

# Tetranukleare Übergangsmetallkomplexe

Gezielte Synthese  
und magnetische Austauschwechselwirkung

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Chemie  
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von  
Carsten Krebs

Bochum 1997

**Inhalt**

1.	<b>Einleitung</b>	1
2.	<b>Tetranukleare Verbindungen: Synthese und Charakterisierung</b>	3
2.1.	Gezielte Synthese von linearen vierkernigen Verbindungen	3
2.2.	Koordinationschemie des Liganden H <sub>3</sub> dfmp	5
2.3.	Röntgenstrukturanalysen	9
2.4.	Elektrochemische Untersuchungen	16
2.5.	Massenspektrometrische Untersuchungen	22
2.6.	UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen	23
3.	<b>Magnetismus</b>	27
3.1.	Allgemeine Grundlagen	27
3.2.	Bestimmung der energetischen Abfolge der Gesamtspinzustände	31
3.3.	Bestimmung der Feinstruktur der Gesamtspinzustände	37
3.4.	Programmbeschreibungen	47
4.	<b>{Ni<sup>II</sup><sub>2</sub>dfmp<sub>2</sub>}-verbrückte Verbindungen: Magnetismus und Elektronenstruktur</b>	60
4.1.	[L' <sub>2</sub> Fe <sup>III</sup> <sub>2</sub> {Ni <sup>II</sup> <sub>2</sub> dfmp <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> }(μ-ac) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	61
4.2.	[L' <sub>2</sub> Mn <sup>III</sup> <sub>2</sub> {Ni <sup>II</sup> <sub>2</sub> dfmp <sub>2</sub> (MeOH) <sub>2</sub> }(μ-ac) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	70
4.3.	Diskussion	75
5.	<b>Die Verbindung [L'Fe<sup>III</sup>{Fe<sup>III</sup>Ni<sup>II</sup>dfmp<sub>3</sub>}Fe<sup>III</sup>L']<sup>2+</sup>: Magnetismus und Elektronenstruktur</b>	81
6.	<b>{Fe<sup>II/III</sup><sub>2</sub>dfmp<sub>3</sub>}-verbrückte Verbindungen: Magnetismus und Elektronenstruktur</b>	89
6.1.	Grundlagen des Doppelaustauschs	89
6.2.	[PhB{Fe <sup>II/III</sup> <sub>2</sub> dfmp <sub>3</sub> }BPh] Analyse der physikalischen Messungen	94
6.3.	[PhB{Fe <sup>II/III</sup> <sub>2</sub> dfmp <sub>3</sub> }BPh] Diskussion	110
6.4.	[L'Fe <sup>III</sup> {Fe <sup>II/III</sup> <sub>2</sub> dfmp <sub>3</sub> }Fe <sup>III</sup> L'] <sup>2+</sup> Analyse der physikalischen Messungen	118

---

6.5.	$[L'Fe^{III}\{Fe^{II/III}_2dfmp_3\}Fe^{III}L']^{2+}$ Diskussion	129
7.	<b>Zusammenfassung</b>	135
8.	<b>Apparativer Teil</b>	139
9.	<b>Experimenteller Teil</b>	142
10.	<b>Protokolle der Magnetisierungsmessungen</b>	151
11.	<b>Kristallographische Daten</b>	157
12.	<b>Anhang</b>	160
12.1.	Matrix eines $S = 9/2$ Spinsystems	160
12.2.	Übersicht über Rechenzeiten mit JULIUS-F	161
13.	<b>Literaturverzeichnis</b>	162