität. Als Alternative würde sich auch die Auswertung der Kristalle in Kooperation mit einer kristallographisch orientierten Gruppe anbieten. Da durch die Verwendung der Molybdänröhre keine eindeutige und nichtambivalente Charakterisierung der Komplexe erfolgen konnte.

Auch hier ist die Formulierung konkreter Ziele möglich:

1. **Fokussierung und Etablieren eines reproduzierbaren Syntheseweges von Eisen$_4$Methanolat.**
2. **Untersuchung auf thermische Beständigkeit, durch Sublimation des Komplexes.**
3. **Messung der magnetischen Eigenschaften einer ausreichend großen Menge des Komplexes.**
4. **Versuch der Deponierung des Komplexes durch Sublimation und durch ESD**
5 **Nach ausführlicher Untersuchung der magnetischen Eigenschaften sollte eine Entscheidung darüber getroffen werden, ob mit der Darstellung weiterer Derivate fortzufahren ist.**
6. **Kurz vor Einreichen der Arbeit wurde eine neue Herangehensweise an die Kristallbildung, bei hoher Temperatur, gefunden, diese sollte weiter verfolgt werden.**

4.3 Die Phthalocyaninkomplexe

Der größte heuristische Informationsgewinn konnte auf dem Feld der Phthalocyaninsynthese erzielt werden. Es konnte eine *reproduzierbare Syntheseroute* für die Darstellung und *Aufreinigung* der Sandwichkomplexe etabliert werden. Des Weiteren wurde das Verhalten der Sandwichkomplexe der seltenen Erden gegenüber thermischer Zersetzung und Bildung der Tripledecker untersucht.

Ein neuer, *effizienter* und *kostengünstiger Prozess* zur Darstellung von Dilithiumphthalocyanin konnte etabliert werden. Ein *Patentierungsverfahren* wurde eingeleitet, ist jedoch zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen. Durch diese Methode ist es möglich schnell und in höheren Ausbeuten Derivate des Phthalocyaningerüstes darzustellen. die dann bei einer Austauschreaktion für die Sandwichsynthese in wesentlich gesteigerten Ausbeuten münden, als der klassische, direkte Ansatz. Es konnte eine Reihe, verschieden substituierter Phthalocyanine dargestellt werden, die nach Bedarf zu den Sandwichen der seltenen Erden oder anderen Metallophthalocyaninen umgesetzt werden können.

Durch die etablierten Synthesen ist es möglich eine Vielfalt an weiteren Derivaten darzustellen.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Synthesen sowie Bemerkungen zur Aufreinigung

Sofern unter **Schutzgas** gearbeitet wurde, wurden die verwendeten Schlenkgefäße mindestens dreifach evakuiert und ausgeheizt, wobei unter Schutzgasatmosphäre auf Raumtemperatur abkühlen lassen wurde. Es wurde besonderen Wert darauf gelegt, alle Stellen der Apparaturen sorgfältig auszuheizen um möglichst die Apparatur vollständig von gebundenem Wasser zu befreien. Alle Schliffe wurden entweder mit hochviskosem Schlifffett der Firma Bayer (Baysilone-Paste) oder PTFE-Paste der Firma Roth behandelt.
Im Allgemeinen wurde unter normaler Atmosphäre gearbeitet, sofern dies nicht anders angegeben wurde. Die Interaktion mit Feuchtigkeit wurde generell vermieden.

Die erworbenen **Chemikalien** wurden ohne weitere Aufreinigung aus dem jeweiligen Gebinde direkt verwendet. Sofern trockene oder weiter aufgereinigte Reagenzien benötigt wurden, so wurde nach Armarengo und Perrin [141] verfahren. Üblicherweise wurden diese von ABCR, Acros-Organics, Merck und Sigma-Aldrich bezogen. Empfindliche Substanzen wurden entweder in einem Exsikkator über adäquatem Trockenmittel oder aber innerhalb einer Glovebox LabMaster dp der Fimar MBraun aufbewahrt.

Säulenchromatographische Auftrennung wurde im Laufe der Arbeit mit handelsüblichem der Firma Macherey Nagel, Düren unter der Verwendung destillierter Lösemittel durchgeführt: 60 M Kieselgel der Körnung 40-63µm, 230-400 mesh
Die Säulen wurden jeweils feucht gepackt.

Zur Reaktionskontrolle mit Hilfe der **Dünnschichtchromatographie** wurden käuflich erwerbliche Fertigfolien der Firma Macherey-Nagel mit Fluoreszenzindikator verwendet: Polygram SIL G/UV_254 Macherey-Nagel 0,2mm Schichtdicke, Kieselgel mit Fluoreszenzindikator 40x80mm

Die **Auswertung** erfolgte mit Hilfe einer UV-Lampe in den Wellenlängen λ = **366nm** und λ= **254nm**.
Bei Nichtvorliegen von Fluoreszenz wurde mit Hilfe von Färbereagenzien, besonders Molybdatophosphorsäure der Substanzfleck sichtbar gemacht.

Die **Elementaranalysen** wurden im mikronanlytischen Labor der Universität an einem Vario Micro Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt.

Im Verlauf dieser Arbeit wurde extensiv mit **massenspektrometrischen Methoden** der Substanzcharakterisierung gearbeitet. Für Die jeweilige Anwendung wurde ein jeweils passender Ionisations und Detektionstyp gewählt, so dass zwischen verschiedenen Massenspektrometrischen Charakterisierungsmethoden unterschieden werden muss.

Die Messungen, gut löslicher und stabiler Komponenten wurde in einem handelsüblichen Esquire 3000^{+}, **Elektrospray ionisierungs Massenspektrometer** der Firma Bruker-Daltonics, durch direkte Infusion von präparierten Lösungen gemessen. Hierbei wurde je nach Bedarf zwischen dem posititven und Negativen Ionisations- und Detektionsmodus gewechselt. Dieses befindet sich in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr.Marx.

Die **Gaschromatographische** Auftrennung in Kombination mit Massenspektrometrischer Analyse (GC-MS) wurde an einem handelsüblichen Gaschromatographen der Firma Agilent 7890A in Kombination mit einem Triple-quad-Detektor 5975C inert MSD triple axis durchgeführt, indem jeweils 1-2µl einer Lösung direkt in den Heizblock injiziert und manuell gestartet wurde. Die Verwendung manueller Injektion kann zu geringen Variationen in der detektierten Retentionszeit führen. Dieses Gerät befindet sich in der Betreuung der Arbeitsgruppe Groth

Matrixunterstützte Laserdesorptions Massenspektrometrie (MALDI-MS) erfolgte zu Anfang der Arbeit an einem Biflex III Massenspektrometer der Firma Bruker-Daltonics auf einem Edelstahltarget. Kurz nach Beginn der Arbeit jedoch setzte dies seine Funktion aus, so dass auf ein Bruker Micro-Flex ausgewichen werden musste. Als Matrices wurden trans-2-[3-(-tert-Butylphenyl)-2-methyl-2-propenyliden]malononitril (DCTB) sowie a-Cyano-4-hydroxyzimtsäure (CHCA) verwendet. Die *Probenpräparation* erfolgte, durch ansetzen einer gesättigten Lösung der Matrix in Dichlormethan.

Dried Droplet:

Für diese Methode wird eine Lösung aus Analytmolekül und Matrix zu gleichen Teilen gemischt und mit Hilfe einer Kolbenhubpipette etwa 10µL auf das Target aufgetragen und an Luft trocknen lassen.

Thin layer:

Bei Dieser Methode wird zunächst die Lösung der Matrix auf das Target aufgetragen und auskristallisieren lassen. Auf diese, als Kristallisationskeim dienende Schicht, wird nun eine Lösung des Analyten gegeben – hierbei ist zu beachten, dass das Lösungsmittel der Analytlösung die vorige Schicht aus Matrixkristallen nicht anlösen darf.

Einen kurzen Einblick in die verschiedenen und weitere Methoden gibt Sigma-Aldrich[142]
Die Kalibrierung erfolgte an Hand von Polyethylenglycol 2000 und 4000, sowie einem käuflich erwerblichem Peptidmix um einen möglichst großen Massenbereich abzudecken.

Die Charakterisierung der Substanzen durch **UV-Vis** erfolgte an einem handelsüblichen Spektrophotometer der Firma Varian, des Typs Cary 50. Wobei die Absorbanz durch Verdünnung auf einen Wert von etwa 1 gebracht wurde. Hierzu wurden jeweils Lösungen der Substanz in einer Konzentration von etwa 10^{-6}M hergestellt. Als Lösungsmittel fanden die gängigen Lösemittel für Chromatographie Anwendung. Gemessen wurde jeweils in Quarzglasküvetten.

Die Messung der **magnetischen Eigenschaften** wurden an einem „Magnetic Property Measurement System“ MPMS, Typ MPMS XL5, der Firma Quantum Design (San Diego, USA) durchgeführt. Für einkristalline Proben, wurde ein Kristall mit wenig Silikonfett (hochviskos) auf Safir-Blättchen geklebt. Der Einkristall wurde so orientiert, dass die leichte magnetische Achse parallel zu der Feldrichtung zu liegen kam.
Für polykristalline Proben wurden die feindispersen Kristalle in Paraffinöl suspendiert. Anschließend wurde maximales Feld bei Raumtemperatur angelegt, um den Kristallen eine Vorzugsorientierung zu geben. Direkt im Anschluss hierzu wurde diese Suspension schock-gefroren um die Kristalle parallel zu der angelegten Feldrichtung zu fixieren.

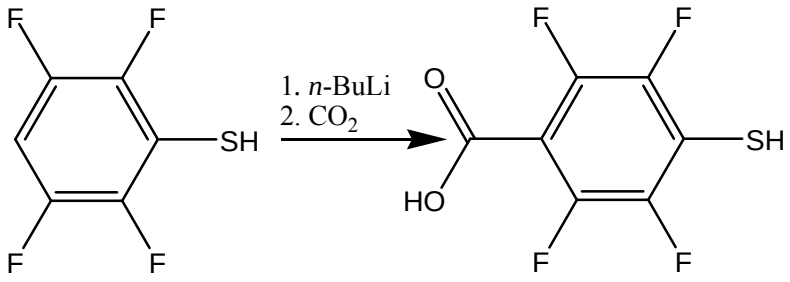
Für die Aufnahme von **STM-** und **STS-Messungen** stehen zwei Geräte zur Verfügung, primär wird die Präparation und Untersuchung der Verbindungen an einem Omicron VT AFM/STM Rastertunnelmikroskop durchgeführt. Für die Arbeit bei niedrigen Temperaturen wird ein Omicron Cryogenic STS Rastertunnelmikroskop verwendet. Mit diesem System ist es möglich bei Temperaturen von 1,6K mit variablem Magnetfeld (bis 6T) zu arbeiten.

5.2 Die Komplexe der Mangan$_{12}$Acetat Familie

5.2.0 Darstellung der linker (4a) (5a)

Beide linker wurden analog zu den Vorschriften von Burgert[97] mit geringen Anpassungen durchgeführt.

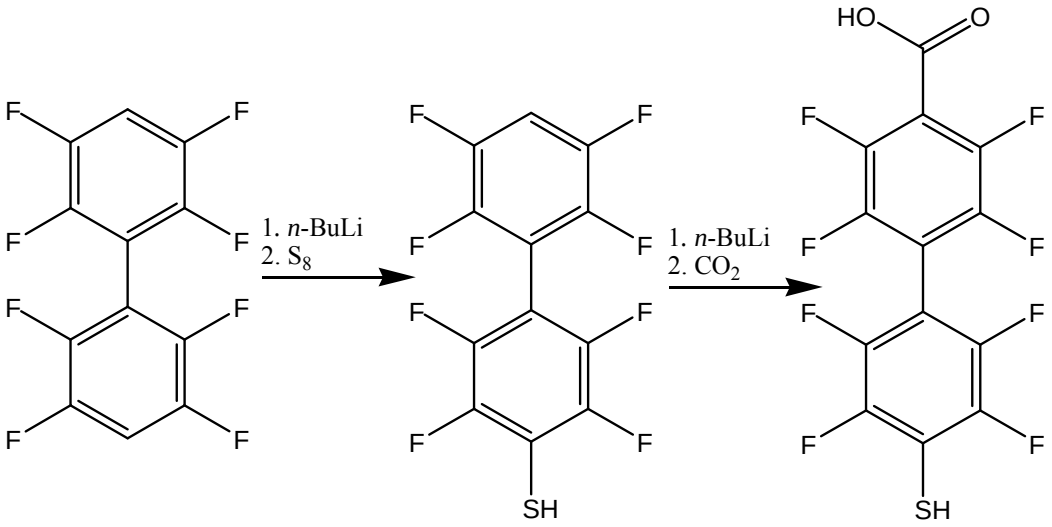
5.2.1 Darstellung von 4-MTFB (4a)



Das (2g, 10,2mmol) Thiol wurde in getrocknetem THF auf -78°C gekühlt und langsam mit 13.3ml *n*-Butyllithium (1,6M in Hexan) versetzt. Nach 10minütigem Rühren wurde im Verlauf einer Stunde Kohlenstoffdioxid durch die Reaktionslösung geleitet. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen. Die Mischung wurde mit etwa 50ml THF versehen und vorsichtig mit 100ml 2M Salzsäure angesäuert. Im Anschluss wurde dreimalig mit je 50ml Ethylacetat extrahiert. Die Extrakte wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und evaporativ eingeengt. Das Produkt wurde aus Chloroform umkristallisiert und durch Sublimation bei verringertem Druck bei etwa 110°C aufgereinigt.

Die Charakterisierung erfolgte durch GC-MS.

5.2.2 Darstellung von 4-MOBCA (5a)



Zu einer -78°C kalten Lösung des (4,5g, 15mmol) Biphenyl in 100ml getrocknetem THF wurde vorsichtig (10,1ml, 1,6M in Hexan) *n*-Butyllithium gegeben. Die Lösung wurde langsam auf -50°C erwärmen lassen 10 Minuten gerührt und erneut auf -78°C abgekühlt. Im Anschluss wurde eine Lösung von (0,49g, 15mmol) Schwefel in THF langsam zugetropft. Die Reaktion wurde langsam auf Raumtemperatur aufwärmen gelassen und mit vorsichtig mit Hilfe von 3N Salzsäure (100ml) und 70ml Essigsäureethylester hydrolisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige mehrfach mit Essigsäreethylester extrahiert (3x50ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und evaporativ eingeengt. Das Rohprodukt wurde bei vermindertem Druck bei ~ 50°C sublimiert.

Die Carboxylierung erfolgte analog zu der obigen Vorschrift.

Zu der gekühlten (-78°C) Lösung des Rohproduktes in THF wurden 2 Äquivalente *n*-Butyllithium gegeben. Im Anschluss wurde Kohlenstoffdioxid in die Reaktionsmischung geleitet. Nach etwa 1 Stunde wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100ml 3M Salzsäure und 100ml Ethylacetat versetzt und die wässrige Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimalig mit je 50ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat

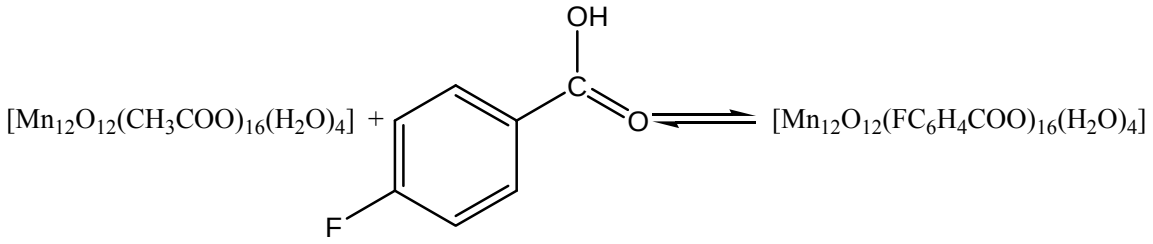
getrocknet und evaporativ eingeengt. Das Rohprodukt wurde aus Chloroform:Ethanol 1:1umkristallisiert und mit Hilfe von GC-MS charakterisiert.

5.2.3 Darstellung von $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ (1a)

$$Mn(OAc)_2 + KMnO_4 \xrightarrow[2d]{60\%\ Essigsäure} [Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$$

Die Vorschrift von Burgert[97] wurde etwas modifiziert, indem (8g, 33mmol) Mn(II)-Acetat-tetrahydrat in (30ml) 60% Essigsäure im Ultraschallbad aufgelöst wurde, zu dieser wurde im Verlauf von etwa 5min. eine Lösung aus (2g, 7,8mmol) Kaliumpermanganat in (90ml) 60% Essigsäure gegeben, wobei auch diese Lösung etwa dreißig Minuten im Ultraschallbad behandelt wurde. Der verschlossene Kolben wurde 30min. rühren lassen und im Anschluss 2 Tage abseits von Licht an Luft stehen Lassen. Die verbliebene Lösung wurde vorsichtig vom Kristallrasen abgetrennt und dreimalig mit etwa 100ml Aceton vorsichtig ausgeschwenkt. Im Anschluss wurde überschüssiges Aceton evaporativ entfernt, wobei es keinen unterschied macht, ob mit Hilfe von Stickstoff oder nur durch Anlegen von Vakuum. Die Analytik entspricht der Literatur. Auf Ermitteln der Ausbeute wurde verzichtet. Das Produkt wird unter Stickstoffatmosphäre im geschlossenen Kolben gelagert, da es sich sonst zu amorphem, rostfarbenem Material umsetzt.

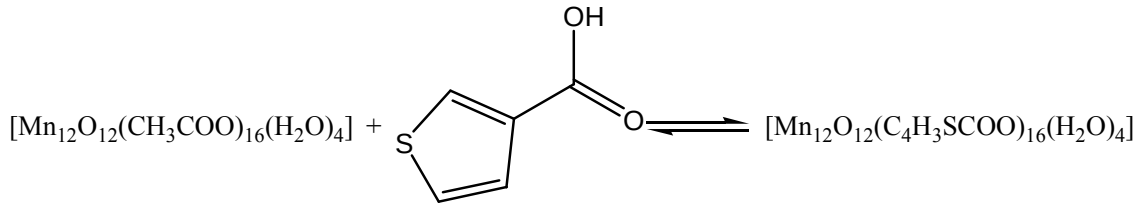
5.2.4 Darstellung von $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_6H_4F)_{16}(EtOH)_4]$ (2a)



Die Darstellung erfolgte in Analogie zu Burgert[97]. Eine Suspension von (0.50g, 0.24mmol) Mangan$_{12}$Acetat (1a) in Dichlormethan wurde zusammen mit (0.82g, 5.8mmol) *p* -Fluorbenzoesäure versetzt und über Nacht rühren lassen. Das Lösemittel wurde evaporativ entfernt, und 30ml Toluol zugegeben um die gebildete Essigsäure als Azeotrop zu entfernen. Das übrige Toluol wurde unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde mit 50ml Dichlormethan resuspendiert und erneut über Nacht rühren lassen. Dieser Vorgang wurde insgesamt fünfmal wiederholt. Der verbliebene Feststoff wurde mit 70ml Dichlormethan aufgenommen und über wenig Kieselgur mit einer Glasfritte filtriert. Das braune Filtrat wurde mit gleichen Teilen Hexan versehen und bei 4°C auskristallisieren lassen.

Die Analytik entspricht der Literatur, die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

5.2.5 Darstellung von $[Mn_{12}O_{12}(O_2CC_4H_3S)_{16}(H_2O)_4]$ (3a)



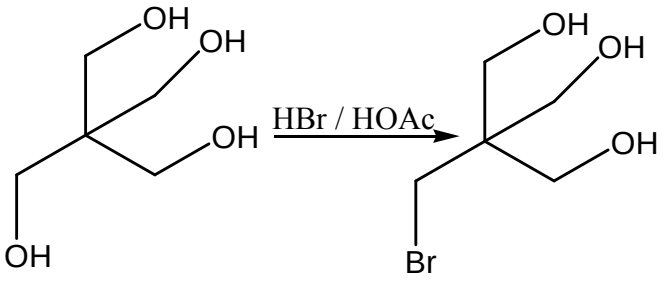
Die Darstellung erfolgte nach einer abgewandelten Vorschrift von Burgert[97,143]. Ausgehend von (1.0g, 0.4mmol) Mangan$_{12}$Acetat (1) wurde (1.28g, 10.0mmol) Thiophen-3-carbonsäure mit 100ml Dichlormethan suspendiert und 10 Stunden rühren

lassen. Es wurden 200ml Toluol in drei Portionen zugegeben und jeweils evaporativ eingeengt. Der verbleibende Rückstand wurde erneut in 100ml Dichlormethan aufgenommen und diesmal 3 Stunden rühren lassen. Die Prozedur wurde insgesamt fünfmal durchgeführt. Der Feststoff wurde mit 100ml Dichlormethan aufgenommen und über einer Fritte mit Kieselgur filtriert und mit 50ml Dichlormethan nachgespült. Die Lösung wurde vorsichtig mit 100ml Cyclohexan überschichtet und bei 4°C auskristallisieren lassen.
Die Analytik entspricht der Literatur, auf eine Bestimmung der Ausbeute wurde verzichtet.

5.3 Die Komplexe der Eisen$_4$Methanolat Familie

Axiale Ligandmoleküle

5.3.0 Monobrompentaerythritol (7b)

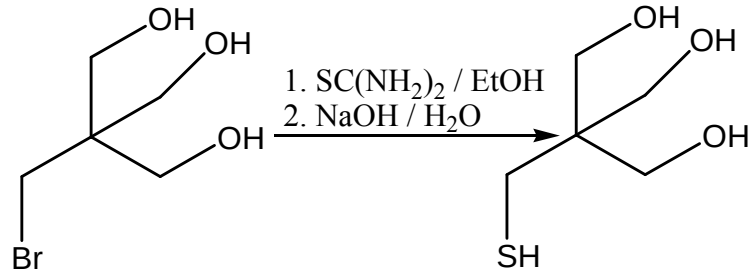


Bei der Darstellung von Monobrompentaerythritol wurde großteils analog zu der Literatur[117] verfahren. (50g, 367mmol) Pentaerythritol wurde mit (375ml) Eisessig und (4.25ml) 48% Bromwasserstoffsäure im Verlauf von fünfzehn Minuten bei etwa 130°C gelöst. Es erfolgte vorsichtige Zugabe von (42,5ml) 48% Bromwasserstoffsäure durch den Kühler und es wurde weitere drei Stunden Kochen lassen. Danach erfolgte ein letztes Mal die Zugabe von (24ml) 48% Bromwasserstoffsäure und erneutes Kochen für drei Stunden. Das Lösemittel wurde möglichst vollständig evaporativ eingeengt. Im Anschluss dazu wurde das Lösemittel bei 120-140°C im Ölbad unter vemindertem Druck

(10mbar) destillativ entfernt. Dem erkalteten Rückstand wurde (187,5ml) Ethanol mit (12,5ml) 48% Bromwasserstoffsäure zugegeben und mit einer verspiegelten Kolonne mit einer Brückenlänge von etwa 40cm das Lösemittel destilliert. Nach dem Destillieren von etwa 100ml Ethanol fiel bereits Rohprodukt aus, es wurde erneut (187.5ml) Ethanol zugegeben und möglichst vollständig destillativ entfernt. Das Rohprodukt wurde mit (125ml) Benzol versehen und drei Tage am Wasserabscheider extrahiert. Übriges Toluol wurde evaporativ eingeengt. Der Feststoff wurde mit zwei (je 100ml)Portionen trockenem Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde im Vakuum möglichst effizient getrocknet, fein verteilt und im Anschluss im Exsikkator getrocknet. Der Feststoff wurde durch Diethylether im Verlauf von drei Tagen mit Hilfe eines Soxhlet Extraktors extrahiert. Der verbliebene, braune Feststoff wurde aus Chloroform:Ethylacetat 3:2 v/v umkristallisiert. Anschließendes Waschen des kristallinen Feststoffes mit einer kalten Mischung aus Chloroform:Ethylacetat 3:2 v/v resultiert in farblosen Kristallen. Nach dem Trocknen ergibt sich eine Ausbeute von knapp 43% des Produktes

Die Analytik stimmt mit der Literatur überein

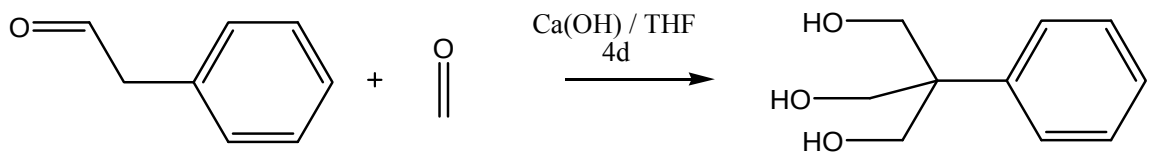
5.3.0a Monomercaptopentaeryltritol (8b)



In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkkolben wurde (2,09g, 27,5mmol) Thioharnstoff in entgastem (5ml)Ethanol vorgelegt, und unter Rühren (5g, 25mmol) Monobrompentaerythritol zugegeben. Vorsichtiges Erwärmen auf 60°C resultierte in dem langsamen Lösen der Reaktanden. Im Anschluss wurde etwa eineinhalb Stunden unter starkem Rückfluss gekocht. Da Feststoff zu präzipitieren begann, wurde noch etwas

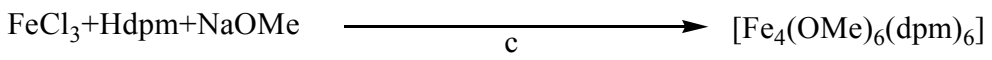
(5ml) Ethanol zugegeben und weitere eineinhalb Stunden Kochen lassen. Beim Abkühlen bildete sich das Thiuroniumsalz als fester, weißer Niederschlag aus, der annähernd das gesamte Volumen der Reaktionslösung innehatte. Das freie Thiol des Pentaerythritols konnte durch Verseifen mit 5M (20ml)Natronlauge unter Schutzatmosphäre gebildet werden. Hierzu wurde etwa drei Stunden unter Rückfluss gekocht. Die Mischung wurde unter Eiskühlung mit 2N Salzsäure angesäuert, wobei sich eine fahl gelbe, organische Phase abschied. Abtrennen dieser und Trocknen über Magnesiumsulfat ergab nach einengen ein gelbes, übelriechendes Öl.
Auf eine Analytik wurde aus evidenten Gründen verzichtet. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 90%

5.3.0b Phenylpentaerythritol (9b)



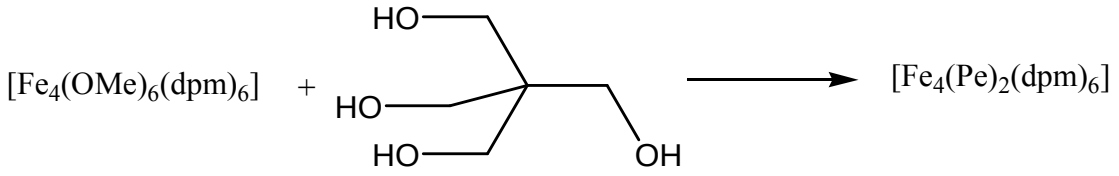
Verfahren wurde zunächst analog zu den angegebenen Prozeduren[119,120,122,144,145], jedoch ergab eine Modifikation bei der Aufarbeitung wesentlich reineres Produkt.
(5,38g, 45mmol) Phenylacetaldehyd wurde mit (8,42g, 0,28mol) Paraformaldehyd und (2,6g, 35mmol) Calciumhydroxid in trockenem (50ml) Tetrahydrofuran unter Stickstoff suspendiert und drei Tage bei etwa 60°C rühren lassen. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgur filtriert, mit (50ml) Tetrahydrofuran nachgewaschen und das Lösemittel evaporativ eingeengt. Das verbliebene, gelbe Öl wurde destillativ gereinigt (Produkt bei etwa 170°C-190°C 0mbar). Das übergehende, klare und farblose Destillat kristallisiert bei Raumtemperatur zum Teil aus, die Produktfraktion wird möglichst fein zerkleinert und mit Chloroform versetzt und abgesaugt. Es verbleibt das farblose, kristalline Produkt. Die Analytik entspricht der Literatur. Die Ausbeute liegt bei etwa 50-55%

5.3.1 Darstellung von $[Fe_4(OCH_3)_6(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (1b)



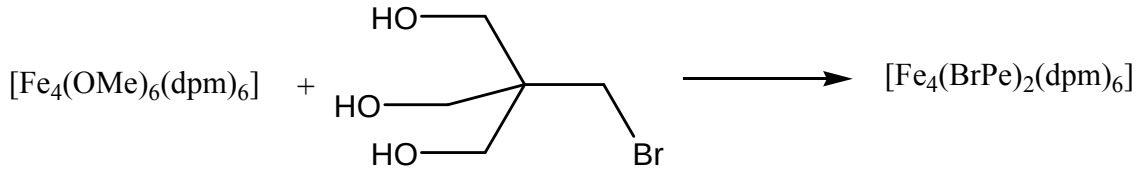
Zur Darstellung des Prekursorkomplexes wurde (1,502g, 9,25mmol)Eisen-III-Chlorid in 25ml trockenem Methanol gelöst und langsam (1,7g, 9,25mmol) Hdpm zugegeben. Es bildete sich eine intensiv, blutrote Lösung. Zu dieser wurde tropfenweise die doppelte Menge an (3,4ml, 18,5mmol) Natriummethanolat (5,4M)gegeben. Hierbei bildete sich ein intensiv orangefarbener Niederschlag, welcher abgefiltert wurde (G4) und unter Schutzatmosphäre mit trockenem Methanol nachgewaschen wurde. Einkristalle wurden aus Diethylether:Methanol 2:1 v/v durch Gasdiffusion erhalten und Röntgenspektrometrisch charakterisiert. Der orangefarbene Feststoff wurde direkt für die Derivatisierungsreaktionen eingesetzt. Die Ausbeute schwankte im Bereich von 20-50%.

5.3.2 Darstellung von $[Fe_4(C_5H_9O_4)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (3b)



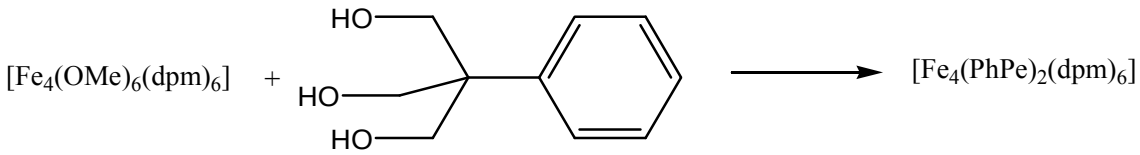
Zur Darstellung dieser Verbindung wurde (0.04g, 0,0265mmol) $Eisen_4$Methanolat (1b) in trockenem (75ml) Diethylether gelöst und mit (0,011g, 0,08mmol) Pentaerythritol 30 Minuten Rühren lassen. Die blassgelbe Lösung wurde über einer G4-Fritte filtriert, mit etwas Diethylether nachgewaschen und mit 70ml Methanol durch Gasdiffusion auskristallisieren lassen. Die gelborangefarbenen Kristallstäbchen wurden separiert und in Übereinstimmung mit der Literatur charakterisiert. Die Ausbeute wurde nicht bestimmt.

5.3.3 Darstellung von $[Fe_4(C_5H_8O_3Br)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (4b)



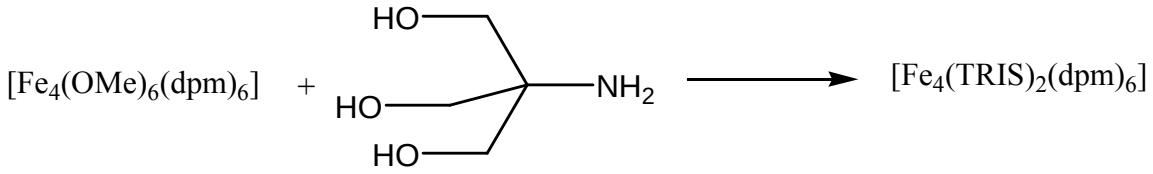
Die Verbindung wurde analog zu Accorsi[20] dargestellt, indem (0.06g, 0,0397mmol) Eisen$_4$Methanolat (1b) in trockenem (22ml) Diethylether gelöst und mit (0,022g, 0,11mmol) Monobrompentaerythritol 30 Minuten Rühren lassen wurden. Die blassgelbe Lösung wurde über einer G4-Fritte filtriert, mit etwas Diethylether nachgewaschen und mit 40ml Methanol durch Gasdiffusion auskristallisieren lassen. Die erhaltenen Kristalle wurden in Übereinstimmung mit der Literatur charakterisiert.

5.3.4 Darstellung von $[Fe_4(C_{10}H_{11}O_3)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (5b)



Der Austausch des Axialen Liganden erfolgte analog zu Accorsi [20].Zur Darstellung dieses Komplexes wurde (0,04g, 0,027mmol) Eisen$_4$Methanolat (1b) in trockenem (20ml) Diethylether gelöst und mit (0,078g, 0,418mmol)PhPe 30 Minuten Rühren lassen. Die blassgelbe Lösung wurde über einer G4-Fritte filtriert, mit etwas Diethylether nachgewaschen und mit 40ml Methanol durch Gasdiffusion auskristallisieren lassen. Die entstandenen, intensiv orangefarbenen Kristallnadeln wurden in Übereinkunft mit der Literatur Charakterisiert. Auf Bestimmen der Ausbeute wurde verzichtet.

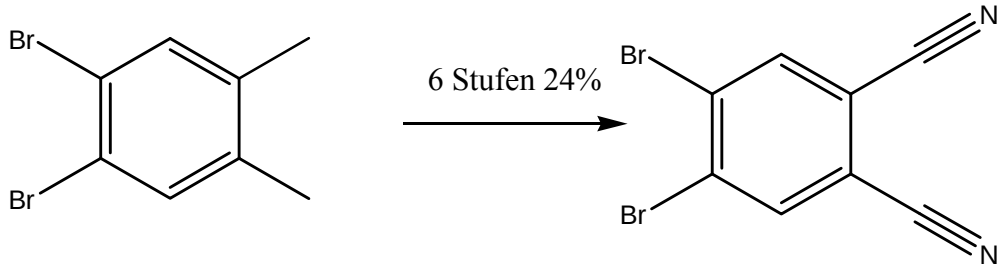
5.3.5 Darstellung von $[Fe_4(C_4H_8NO_3)_2(C_{11}H_{19}O_2)_6]$ (6b)



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde (0.04g, 0,0265mmol) Eisen$_4$Methanolat (1b) in trockenem (30ml) Diethylether gelöst und mit (0,06g, 0,5mmol) TRIS versehen. Es wurde 30 Minuten Rühren lassen. Die blassgelbe Lösung wurde über einer G4-Fritte filtriert, mit etwas Diethylether nachgewaschen und mit 40ml Methanol durch Gasdiffusion auskristallisieren lassen. Die gebildeten orangefarbenen Kristalle wurden von denen des Eisen$_2$Methanolat getrennt und es wurde versucht eine Charakterisierung durch Ermitteln der Röntgenstruktur durchzuführen, was jedoch nicht eindeutig gelang.

5.4 Die Phthalocyaninkomplexe

5.4.0a Darstellung von 4,5-Dibromphthalodinitril

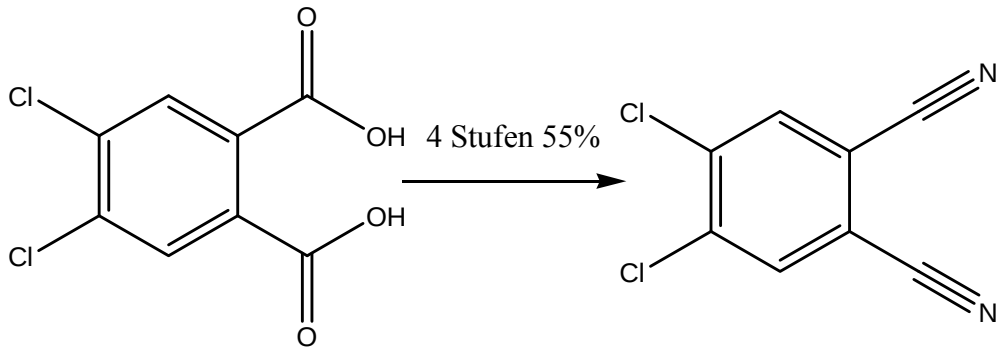


Zu 100ml o-Xylol wurde eine Spatelspitze Iod gegeben und mit Hilfe eines KPG-Rührers verrührt. Im Verlauf von 2 Stunden wurden bei 0°C 80ml (1,5mol) Brom langsam zugetropft. Es bildete sich eine zunehmend feste Masse. Nach dem Ablauf weiterer 2 Stunden wurde langsam auftauen und weitere zehn Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen. Der Feststoff wurde in 200ml Diethylether aufgenommen, mit 2N Kalilauge neutral gewaschen und überschüssiges Brom mit Natriumthiosulfatlösung ausgewaschen. Die wässrigen Phasen wurden je dreimal mit 50ml Diethylether Extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und am Vakuum eingeengt. Das verbliebene Öl härtete mit der Zeit aus. Der Feststoff wurde mit kaltem Ether farblos gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 70%. Charakterisierung erfolgte durch GC-MS und Schmelzpunktbestimmung.

Die Oxidation erfolgte in mehreren Portionen wie folgt.
0,5ml Aliquat 336 wurde zusammen mit (2,12g, 0,02mol) Natriumcarbonat, (3,95g, 0,015mol) 4,5-Dibromo-o-xylol sowie (15,8g, 0,1mol) Kaliumpermanganat und 70ml Wasser suspendiert und zum sieden erhitzt. Das gemisch wurde drei Stunden unter Rückfluß erhitzt, wobei sich das Permanganat entfärbte. Das Gemisch wurde heiß abgesaugt, es verblieben Braunstein und nichtabreagiertes Produkt auf dem Filter. Die Lösung wurde eingeengt und mit 2N Salzsäure angesäuert, was zum Ausfallen eines voluminösen, weißen Feststoffes führte. Die Ausbeute betrug etwa 70%.

Die Dibromophthalsäure wurde analog zu der folgenden Vorschrift weiter zum Dinitril umgesetzt. Die Charakterisierung erfolgte durch GC-MS.

5.4.0b Darstellung von 4,5-Dichlorphthalodinitril



(30g, 0,127mol) 4,5-Dichlorphthalodinitril wurden mit 50ml Essigsäureanhydrid suspendiert und langsam zum Sieden erhitzt. Die Suspension wurde bis zur vollständigen Lösung des Feststoffes unter Rückfluss rühren lassen. Nach etwa drei Stunden wurde langsam die gebildete Essigsäure destillativ entfernt. Während des Abkühlens bildete sich das Produkt in Form weißer Kristalle aus. Diese wurden abfiltriert und mehrmals mit Petrolether und Pentan gewaschen und im Anschluss über Nacht über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ, Chrakterisierung erfolgte über den Schmelzpunkt und GC-MS.

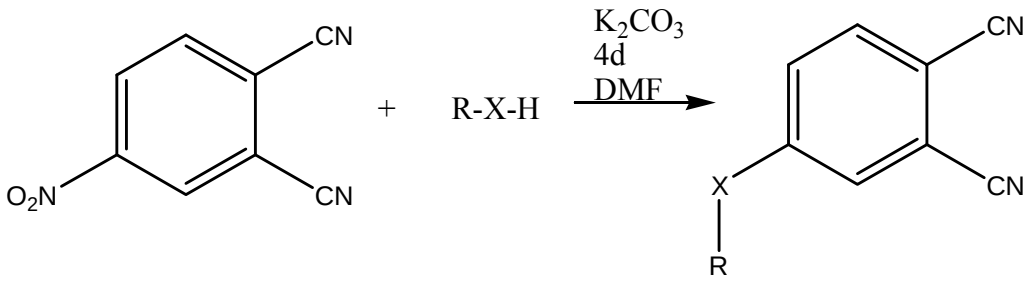
Das (27,5g, 0,127mol)Anhydrid aus der vorigen Umsetzung wurde unter Rühren etwa drei Stunden in trockenem (30ml) Formamid erhitzt. Der gebildete Feststoff wurde nach dem Abkühlen durch Filtration getrennt und mehrmals mit Wasser gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Ausbeute ist annähernd quantitativ. Charakterisierung erfolgte durch GC-MS.

Das (27,3g, 0,127mol)Imid aus der vorigen Umsetzung wurde mit 300ml 28-30% Ammoniumhydroxidlösung vierzig Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen.

Der gebildete, weiße, voluminöse Feststoff wurde abfiltriert, mehrmals mit kaltem Wasser neutral gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 70%. Die Charakterisierung erfolgte durch GC-MS.

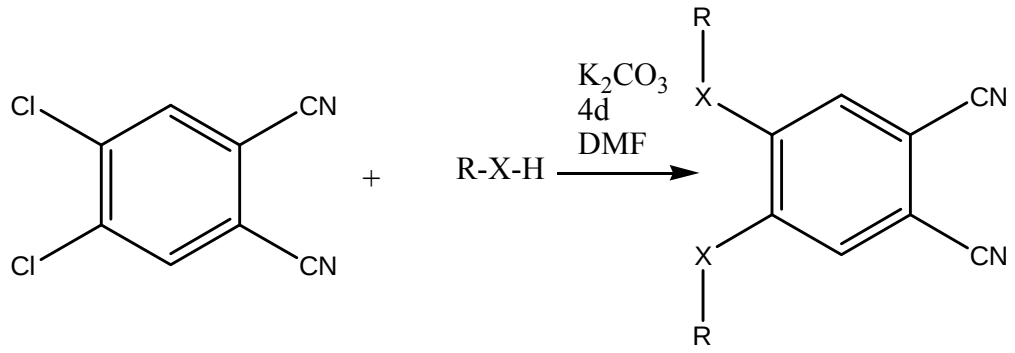
Zu einer kalten (0°C) Lösung von 70ml Thionylchlorid in Dimethylformamid, wurde nach zwei Stunden (20g, 0,086mol) des Diamids gegeben. Die Suspension wurde etwa fünf Stunden bei 0°C gerührt und langsam auftauen gelassen. Nach weiterem Rühren von etwa zwölf Stunden bei Raumtemperatur wurde die Lösung auf Eiswasser gegeben, der sich bildende, weiße Feststoff abfiltriert, mit Wasser nachgewaschen, aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt etwa 75%.
Die Charakterisierung erfolgte durch GC-MS.

5.4.0c Substitution von 4-Nitrophthalodinitril



Allgemein wird hier zu einem Äquivalent Nitrophthalodinitril die doppelte Menge an Funktionalisierungsmolekül gegeben und mit zehn bis zwanzig Äquvalenten Kaliumcarbonat in trockenem Dimethylformamid 72 Stunden bei Raumtemperatur rühren gelassen. Die Reaktionsmischung wird auf Eiswasser gegeben und das ausgefallene, gelbe Reaktionsprodukt aus Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Auf diese Weise wurden versuchsweise einige Derivate erfolgreich dargestellt, die jedoch nichtmehr zum Phthalocyanin umgesetzt wurden, da diese Aufgrund ihrer zu geringen Blocking-Temeratur nichtmehr untersucht werden sollen. Die Charakterisierung erfolgte durch GC-MS.

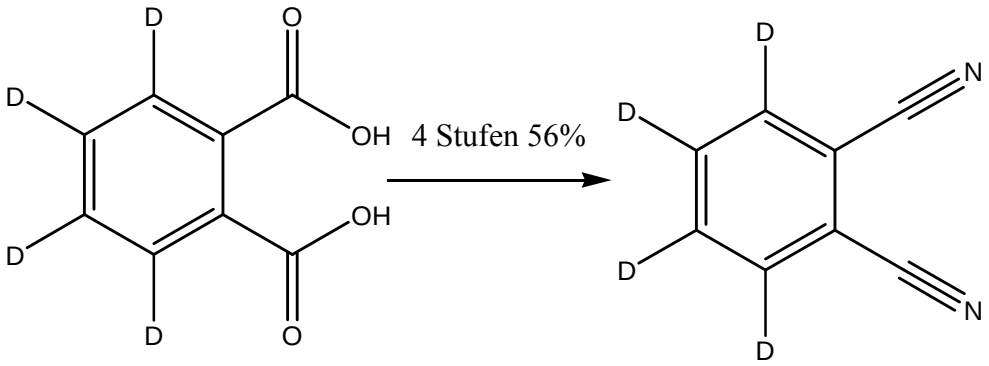
5.4.0d Substitution von 4,5-Dichlorophthalodinitril



Im Allgemeinen wird ein Äquivalent des 4,5-Dichlorphthalodinitril mit vier Äquivalenten des Reaktionspartners und einem großen Überschuss (~20 Fach)Kaliumcarbonat in trockenem Dimethylsulfoxid oder Dimethylformamid suspendiert. Die Reaktionsmischung wird bei etwa 90°C drei Stunden erhitzt und nach dem Abkühlen auf Eis gegeben. Der gebildete gelbliche Feststoff wird aus Methanol umkristallisiert und über Phosphorpentoxid getrocknet.

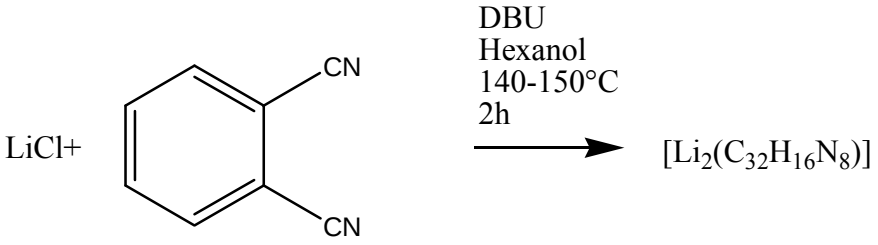
Auf diese Weise wurden versuchsweise Derivate mit Hexanol- und Thiophenolfunktionalität dargestellt. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte durch GC-MS.

5.4.0e Perdeuterophthalodinitril



Analog zu der vorigen Vorschrift wurde aus Perdeuterophthalsäure das Dinitril dargestellt. Es wurde von 1g Edukt ausgegangen und Erfolgreich das dueterierte Phthalodinitril dargestellt.

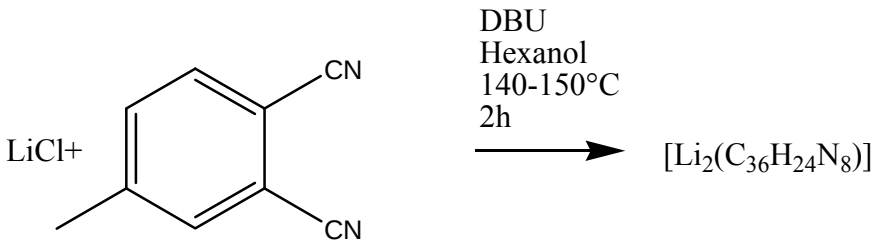
5.4.1 Dilithiumphthalocyanin



(0,42g, 10mmol) Lithiumchlorid wurde mit einer äquimolaren Menge (1,28g, 10mmol) Phthalodinitril versetzt und in etwa 30ml Hexanol suspendiert. Die Suspension wurde auf etwa 130°C erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete, zu der (0,76g, 0,75ml, 5mmol) DBU gegeben wurde. Kurz nach der Zugabe bildete sich das blaue Produkt. Es wurde noch knapp zwei Stunden bei 140-150°C reagieren lassen. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert, mit heißem Wasser salzfrei gewaschen. Im Anschluss wurde mit etwas kaltem Aceton, 100ml Petrol- und 100ml Diethylether gewaschen und an der Luft trocknen lassen. Die Ausbeute ist quantitativ in Bezug auf das Dinitril. Die Charakterisierung erfolgte durch MALDI-MS und UV-Vis.

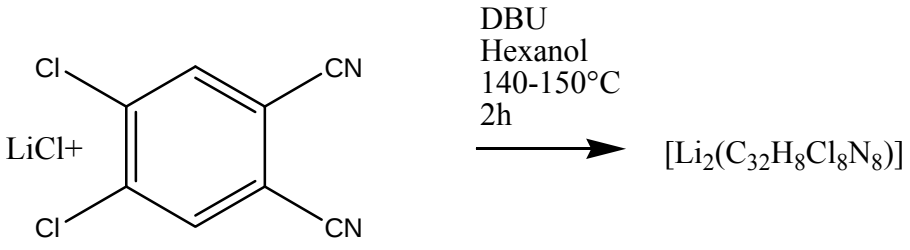
Ausgehend von dieser Prozedur wurden einige Phthalocyanine dargestellt, im Folgenden eine kleine Auswahl.

5.4.2 Phthalocyanin aus 4-Methylphthalodinitril



(0,42g, 10mmol) Lithiumchlorid wurde mit einer äquimolaren Menge (1,42g, 10mmol) 4-Methylphthalodinitril versetzt und in etwa 30ml Hexanol suspendiert. Die Suspension wurde auf etwa 130°C erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete, zu der (0,76g, 0,78ml, 5mmol) DBU gegeben wurde. Kurz nach der Zugabe bildete sich das blaue Produkt. Es wurde noch knapp zwei Stunden bei 140-150°C reagieren lassen. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert, mit heißem Wasser, etwas kaltem Aceton, Petrol- und Diethylether gewaschen und trocknen lassen. Die Ausbeute beträgt 60-70% in Bezug auf das Dinitril. Die Charakterisierung erfolgte durch MALDI-MS und UV-Vis.

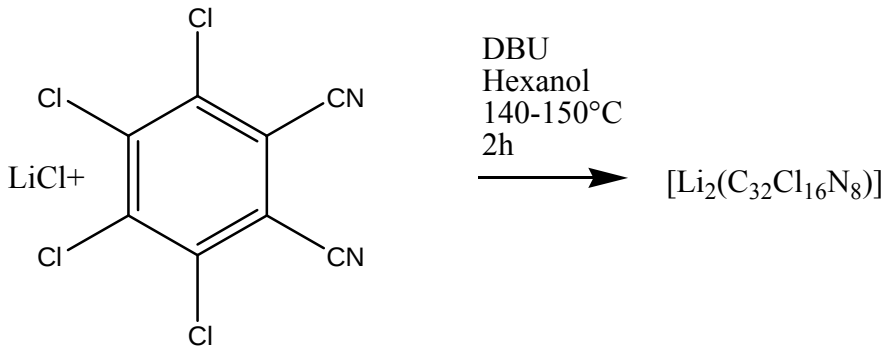
5.4.3 Phthalocyanin aus 4,5-Dichlorophthalocyanin



(0,42g, 10mmol) Lithiumchlorid wurde mit einer äquimolaren Menge (1,97g, 10mmol) 4,5-Dichlorophthalodinitril versetzt und in etwa 30ml Hexanol suspendiert. Die Suspension wurde auf etwa 130°C erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete, zu der

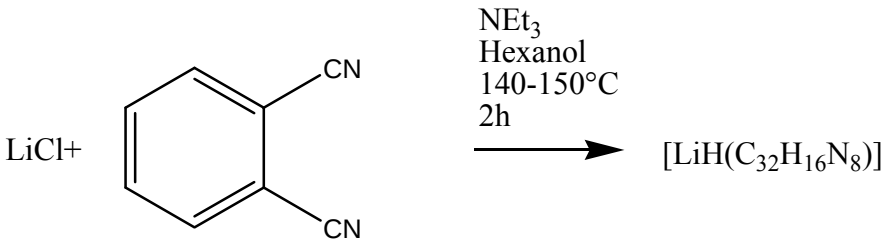
(0,76g, 0,78ml, 5mmol) DBU gegeben wurde. Kurz nach der Zugabe bildete sich das blaue Produkt. Es wurde noch knapp zwei Stunden bei 140-150°C reagieren lassen. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert, mit heißem Wasser salzfrei, dann mit etwas kaltem Aceton, 100ml Petrol- und 200ml Diethylether gewaschen und trocknen lassen. Die Ausbeute beträgt 80-90% in Bezug auf das Dinitril. Die Charakterisierung erfolgte durch MALDI-MS und UV-Vis.

5.4.4 Phthalocyanin aus 3,4,5,6-Tetrachlorophthalocyanin



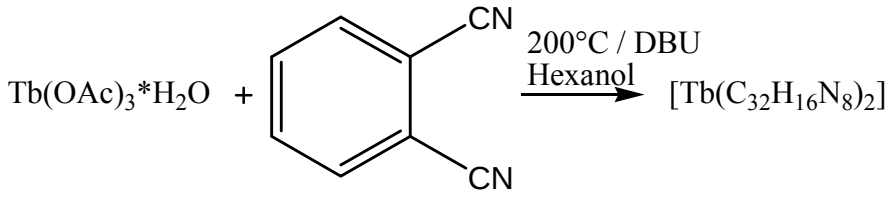
(0,42g, 10mmol) Lithiumchlorid wurde mit einer äquimolaren Menge (2,65g, 10mmol) 3,4,5,6-Tetrachlorophthalodinitril versetzt und in etwa 30ml Hexanol suspendiert. Die Suspension wurde auf etwa 130°C erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete, zu der (0,76g, 0,78ml, 5mmol) DBU gegeben wurde. Kurz nach der Zugabe bildete sich das blaue Produkt. Es wurde noch knapp zwei Stunden bei 140-150°C reagieren lassen. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert, mit heißem Wasser salzfrei, mit etwas kaltem Aceton, 100ml Petrol- und 100ml Diethylether gewaschen und trocknen lassen. Die Ausbeute beträgt 50-60% in Bezug auf das Dinitril. Die Charakterisierung erfolgte durch MALDI-MS und UV-Vis.

5.4.5 Monolithiumhydrogenphthalocyanin



(0,42g, 10mmol) Lithiumchlorid wurde mit einer äquimolaren Menge (1,28g, 10mmol) Phthalodinitril versetzt und in etwa 30ml Hexanol suspendiert. Die Suspension wurde auf etwa 130°C erwärmt, wobei sich eine gelbe Lösung bildete, zu der (0,69ml, 5mmol) Triethylamin gegeben wurde. Kurz nach der Zugabe bildete sich das blaue Produkt. Es wurde noch knapp zwei Stunden bei 140-150°C reagieren lassen. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert, mit heißem Wasser, etwas kaltem Aceton, Petrol- und Diethylether gewaschen und trocknen lassen. Die Ausbeute beträgt etwa 40-50% in Bezug auf das Dinitril. Die Charakterisierung erfolgte durch Elementaranalyse.

5.4.6 Darstellung von $[Tb(Pc)_2]$



Die Verbindung wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von De Cian *et al.*[79] und Kirin[81] dargestellt.

Variante A)

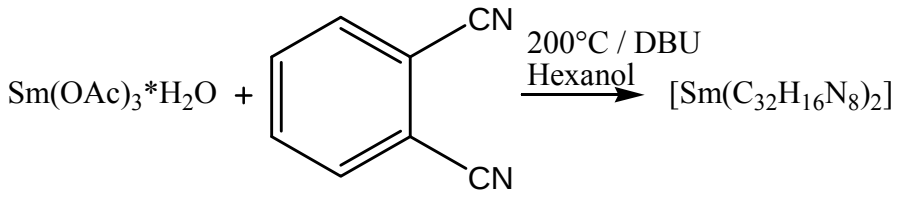
Hierzu wurde (0,67g, 2mmol) $Tb(OAc)_3*H_2O$ zusammen mit (4,1g, 32mmol) Phthalodinitril mit getrocknetem und entgastem (40ml) Hexanol unter Stickstoffatmosphäre in einen ausgeheizten Kolben mit Rührfisch gegeben. Nach Lösen der Festoffe bei etwa 130°C wurde in vier Einzelportionen durch eine Spritze (4ml, 27mmol) DBU zu der gelben Lösung zugegeben. Hierdurch verfärbte sich rasch das Reaktionsgemisch blau. Das Reaktionsgemisch wurde 6-8 Stunden unter Rückfluss erhitzt, bei etwa 210°C. Nach Abkühlen der Reaktionslösung über Nacht, wurde Petrolether zugegeben, um das Produkt auszufällen. Das blauviolettbrillierende, mikrokristalline Rohprodukt wurde über einem Büchnertrichter abfiltriert und nacheinander mit etwa 200ml warmem Wasser, 200ml kaltem Essigsäureanhydrid, 50ml kaltem Aceton, 200ml Pentan gewaschen. Das Rohprodukt wurde trockengesogen und über Nacht an Luft trocknen gelassen. Das Rohprodukt von etwa 1,75g wurde nun mit Hilfe eines Soxhlet mit Chloroform bis zur Farblosigkeit der Lösung extrahiert, was etwa 3-4 Tage in Anspruch nimmt. Der intensiv blaugrüne Extrakt wird am Vakuum zur Trockne eingeengt und der verbliebene, intensiv blaue Feststoff (586mg) auf wenig Kieselgel aufgezogen. Bei Säulenchromatographischer Auftrennung über etwa 30cm

Kieselgel mit Hilfe von DCM eluierte zunächst eine intensiv gefärbte, blaugrüne Bande des neutralen Komplexes des dreiwertigen Terbium, $[Tb(Pc)_2]$, welche nach Einengen etwa 150mg des grünen Komplexes ergab. Die Analytik entspricht der Literatur

Variante B)

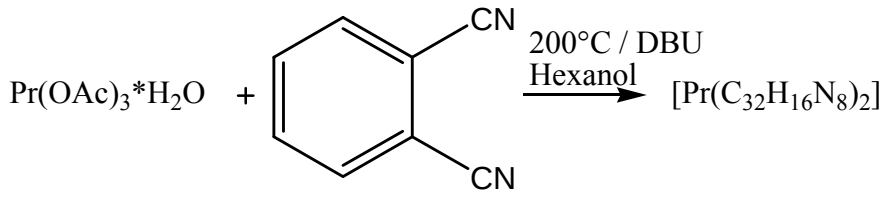
(0,672g, 2mmol) $Tb(OAc)_3*H_2O$ wurde mit (3,07g, 24mmol) Phthalodinitril in eine Glasampulle gegeben, verschmolzen und 48h bei etwa 250°C in einem Sandbad erhitzt.
Nach dem Abkühlen der Reaktion wurde die Ampulle vorsichtig zerbrochen und der intensiv grüne Feststoff zermörsert. Der Feststoff wurde erschöpfend mit Hilfe von Diethylether von freiem Phthalodinitril befreit und Säulenchromatographisch gereinigt.

5.4.7 Darstellung von $[Sm(Pc)_2]$



Analog zu dem Verfahren der Darstellung von $Tb(PC)_2$ wurde für Samarium vorgegangen.
Hierzu wurde (0,655g, 2mmol) $Sm(OAc)_3*H_2O$ mit (2,28g, 15mmol) Phthalodinitril in (40ml) Hexanol und (4ml, 27mmol) Diazabicycloundecen zur Reaktion gebracht. Zugabe des DBU erfolgte in vier Portionen nach jeweils 15min zu der Suspension. Es wurden 1,64g purpur schillernden Rohprodukts isoliert. Nach Extraktion mit Chloroform, welche nach vier Tagen abgebrochen wurde, verblieben 630mg eines blauen Feststoffes, die mit Kieselgel aufgenommen und mit DCM chromatographisch getrennt wurden. Es verblieb 220mg des reinen Komplexes.

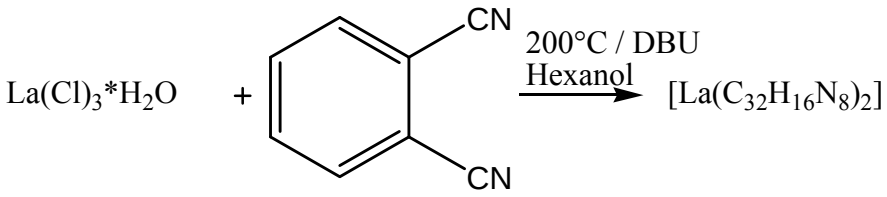
5.4.8 Darstellung von [Pr(Pc)$_2$]



Für Praseodymium wurde analog zur Darstellung des Terbiumbisphthalocyaninates verfahren.

Zunächst wurde (0,636g, 2mmol) $Pr(OAc)_3*H_2O$ mit (4,2g, 32mmol) Phthalodinitril in (40ml) Hexanol und (4ml, 27mmol) Diazabicycloundecen zur Reaktion gebracht. Die Zugabe des DBU erfolgte in vier Portionen nach jeweils 15min zu der Suspension. Es wurden 1,907g purpur schillerndes Rohprodukt isoliert. Nach Extraktion mit Chloroform, welche nach vier Tagen abgebrochen wurde, verblieben 366mg eines blauen Feststoffes, die mit Kieselgel aufgenommen und mit Dichlormethan chromatographisch getrennt wurden. Es verblieb 179mg des reinen Komplexes.

5.4.9 Darstellung von [La(Pc)$_2$]



Die Darstellung von Lanthanbisphthalocyaninat erfolgt analog zu der Darstellung von Terbiumbisphthalocyaninat.

Lanthanchlorid (0,743g, 2mmol) wurde mit (2,28g, 15mmol) Phthalodinitril in (40ml) Hexanol und (4ml, 30mmol) Diazabicycloundecen zur Reaktion gebracht. Die Zugabe von DBU erfolgte in vier Portionen nach jeweils 15min zu der Suspension, wobei eine Farbvertiefung erst nach der 2. Zugabe zu beobachten war. Es konnten 1,482g purpur schillerndes Rohprodukt isoliert werden. Nach Extraktion (Dauer 1Tag) mit Chloroform

verblieben 214mg eines blauen Feststoffes, die mit Kieselgel aufgenommen und mit Dichlormethan chromatographisch getrennt wurden.

Umgang mit dem Mehrzonenofen

Aufreinigung der Phthalocyaninkomplexe:

Phthalocyanine und Metallophthalocyanine tendieren dazu, sehr feine Mikrokristalle zu bilden. Dadurch ist es leicht möglich, eine feindisperse Suspension mit einer Lösung zu verwechseln. Oft dauert die Prezipitation des scheinbar gelösten Phthalocyanins außerordentlich lang. Von einer Lösung ist selbst dann nicht auszugehen, wenn nach längerer Zentrifugation keine Sedimentation auftritt. Es wurde beobachtet, dass die scheinbare Löslichkeit in organischen Lösemitteln oft um ein Vielfaches, die tatsächliche Löslichkeit übertrifft.

Freies Phthalocyanin ist selbst in halogenierten, hochsiedenden, organischen, aromatischen Lösemitteln, sogar in der Hitze nur schwer löslich. Im Gegensatz hierzu sind die Sandwich-Komplexe sowie die Phthalocyanine von Alkali- und Erdalkalimetallen, besonders Dilithiumphthalocyanin, in den meisten polaren, organischen Lösemitteln vergleichsweise gut löslich, so dass eine gute Vorreinigung durch Waschen mit geeigneten Solventien erfolgen kann.
Zunächst wird das Rohprodukt mit warmem Wasser von Salzrückständen befreit und neutral gewaschen. Im Anschluss dazu wird mit wenig eiskaltem Aceton nachgewaschen. Aceton bindet einen Großteil der verbliebenen Feuchtigkeit. Darauf folgend wird mit Petrolether und Diethylether nicht abreagiertes Phthalodinitril ausgewaschen. Für eine weitere Aufreinigung kann das Rohprodukt nun mit Hilfe eines Soxhlet-Extraktors erschöpfend mit Dichlormethan, Chloroform oder Methanol bis zur Farblosigkeit der Extraktionslösung extrahiert werden. Dieser Vorgang zieht sich meist über mehrere Tage, nachdem Anfangs noch große Mengen des Phthalocyaninderivates ausgespült werden, nimmt dies jedoch rasch ab. Grund für diese schlechte Extraktionsfähigkeit ist die Hohe

Bereitschaft zum Anhaften des Freien Phthalocyanins mit dem π-System des Metallophthalocyanins durch π-π-Interaktion (π-π-Stacking), so dass immer nur geringe Mengen ausgespült werden. Es ist darauf zu achten, dass der feindisperse Inhalt der Extraktorhülse nicht aufgewirbelt wird. Nach der Extraktion verbleiben über 99% des freien Phthalocyanins als Rückstand in der Extraktionshülse.
Nach Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer kann nach Bedarf weiter aufgearbeitet werden.

Chromatographische Aufreinigung:

Verfügt der Komplex über die notwendige Löslichkeit in einem organischen Lösemittel, so kann unter Umständen eine weitere Auftrennung des Komplexes durch Säulenchromatographische Aufreinigung erfolgen. Nach Cian et al[79] ist es möglich die Lanthanoid-Sandwich Komplexe über Kieselgel mit Hilfe von Dichlormethan aufzureinigen. Kirin *et al.* [80-82] führten die Aufreinigung mit Hilfe von Aluminiumoxid mit Toluol:Methanol durch. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Komplexe nur äußerst langsam eluieren und eine Trennung mehrere Stunden Zeit in Anspruch nimmt. Durch diese Methode ist es möglich die verschiedenen Oxidationszustände der Sandwich-Komplexe, die bei der Synthese Auftreten voneinander zu trennen. Im Rahmen der Arbeit erwies sich die Trennung über Aluminiumoxid zwar als zeitaufwändiger, jedoch effizienter.

Klassische Sublimation

Die Sublimation der Alkali- beziehungsweise Erdalkaliphthalocyanine ist nicht möglich, da sich diese thermisch zersetzen.
Eine einfache Sublimation sollte prinzipiell zu einem befriedigenden Ergebnis führen, da die Sandwich-Komplexe eine signifikant höhere Sublimationstemperatur aufweisen, als das unsubstituierte Phthalocyanin (~380°C) oder das Metallophthalocyanin (~400°C).

Diese Trennung ist jedoch nicht erfolgreich. Die Gründe für eine unvollständige Trennung durch Sublimation sind folgende:
zum einen besteht nach Beck die Möglichkeit[146] das Temperaturprofil der einfachen Sublimation führt dazu, dass sowohl freies Phthalocyanin als auch das aufgereinigte Lanthanoidbisphthalocyanin im selben Bereich niederschlagen, so dass keine erfolgreiche Trennung zu verzeichnen ist.
Des Weiteren tendiert freies Phthalocyanin zu starkem π-π-Stacking, so dass dieses grundsätzlich zusätzlich zu dem Komplex mitgeschleppt wird und es so zu einem überlagern der beiden Sublimationsbereiche kommt.
Diese Problematik kann auf zwei Wege umgangen werden:
Dehnen des Temperaturprofils beispielsweise durch thermische Isolation im Niederschlagsbereich, um so eine größere Niederschlags-Zone zu generieren oder aber Sublimation in einem Mehrzonenofen.

Die Probleme einer klassischen Sublimation können mit Hilfe einer Sublimation im Mehrzonenofen größtenteils beseitigt werden. Das π-π-Stacking kann selbstverständlich nicht vollständig eliminiert werden, so dass im oberen Bereich des Sublimationsrohres noch immer ein Mischbereich von freiem- und Lanthanoidbisphthalocyanin zu finden ist. Jedoch ist es möglich durch geschickte Wahl der zweiten Zonentemperatur den Großteil des Sandwich-Komplexes räumlich getrennt von dem freien Phthalocyanin zu isolieren. In dieser Arbeit wurde eigens zu diesem Zweck ein Zwei-Zonen-Ofen zur Sublimation der Lanthanoidbisphthalocyanin-Derivate aufgebaut. Es ist möglich mit diesem beide Zonen getrennt voneinander kontrolliert zu heizen. Dies wird über einen jeweils eigenen Kontroller mit angeschlossenem Pt-100-Sensor ermöglicht. Dieser Aufbau ermöglicht es, eine Temperatur-Rampe zu programmieren, um noch effizienter zu arbeiten.

Ofenbau

Zunächst wurde im Rahmen der Arbeit ein einfacher Hochtemperaturofen gebaut (Auf die Beschreibung des Baus und des Betriebes wird hier verzichtet, da dies analog zu dem Späteren Zweizonenofen verlief). Es wurde der Versuch unternommen, durch diesen

Phthalocyanin von dem gewünschten Metallophthalocyanin zu trennen, was nicht gelang. Den Grund hierfür stellen die hohen attraktiven Interaktionen zwischen den π-Systemen des Komplexes und des freien Liganden dar. Es wurde grundsätzlich entweder Ligand mit dem Metallophthalocyanin geschleppt, oder Metallophthalocyanin mit dem freien Ligand.

Um den Anforderungen der Aufreinigung zu genügen, wurde im Rahmen der Arbeit ein Zweizonenofen nach dem Muster von Beck[146] gebaut. Die benötigten Temperaturen für die Sublimation verschiedener Metallophthalocyanine stellen hohe Ansprüche an das verwendete Ofenmaterial. Es wurden Komponenten industrieller Hochtemperaturöfen verwendet. Als Material für die Heizwendel wurde Kanthal-Stahl A1 verwendet, der bei Stromduchfluss einen hohen Widerstand aufweist und sich stark aufheizt.

An das verwendete Glasrohr zum Einführen in den Sublimationsofen werden hohe Ansprüche gestellt, es muss zum einen einem starken Temperaturgradienten, bei angelegtem Feinvakuum standhalten können, und darf sich dabei weder deformieren noch implodieren. Vom Material her genügt nur Quarzglas diesen Bedingungen, normales, in Laboratorien verwendetes Weichglas oder Boraxglas genügt diesen Ansprüchen nicht, da es sich bereits ab etwa 400°C thermisch zu deformieren beginnt. Zudem ist Weichglas in der Regel mit Metallischen Kontaminationen versehen, welche mit dem freien Phthaliocyain Metallophthalocyanine bilden können[147], welche als zusätzliche Kontaminationsquelle zu umgehen sind. Quarzglas weist derartige Kontaminationen nicht auf und eignet sich folglich in beiderlei Hinsicht. Das Quarzrohr (1mm Materialstärke, Durchmesser ≤ 35mm, Länge ≥ 500mm) kann bei dem ansässigen Glasbläser bestellt und bearbeitet werden, es ist auf ausreichendes Tempern zu achten, da selbst das Quarzglas sonst Gefahr läuft, unter den hohen Beanspruchungen durch Unterdruck und Temperatur zu bersten. Aus diesem Grund sind auch ein langsames Heizen im Ofen und auch ein langsames Abkühlen zwingend erforderlich, um unnötiges Auftreten von Spannungen im Material zu umgehen. Die Geometrie ergibt sich zwingend durch den Verwendungszweck. Die Rundung am Ende des Rohres ist für Anlegen des Vakuums erforderlich.

Betrieb des Ofens

Beschrieben wird das typische Aufreinigungsverfahren für ein Metallophthalocyanin, jedoch ist es prinzipiell möglich analog jede sublimierbare Substanz aufzureinigen oder zu aktivieren.

Zunächst benötigt der Ofen einen 16A fünfpoligen Anschluss und eine stabile Feuerfeste Unterlage zum Aufstellen. Hierzu dient in der Regel eine Basis aus Bimsstein, welcher auch zur thermischen Isolierung dient. Anschließend sollte die Quarzglasröhre befüllt werden. Hierzu empfiehlt es sich den vorgereinigten Komplex, mit Hilfe eines Wägepapiers vorsichtig auf den Boden des Rohres zu bringen, um Verwirbelungen zu vermeiden. Diese können später den Sublimationsprozess stören. Der Komplex muss absolut trocken sein, da es ansonsten zu dem Verspritzen der Substanz im unteren Ofenteil und so zur Verringerung der Trennungsleistung kommen kann. Nach Entfernen des Wägepapiers ist es zunächst notwenig, durch vorsichtiges Klopfen, eventuell am Innenrand anhaftende Substanz auf den Boden des Rohres zu befördern. Der nächste Schritt, ist das Einbringen des Quarzglasrohres in den Ofen. Dabei sollte auf die korrekte Platzierung der verwendeten Thermofühler geachtet werden, da sonst die Temperaturkontrolle im besten Fall eingeschränkt funktioniert. In der Zwischenzeit sollte der Pumpstand vorbereitet werden. Als nächstes wird vorsichtig Feinvakuum angelegt. Sobald maximales Vakuum der Vorpumpe erreicht worden ist, hierbei ist es besser etwas länger zu warten als kürzer (~30min.), um die Öldiffusionspumpe zu schonen, wird vorsichtig Hochvakuum angelegt, wobei wieder darauf geachtet werden sollte Verwirbelungen zu vermeiden. Erst nach Anlegen des Zielvakuums sollte der Sublimationsofen beheizt werden. Die Öldiffusionspumpe sollte ein leises Knistern von sich geben.

Zunächst wird der obere Bereich des Ofens auf 350-400°C geheizt, so dass sublimierendes, freies Phthalocyanin direkt in dem Oberen Teil des Ofens niedergeht, ohne sich in dem mittleren Bereich niederzuschlagen. Im Anschluss hierzu wird der Untere Teil des Ofens langsam auf Operationstemperatur (idr. 500°C) gebracht. Der Sublimationsprozess ist nach mehreren Tagen abgeschlossen und das Produkt kann mit Hilfe der hierzu angefertigten Langspatel vorsichtig aus dem Quarzrohr entfernt werden.

Betrieb des Öldiffusionspumpstandes

Es ist zunächst darauf zu achten, dass IMMER das Kühlwasser in ausreichender Stärke die Öldiffusionspumpe kühlt. Andernfalls kann es zu technischen Defekten, mit Folge der Zerstörung des Heizelementes aufgrund von Ölmangel und zur Kontamination des gesamten Pumpstandes durch Öldämpfe kommen. Die Kühlfallen für flüssigen Stickstoff sind ebenfalls immer ausreichend gefüllt zu lassen (Nachfüllen: klein alle~4h groß alle~8h)- ab und zu sollte auf Verstopfung der Falle kontrolliert werden.
Das gesamte System sollte durch die Vorpumpe evakuiert werden, bevor mit dem Heizen des Öls begonnen wird. Sobald die Öldiffusionspumpe auf Betriebstemperatur ist, sollte gelegentlich ein leichtes Knistern zu hören sein, welches auf deren Funktion hindeutet. Zum Abstellen des Pumpstandes wird zunächst der Rezipient von der Pumpe getrennt, dann wird die Heizung der Öldiffusionspumpe abgestellt, das Kühlwasser verbleibt bis zum vollständigen Auskühlen an! Sobald die Öldiffusionspumpe abgekühlt ist, kann die Vorpumpe ausgestellt werden.

Da bei dem „großen“ Pumpstand weder ein Baffle, noch ein Shutter zum Schutz der Pumpe und des Aufbaus angebracht ist, ist mit Sorgfalt und Bedacht zu arbeiten. Wird die Pumpe während ihrer Funktion belüftet, kann es zum Entzünden des Öls, durch den Luftsauerstoff kommen – im besten Fall verkohlt nun einfach die gesamte Anlage von innen und kann eventuell geputzt werden. Im schlechtesten Fall kann die Pumpe und eventuell die gesamte Apparatur zerstört werden. Bei dem Betrieb des kleinen Pumpstandes, sind sowohl ein Baffle als auch ein Shutter eingebaut um einen Schaden an der Pumpe zu verhindern, sich darauf zu verlassen ist jedoch fahrlässig.

Checkliste Pumpstand (groß):

Anschalten:

- Ab- und Zufluss gesichert?
- Kühlwasser an?
- Abluft in Abzug?
- Verteiler an?
- Vorpumpe (Drehschieber) an?
- Vakuum konstant (Equilibrierungszeit ~30min)?
- Öldiffusiionspumpe heizen – getrennt vom System Vorvakuum immer an! (~30min)?
- Verteilerhahn aufdrehen (Knistern?!)
- Etwas warten (5min)
- So jetzt passt das

Abschalten:

- Rezipient von Pumpe trennen
- Heizung aus
- Sobald Pumpe kalt – Wasser aus
- Vorpumpe Aus
- Belüften über Vorpumpe

Checkliste Pumpstand (klein):

Anschalten:

- Kühlwasser an?
- Ab- und Zufluss gesichert?
- Verteiler an (Netz)?
- Abluft in Abzug?
- Vorpumpe an (Bypass auf)?
- Vakuum konstant (Equilibrierungszeit ~30min - Kontrolllampe)?
- Bypass zu und Vorpumpe vor Öldiffusionspumpe schließen
- Öldiffusionspumpe heizen – getrennt vom System Vorvakuum immer an! (~30min)
- Hauptventil öffnen
- Etwas warten (5min)

Abschalten:

- Rezipient von Pumpe trennen
- Hauptventil zu
- Heizung aus
- Sobald Pumpe kalt – Wasser aus
- Belüften über Vorpumpe
- Vorpumpe Aus

Checkliste Ofen:

Anschalten:

- Heizrohr stabil auf feuerfester Unterlage befestigt?
- Kontakte alle in sicherer Entfernung von brennbaren Materialien?
- Sind die Stecker fest?
- Sitzen die Thermofühler richtig?
- Glasrohr einspannen und evakuieren
- Stickstoff für Kühlfalle kontrollieren
- Controller anschließen und anschalten
- Obere Zone auf Zieltemperatur heizen
- Langsam untere Zone aufheizen

Abschalten:

- Controller ausschalten
- Apparatur langsam abkühlen lassen sobald Raumtemperatur erreicht ist Vakuum brechen
- Quarzrohr vorsichtig entfernen

Literaturverzeichnis

(1) Sessoli, R.; Gatteschi, D.; Caneschi, A.; Novak, M. A. *Nature* **1993**, *365*, 141.
(2) Jacobi, W. Germany, 1949; Vol. DE833366, p 4.
(3) Moore, G. E. *P Ieee* **1998**, *86*, 82.
(4) M. C. Petty, M. R. B., D. Bloor *An Introduction to Molecular Electronics*; Oxford University Press, 1995.
(5) Lis, T. *Acta Crystallogr B* **1980**, *36*, 2042.
(6) J.Drexler Master Thesis, University of Constance, 2010.
(7) Delfs, C.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Sessoli, R.; Wieghardt, K.; Hanke, D. *Inorg Chem* **1993**, *32*, 3099.
(8) Barra, A. L.; Caneschi, A.; Cornia, A.; de Biani, F. F.; Gatteschi, D.; Sangregorio, C.; Sessoli, R.; Sorace, L. *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 5302.
(9) Cornia, A.; Gregoli, L.; Danieli, C.; Caneschi, A.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Barra, A. L.; Wernsdorfer, W. *Inorg Chim Acta* **2008**, *361*, 3481.
(10) Ferbinteanu, M.; Kajiwara, T.; Choi, K. Y.; Nojiri, H.; Nakamoto, A.; Kojima, N.; Cimpoesu, F.; Fujimura, Y.; Takaishi, S.; Yamashita, M. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 9008.
(11) Saalfrank, R. W.; Scheurer, A.; Bernt, I.; Heinemann, F. W.; Postnikov, A. V.; Schunemann, V.; Trautwein, A. X.; Alam, M. S.; Rupp, H.; Muller, P. *Dalton T* **2006**, 2865.
(12) Cadiou, C.; Murrie, M.; Paulsen, C.; Villar, V.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R. E. P. *Chem Commun* **2001**, 2666.
(13) Bell, A.; Aromi, G.; Teat, S. J.; Wernsdorfer, W.; Winpenny, R. E. P. *Chem Commun* **2005**, 2808.
(14) Ferguson, A.; Parkin, A.; Sanchez-Benitez, J.; Kamenev, K.; Wernsdorfer, W.; Murrie, M. *Chem Commun* **2007**, 3473.
(15) Novitchi, G.; Costes, J. P.; Tuchagues, J. P.; Vendier, L.; Wernsdorfer, W. *New J Chem* **2008**, *32*, 197.
(16) Martinez-Lillo, J.; Armentano, D.; De Munno, G.; Wernsdorfer, W.; Julve, M.; Lloret, F.; Faus, J. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 14218.
(17) Freedman, D. E.; Jenkins, D. M.; Iavarone, A. T.; Long, J. R. *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 2884.
(18) Weinland, R. F.; Fischer, G. *Z Anorg Allg Chem* **1921**, *120*, 161.
(19) Eppley, H. J.; Tsai, H. L.; Devries, N.; Folting, K.; Christou, G.; Hendrickson, D. N. *J Am Chem Soc* **1995**, *117*, 301.
(20) Accorsi, S.; Barra, A. L.; Caneschi, A.; Chastanet, G.; Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Gatteschi, D.; Mortalo, C.; Olivieri, E.; Parenti, F.; Rosa, P.; Sessoli, R.; Sorace, L.; Wernsdorfer, W.; Zobbi, L. *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 4742.
(21) Braun, A.; Tcherniac, J. *Ber Dtsch Chem Ges* **1907**, *40*, 2709.
(22) de Diesbach, H.; von der Weid, E. *Helv Chim Acta* **1927**, *10*, 886.

(23) Linstead, R. P.; Weiss, F. T. *J Chem Soc* **1950**, 2981.
(24) Linstead, R. P.; Weiss, F. T. *J Chem Soc* **1950**, 2975.
(25) Linstead, R. P.; Rowe, G. A. *J Chem Soc* **1940**, 1070.
(26) Linstead, R. P.; Robertson, J. M. *J Chem Soc* **1936**, 1736.
(27) Linstead, R. P.; Noble, E. G.; Wright, J. M. *J Chem Soc* **1937**, 911.
(28) Linstead, R. P.; Noble, E. G. *J Chem Soc* **1937**, 933.
(29) Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem Soc* **1934**, 1031.
(30) Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem Soc* **1934**, 1022.
(31) Linstead, R. P.; Dent, C. E. *Nature* **1935**, *135*, 506.
(32) Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1934**, 1016.
(33) Dent, C. E.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem Soc* **1934**, 1033.
(34) Dent, C. E.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1934**, 1027.
(35) Cook, A. H.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1937**, 929.
(36) Byrne, G. T.; Linstead, R. P.; Lowe, A. R. *J Chem Soc* **1934**, 1017.
(37) Bradbrook, E. F.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1936**, 1744.
(38) Bilton, J. A.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1937**, 922.
(39) Barrett, P. A.; Linstead, R. P.; Tuey, G. A. P. *J Chem Soc* **1939**, 1809.
(40) Barrett, P. A.; Linstead, R. P.; Rundall, F. G.; Tuey, G. A. P. *J Chem Soc* **1940**, 1079.
(41) Barrett, P. A.; Linstead, R. P.; Leavitt, J. J.; Rowe, G. A. *J Chem Soc* **1940**, 1076.
(42) Barrett, P. A.; Frye, D. A.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1938**, 1157.
(43) Barrett, P. A.; Dent, C. E.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1936**, 1719.
(44) Anderson, J. S.; Bradbrook, E. F.; Cook, A. H.; Linstead, R. P. *J Chem Soc* **1938**, 1151.
(45) J. R. Wright, R. O. B. 1959.
(46) Semyannikov, P. P.; Basova, T. V.; Grankin, V. M.; Igumenov, I. K. *J Porphyr Phthalocya* **2000**, *4*, 271.
(47) Semyannikov, P. P.; Basova, T. V.; Trubin, S. V.; Kol'tsov, E. K.; Plyashkevich, V. A.; Igumenov, I. K. *Russ J Phys Chem a+* **2008**, *82*, 159.
(48) Hillman, M.; Kim, C. K.; Shikata, E.; Weiss, A. J. *Radiochim Acta* **1968**, *9*, 212.
(49) G. Grossmann, P. M., H. Grosse-Ruyken, S. Knöfel *Isotopenpraxis* **1968**, *4*, 23.
(50) Darwent, J. R.; Douglas, P.; Harriman, A.; Porter, G.; Richoux, M. C. *Coordin Chem Rev* **1982**, *44*, 83.
(51) Ercolani, C.; Gardini, M.; Monacelli, F.; Pennesi, G.; Rossi, G. *Inorg Chem* **1983**, *22*, 2584.
(52) Ercolani, C.; Rossi, G.; Monacelli, F.; Verzino, M. *Inorg Chim a-Article* **1983**, *73*, 95.
(53) Behret, H.; Sandstede, G.; Scherer, G. G. *Ber Bunsen Phys Chem* **1980**, *84*, 1031.
(54) Huang, J. L.; Chen, N. S.; Huang, J. D.; Liu, E. S.; Xue, J. P.; Yang, S. L.; Huang, Z. Q.; Sun, J. C. *Sci China Ser B* **2001**, *44*, 113.
(55) Zhang, X. F.; Wang, Y.; Niu, L. H. *J Photoch Photobio A* **2010**, *209*, 232.

(56) Anderson, C.; Hrabovsky, S.; McKinley, Y.; Tubesing, K.; Tang, H. P.; Dunbar, R.; Mukhtar, H.; Elmets, C. A. *Photochemistry and photobiology* **1997**, *65*, 895.
(57) Baron, E. D.; Malbasa, C. L.; Santo-Domingo, D.; Fu, P.; Miller, J. D.; Hanneman, K. K.; Hsia, A. H.; Oleinick, N. L.; Colussi, V. C.; Cooper, K. D. *Lasers in surgery and medicine* **2010**, *42*, 728.
(58) Kinsella, T. J.; Baron, E. D.; Colussi, V. C.; Cooper, K. D.; Hoppel, C. L.; I ngalls, S. T.; Kenney, M. E.; Li, X.; Oleinick, N. L.; Stevens, S. R.; Remick, S. C. *Frontiers in oncology* **2011**, *1*, 14.
(59) Lam, M.; Hsia, A. H.; Liu, Y.; Guo, M.; Swick, A. R.; Berlin, J. C.; McCormick, T. S.; Kenney, M. E.; Oleinick, N. L.; Cooper, K. D.; Baron, E. D. *Clinical and experimental dermatology* **2011**, *36*, 645.
(60) Lau, J. T.; Lo, P. C.; Fong, W. P.; Ng, D. K. *J Med Chem* **2012**.
(61) Nombona, N.; Maduray, K.; Antunes, E.; Karsten, A.; Nyokong, T. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* **2012**, *107*, 35.
(62) Zhao, J. F.; Wang, J.; Chen, J. Y.; Chidawanykia, W.; Nyokong, T.; Ishii, K.; Kobayashi, N. *Anti-cancer agents in medicinal chemistry* **2012**.
(63) Visona, A.; Angelini, A.; Gobbo, S.; Bonanome, A.; Thiene, G.; Pagnan, A.; Tonello, D.; Bonandini, E.; Jori, G. *Journal of photochemistry and photobiology. B, Biology* **2000**, *57*, 94.
(64) Vogel, M. doctorate Thesis, FU Berlin, 2005.
(65) Verma, A. L.; Saxena, S.; Saini, G. S. S.; Gaur, V.; Jain, V. K. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 8144.
(66) Shu, J. H.; Wikle, H. C.; Chin, B. A. *Sensor Actuat B-Chem* **2010**, *148*, 498.
(67) Chauke, V.; Matemadombo, F.; Nyokong, T. *J Hazard Mater* **2010**, *178*, 180.
(68) Mashazi, P.; Togo, C.; Limson, J.; Nyokong, T. *J Porphyr Phthalocya* **2010**, *14*, 252.
(69) Brunet, J.; Garcia, V. P.; Pauly, A.; Varenne, C.; Lauron, B. *Sensor Actuat B-Chem* **2008**, *134*, 632.
(70) Ye, J. S.; Wen, Y.; Zhang, W. D.; Cui, H. F.; Xu, G. Q.; Sheu, F. S. *Electroanal* **2005**, *17*, 89.
(71) Mafatle, T.; Nyokong, T. *Anal Chim Acta* **1997**, *354*, 307.
(72) Imanaka, N.; Hirota, Y.; Adachi, G. Y. *J Electrochem Soc* **1995**, *142*, 1950.
(73) McKeown, N. B. *Phthalocyanine Materials* Cambridge University Press: Cambridge, 1998.
(74) Meltzer, Y. L. *Phthalocyanine Technology* Noyes Data, Zug , London, 1970.
(75) C. C. Leznoff, D. W., M. J. Stillmann, T. Nyokong, G. Ferraudi, A. W. Snow, W. R. Barger, I.rosenthal , E. Ben-Hur *Phthalocyanines Properties and Applications*; VCH: New York, Weinheim, Cambridge, 1989; Vol. 1.
(76) Tomoda, H.; Saito, S.; Ogawa, S.; Shiraishi, S. *Chem Lett* **1980**, 1277.
(77) Tomoda, H.; Saito, S.; Shiraishi, S. *Chem Lett* **1983**, 313.

(78) Tomoda, H.; Yoshioka, K.; Orita, S.; Saito, S.; Shiraishi, S. *Heterocycles* **1983**, *20*, 117.
(79) De Cian, A.; Moussavi, M.; Fischer, J.; Weiss, R. *Inorg Chem* **1985**, *24*, 3162.
(80) P. N. Moskalev, I. S. K. *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1970**, *15*, 7.
(81) I. S. Kirin, P. N. M., Yu A. Makashev *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1967**, *12*, 369.
(82) I. S. Kirin, P. N. M., Yu A. Makashev *Russian Journal of Inorganic Chemistry* **1965**, *10*, 1065.
(83) Jiang, J. Z.; Liu, W.; Poon, K. W.; Du, D. M.; Arnold, D. P.; Ng, D. K. P. *Eur J Inorg Chem* **2000**, 205.
(84) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 8694.
(85) Yilmaz, I.; Nakanishi, T.; Gurek, A.; Kadish, K. M. *J Porphyr Phthalocya* **2003**, *7*, 227.
(86) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Ishikawa, T.; Koshihara, S.; Kaizu, Y. *J Phys Chem B* **2004**, *108*, 11265.
(87) Lu, F. L.; Sun, X.; Li, R. J.; Liang, D. B.; Zhu, P. H.; Choi, C. F.; Ng, D. K. P.; Fukuda, T.; Kobayashi, N.; Bai, M.; Ma, C. Q.; Jiang, J. Z. *New J Chem* **2004**, *28*, 1116.
(88) Bian, Y. Z.; Li, L.; Wang, D. Q.; Choi, C. F.; Cheng, D. Y. Y.; Zhu, P. H.; Li, R. J.; Dou, J. M.; Wang, R. M.; Pan, N.; Ng, D. K. P.; Kobayashi, N.; Jiang, J. Z. *Eur J Inorg Chem* **2005**, 2612.
(89) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 3650.
(90) Ishikawa, N.; Sugita, M.; Wernsdorfer, W. *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 2931.
(91) Vitali, L.; Fabris, S.; Conte, A. M.; Brink, S.; Ruben, M.; Baroni, S.; Kern, K. *Nano Lett* **2008**, *8*, 3364.
(92) Gonidec, M.; Davies, E. S.; McMaster, J.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *J Am Chem Soc* **2010**, *132*, 1756.
(93) Gonidec, M.; Biagi, R.; Corradini, V.; Moro, F.; De Renzi, V.; del Pennino, U.; Summa, D.; Muccioli, L.; Zannoni, C.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 6603.
(94) Biagi, R.; Fernandez-Rodriguez, J.; Gonidec, M.; Mirone, A.; Corradini, V.; Moro, F.; De Renzi, V.; del Pennino, U.; Cezar, J. C.; Amabilino, D. B.; Veciana, J. *Phys Rev B* **2010**, *82*.
(95) Trojan, K. L.; Kendall, J. L.; Kepler, K. D.; Hatfield, W. E. *Inorg Chim Acta* **1992**, *198*, 795.
(96) Koike, N.; Uekusa, H.; Ohashi, Y.; Harnoode, C.; Kitamura, F.; Ohsaka, T.; Tokuda, K. *Inorg Chem* **1996**, *35*, 5798.
(97) Burgert, M. Doctoral, University of Constance, 2009.
(98) Lim, A. M.; Do, Y.; Kim, J. *Eur J Inorg Chem* **2006**, 711.
(99) Voss, S. Doctorate Thesis, University of Constance, 2009.
(100) Tamborsk.C; Soloski, E. J. *J Org Chem* **1966**, *31*, 746.

(101) Tamborsk.C; Soloski, E. J. *J Org Chem* **1966**, *31*, 743.
(102) Mannini, M.; Bonacchi, D.; Zobbi, L.; Piras, F. M.; Speets, E. A.; Caneschi, A.; Cornia, A.; Magnani, A.; Ravoo, B. J.; Reinhoudt, D. N.; Sessoli, R.; Gatteschi, D. *Nano Lett* **2005**, *5*, 1435.
(103) Zobbi, L.; Mannini, M.; Pacchioni, M.; Chastanet, G.; Bonacchi, D.; Zanardi, C.; Biagi, R.; Del Pennino, U.; Gatteschi, D.; Cornia, A.; Sessoli, R. *Chem Commun* **2005**, 1640.
(104) del Pennino, U.; De Renzi, V.; Biagi, R.; Corradini, V.; Zobbi, L.; Cornia, A.; Gatteschi, D.; Bondino, F.; Magnano, E.; Zangrando, M.; Zacchigna, M.; Lichtenstein, A.; Boukhvalov, D. W. *Surf Sci* **2006**, *600*, 4185.
(105) Phark, S.; Khim, Z. G.; Kim, B. J.; Suh, B. J.; Yoon, S.; Kim, J.; Lim, J. M.; Do, Y. *Jpn J Appl Phys 1* **2004**, *43*, 8273.
(106) Saywell, A.; Britton, A. J.; Taleb, N.; Gimenez-Lopez, M. D.; Champness, N. R.; Beton, P. H.; O'Shea, J. N. *Nanotechnology* **2011**, *22*.
(107) Mayor, L. C.; Ben Taylor, J.; Magnano, G.; Rienzo, A.; Satterley, C. J.; O'Shea, J. N.; Schnadt, J. *J Chem Phys* **2008**, *129*.
(108) Iribarne, J. V.; Thomson, B. A. *J Chem Phys* **1976**, *64*, 2287.
(109) Dole, M.; Mack, L. L.; Hines, R. L. *J Chem Phys* **1968**, *49*, 2240.
(110) Ambrus, S. C. Diploma Thesis, TU Kaiserslautern, 2008.
(111) Voss, S.; Fonin, M.; Rudiger, U.; Burgert, M.; Groth, U. *Appl Phys Lett* **2007**, *90*.
(112) Kahle, S.; Deng, Z. T.; Malinowski, N.; Tonnoir, C.; Forment-Aliaga, A.; Thontasen, N.; Rinke, G.; Le, D.; Turkowski, V.; Rahman, T. S.; Rauschenbach, S.; Ternes, M.; Kern, K. *Nano Lett* **2012**, *12*, 518.
(113) Saywell, A.; Magnano, G.; Satterley, C. J.; Perdigao, L. M. A.; Britton, A. J.; Taleb, N.; Gimenez-Lopez, M. D.; Champness, N. R.; O'Shea, J. N.; Beton, P. H. *Nat Commun* **2010**, *1*.
(114) Schlegel, C.; van Slageren, J.; Manoli, M.; Brechin, E. K.; Dressel, M. *Polyhedron* **2009**, *28*, 1834.
(115) Wu, C. S.; Schugar, H. J.; Rossman, G. R.; Hammond, G. S.; Gray, H. B. *Inorg Chem* **1972**, *11*, 990.
(116) Emmert, B.; Seebode, W. *Ber Dtsch Chem Ges* **1938**, *71*, 242.
(117) Ws. Wawzonek, A. M., C. H. Issidorides *Organic Syntheses* **1958 (1963)**, *Coll. V4*, 681.
(118) Padias, A. B.; Hall, H. K. *Macromolecules* **1982**, *15*, 217.
(119) Viguier, R.; Serratrice, G.; Dupraz, A.; Dupuy, C. *Eur J Inorg Chem* **2001**, 1789.
(120) Hellmann, K. W.; Friedrich, S.; Gade, L. H.; Li, W. S.; Mcpartlin, M. *Chem Ber* **1995**, *128*, 29.
(121) M. G. Dupont, R. D., A. Duplessis-Kergomard *Bulletin de la Societe Chimique de France Bull Soc Chim Fr* **1949**, 314.
(122) Muth, A.; Asam, A.; Huttner, G.; Barth, A.; Zsolnai, L. *Chem Ber* **1994**, *127*, 305.
(123) S. P. Singh, S. E., A. Lukanov *Advanced Materials Letters* **2010**, *1*, 148.
(124) Ranta, J.; Kumpulainen, T.; Lemmetyinen, H.; Efimov, A. *J Org Chem* **2010**, *75*, 5178.

(125) Kyatskaya, S.; Galan-Mascaros, J. R.; Bogani, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Wernsdorfer, W.; Ruben, M. *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 15143.
(126) Gaspard, S.; Maillard, P. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1083.
(127) Greenberg, S.; Lever, A. B. P.; Leznoff, C. C. *Can J Chem* **1988**, *66*, 1059.
(128) Oliver, S. W.; Smith, T. D. *J Chem Soc Perk T 2* **1987**, 1579.
(129) Tolbin, A. Y.; Pushkarev, V. E.; Tomilova, L. G.; Zefirov, N. S. *J Porphyr Phthalocya* **2008**, *12*, 1187.
(130) Ashton, P. R.; Girreser, U.; Giuffrida, D.; Kohnke, F. H.; Mathias, J. P.; Raymo, F. M.; Slawin, A. M. Z.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 5422.
(131) Gould, K. J.; Hacker, N. P.; Mcomie, J. F. W.; Perry, D. H. *J Chem Soc Perk T 1* **1980**, 1834.
(132) Wöhrle, D.; Eskes, M.; Shigehara, K.; Yamada, A. *Synthesis-Stuttgart* **1993**, 194.
(133) Metz, J.; Schneider, O.; Hanack, M. *Inorg Chem* **1984**, *23*, 1065.
(134) Ercolani, C. *J Porphyr Phthalocya* **2000**, *4*, 340.
(135) Robertson, J. M. *J Chem Soc* **1935**, 615.
(136) Robertson, J. M. *J Chem Soc* **1936**, 1195.
(137) Souto, J.; Aroca, R.; Desaja, J. A. *J Phys Chem-Us* **1994**, *98*, 8998.
(138) Rodriguezmendez, M. L.; Khoussed, Y.; Souto, J.; Sarabia, J.; Aroca, R.; Desaja, J. A. *Sensor Actuat B-Chem* **1994**, *18*, 89.
(139) Rodriguezmendez, M. L.; Souto, J.; Desaja, J. A.; Aroca, R. *J Mater Chem* **1995**, *5*, 639.
(140) Souto, J.; Rodriguez, M. L.; Desaja, J. A.; Aroca, R. *Int J Electron* **1994**, *76*, 763.
(141) W. L. F. Armarego, D. D. P. *Purifications Of Laboratory Chemicals*; 4 ed., 1996.
(142) Sigma-Aldrich **2001**.
(143) Burgert, M.; Voss, S.; Herr, S.; Fonin, M.; Groth, U.; Ruediger, U. *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 14362.
(144) R. A. Findeis, L. H. G. *Dalton T* **2003**, 249.
(145) Dermer, O. C.; Solomon, P. W. *J Am Chem Soc* **1954**, *76*, 1697.
(146) Beck, O. F. Doctorate, 1985.
(147) Thompson, J. A.; Murata, K.; Miller, D. C.; Stanton, J. L.; Broderick, W. E.; Hoffman, B. M.; Ibers, J. A. *Inorg Chem* **1993**, *32*, 3546.

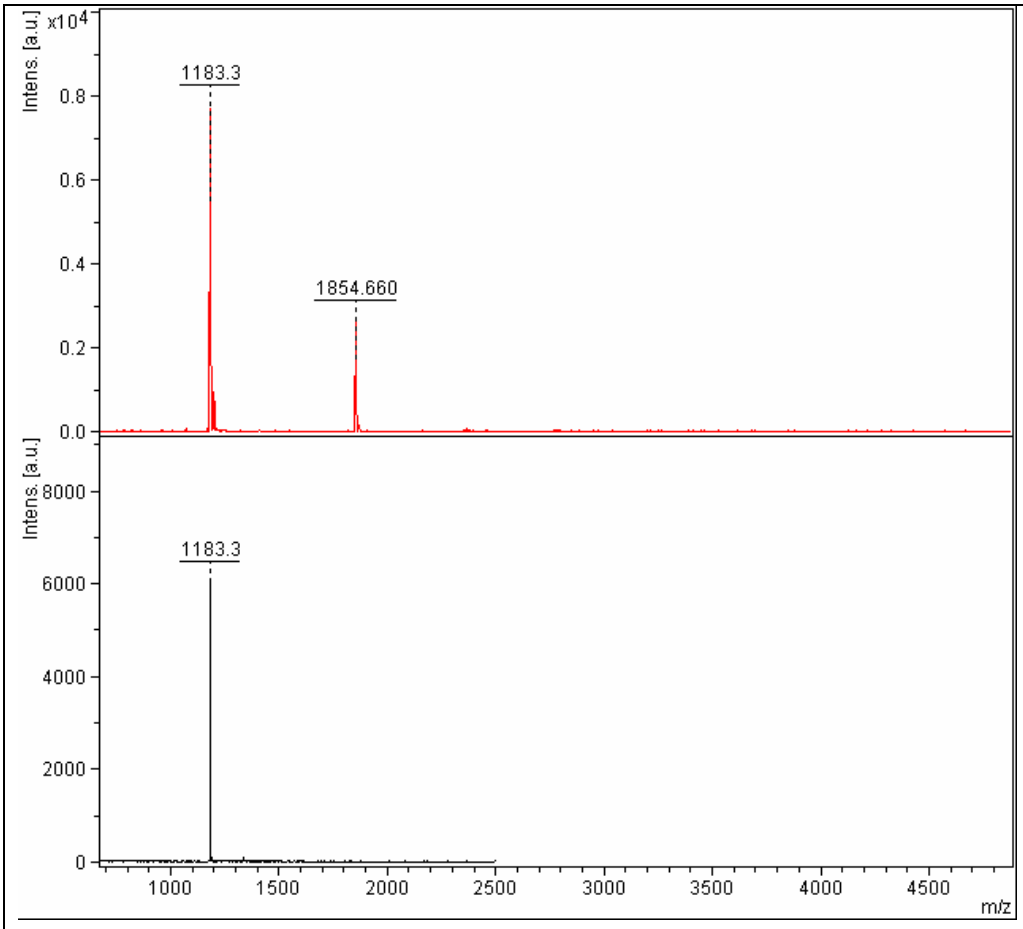
Abbildungsverzeichnis:

Abbildung 1: Darstellung der Moore Gesetze nach Petty[4]. **2**
Abbildung 2: Mn_{12}Acetat und Fe_4Methanolat mit Spinzuständen. **4**
Abbildung 3: Energiediagram für ein Spin 5 Spinsystem [6]. **5**
Abbildung 4: Manganacetat, zur Übersicht wurden die Acetatliganden entfernt, sowie Seitenansicht mit Acetatliganden. **8**
Abbildung 5: Fe_4Methanolat in äquatorialer Ansicht. **11**
Abbildung 6: Fe_4Methanolat in Draufsicht, Liganden vereinfacht. **11**
Abbildung 7: Äquatorialer Ligand (Dipivaloylmethan Dpm). **11**
Abbildung 8: $[Fe_2(OMe)_2(dbm)_4]^+$. **11**
Abbildung 9: Porphyrin. **13**
Abbildung 10: Phthalocyanin. **13**
Abbildung 11: Dilithiumphthalocyanin. **14**
Abbildung 12: Metallophthalocyanin. **14**
Abbildung 13: Sandwichkomplex. **14**
Abbildung 14: Hysteresekurve von $Mangan_{12}$Acetat in Parafinöl. **18**
Abbildung 15: Darstellung von 4-*M*ercapto-2,3,5,6-*t*etra*f*luor*b*enzoesäure (4-MTFB) (4a). **21**
Abbildung 16: Darstellung von 4`-*M*ercapto-2,2',3,3',5,5'6,6'-*o*ktafluoro*b*iphenyl-4-*c*arbonsäure (4-MOBCA) (5a). **22**
Abbildung 17: PTFE Probenhalter dieser Arbeit. **24**
Abbildung 18: bisheriger Probenhalter. **24**
Abbildung 19: Nasschemische Präparation von Mangan12Acetat. **25**
Abbildung 20: Tieftemperatur STM von $Mangan_{12}$Acetat auf Gold U = 3V, I = 10pA, T = 12K (Inset: 3.4K). **27**
Abbildung 21: $Mangan_{12}$Acetat, ESI-Spektrum. **29**
Abbildung 21a: Ionisierungsmodelle für ESI aus Ambrus **30**
Abbildung 22: Durch ESD deponiertes $Mangan_{12}$Acetat auf Gold (111). **31**
Abbildung 23: Charakteristische Strom/Spannungskurven von $Mangan_{12}$Acetat. **32**
Abbildung 24: Komplex vor und nach Spektroskopie, sowie Höhenprofil. **32**
Abbildung 25: a-Cyano-4-hydroxy-zimtsäure (CHCA). **34**
Abbildung 26: trans-2-[3-(4-tertButylphenyl)-2-methyl-2propyliden]malononitril (DCTB). **34**
Abbildung 27: ESI-Spektrum von $Mangan_{12}$Acetat in Acetonitril sowie Simulation $[M+Na]^+$. **35**
Abbildung 28: Anionen (-) Kationen (+) Vergrößerung. **36**
Abbildung 29: Tripodaler Ligand Pentaerythritol (axial). **45**
Abbildung 30: Diketon (äquatorial) dipivaloylmethan (Hdpm). **45**
Abbildung 31: Synthesestrategien für Darstellung des tripodalen Liganden. **46**
Abbildung 32: Gängige Darstellungsmethoden für Phthalocyanin. **53**
Abbildung 33: Postulierte Bildung aus Dinitrilen. **54**
Abbildung 34: Heizblock 4x50ml (90x150x150mm). **57**
Abbildung 35: Heizblock 3x100ml (90x150x150mm). **57**
Abbildung 36: Aufbau Synthesebatterie. **58**

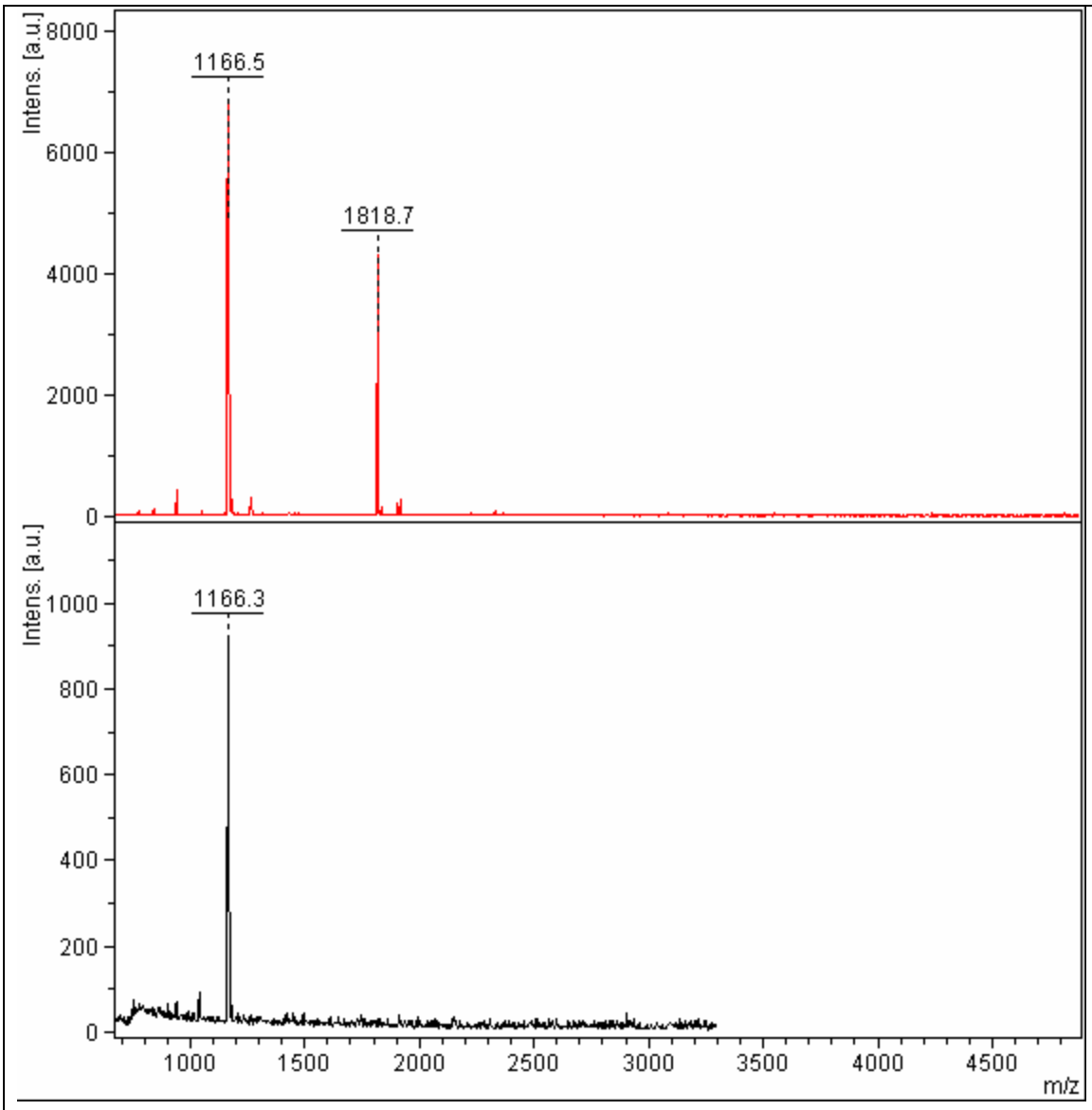
Abbildung 37: Reaktionsdauer /Ausbeute in Abhängigkeit der Temperatur. **59**
Abbildung 38: Ausbeute in Abhängigkeit der verwendeten Basenanteile. **63**
Abbildung 39: Vergleich [Co(Pc)] von ABCR und aus dieser Darstellung. **76**
Abbildung 40: Schema: thermischer Zerfall der Sandwichkomplexe. **78**
Abbildung 41: Zerfall der Sandwichkomplexe MALDI, exemplarisch an $[Tb(Pc)_2]$. **78**
Abbildung 42: Zerfall der Sandwichkomplexe durch Sublimation. **79**
Abbildung 43: MALDI-Spektrum von $[Tb(Pc)_2]^+$ sowie Simulation $[Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2]^+$. **86**
Abbildung 44: MALDI-Spektrum von nicht chromatographisch gereinigtem $[Tb(Pc)_2]^+$ sowie Simulation $[Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2]^+$ und $[Tb(C_{32}H_{16}N_8)_2]+H^+$. **87**
Abbildung 45: aus Vitali *et al.*[91] – Aufbringung der Bis(phthalocyaninato)Tb(III) auf Kupfer durch die Stempeltechnik **90**
Abbildung 46: Deposition von Cophthalocyanin auf Gold (100x100 nm^2, 600 pA, -0.6 V, 4.2K). **91**
Abbildung 47: Cobaltphthalocyanin 3x3 nm2, 200 pA, 4.2 K, 80 mV, 613.4 Hz. **92**

Appendix:

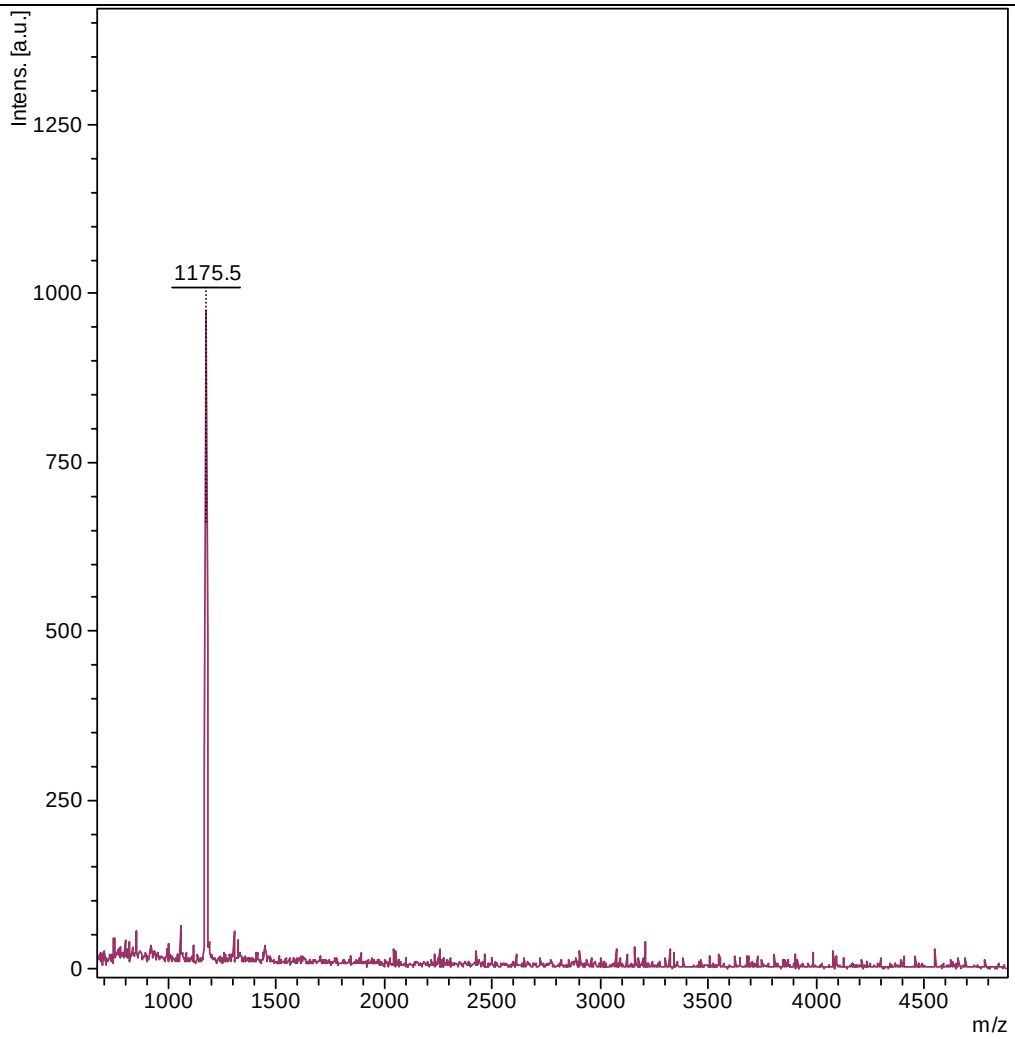
Massenspektren:



Thermischer Zerfall: $[Tb(PC_2)]$ (1183.2 amu) zu $[Tb_2(PC_3)]$ (1855.3 amu)



Thermischer Zerfall: $[Pr(PC_2)]$ (1165.9 amu) zu $[Pr_2(PC_3)]$ (1819.3 amu)



[Sm(PC_2)] (1175.4 amu)