

Kurzzusammenfassung

Für die Synthese neuartiger, eisenhaltiger Vorstufenverbindungen wurde eine Reihe zweizähliger Heteroarylalkenole (L = DMOTFP, DMTTFP, BzOTFP, BzITFP, BzTTFP, 2PyTFP, 2PyTFA) verwendet, wodurch Komplexe der allgemeinen Formeln $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{OBU}^t)]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_3]$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_4]$ erhalten wurden. Die Verbindungen wurden durch Einkristallröntgendiffraktometrie sowie magnetische Messungen strukturell charakterisiert. Sowohl homoleptische Eisen(II)- als auch heteroleptische Eisen(III)-Derivate zeigten neben ihrer Flüchtigkeit saubere Zersetzungsmechanismen, die mittels TG/DTA aufgeklärt wurden. Jedoch konnte lediglich durch Nutzung der Alkoxo-Verbindungen Eisenoxid mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) dargestellt werden.

Zusätzlich wurde eine neue Gruppe an vierzähligen *Schiff*-Base-artigen Liganden der Form $[\text{R}(\text{CO})(\text{CH})_2(\text{NH})\text{CH}_2]_2$ mit unterschiedlichen Fluoranteilen (R = CF_2H , CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CH_3) synthetisiert. Das Verhalten der Liganden in Lösung wurde durch NMR-spektroskopische Messungen untersucht, während die Festkörperstrukturen mittels Einkristallröntgendiffraktometrie aufgeklärt wurden. Salzeliminierungsreaktionen mit Eisen(III)-chlorid lieferten fünffach koordinierte Monochloro-Derivate der Form $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Cl})]$, welche durch Reaktion mit KOBU^t in chloridfreie Komplexe der Form $[\text{Fe}(\text{L})(\text{OBU}^t)]$ überführt wurden. Die dadurch erhaltenen Verbindungen zeigten eine gute Flüchtigkeit in Abhängigkeit ihres Fluorgehalts. Sowohl die Monochloro- als auch die Alkoxo-Derivate wurden mittels Einkristallstrukturanalyse sowie magnetischen Messungen charakterisiert. Durch die unzureichende Zersetzung in der Gasphase, die wahrscheinlich auf den starken Chelat-Effekt des vierzähligen Liganden zurückzuführen ist, wurden die Verbindungen zur mikrowellengestützten Solvothermalsynthese von Eisenoxid- und Eisenfluorid-Nanopartikeln eingesetzt. Die Abhängigkeit der Morphologie und der Phasenzusammensetzung von den Parametern Reaktionszeit, Prozesstemperatur und Fluorgehalt in der Ligandensphäre wurde systematisch untersucht.

Des Weiteren wurde, gemäß des Prinzips der Absättigung des Zentralatoms sowie einer geringen Molmasse, der dreizählige Enaminonligand *N*-(4,4,4-Trifluorobut-1-en-3-on)-methoxyethylamin (tfb-mea) entwickelt. Dieser wurde zur Synthese zweiwertiger Komplexe, welche die Metalle Eisen, Mangan, Cobalt und Nickel enthalten, in Salzeliminierungsreaktionen unter Nutzung der entsprechenden Metallchloride eingesetzt. Geeignete Kristalle der homoleptischen Mangan- und Nickel-Derivate ($[\text{M}(\text{L})_2]$) wurden aus der Gasphase gezüchtet, während die entsprechenden Eisen- und Cobaltverbindungen stabile Addukte ($[\text{M}(\text{L})_2(\text{Py})_2]$) mit Pyridin bildeten. Die jeweiligen Molekülstrukturen wurden mittels Einkristallröntgendiffraktometrie aufgeklärt. Durch ihre hohe Flüchtigkeit sowie die sauberen Zersetzungen, die durch TG/DTA nachgewiesen wurden, dienten diese Verbindungen als Vorstufen in CVD-Experimenten, die zu den phasenreinen Materialien Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 und NiO führten, welche durch Röntgendiffraktometrie und Röntgen-photoelektronenspektroskopie charakterisiert wurden.

Abstract

The synthesis of novel iron containing precursor compounds was achieved by application of numerous heteroarylalkenols (L = DMOTFP, DMTTFP, BzOTFP, BzITFP, BzTTFP, 2PyTFP, 2PyTFA) as bidentate ligands, which produced stable iron(II) and iron(III) complexes of general formulae $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{L})_2]$, $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{L})_2(\text{O}^t\text{Bu})]$, $[\text{Fe}(\text{L})_3]$ and $[\text{Fe}_2(\mu\text{-O})(\text{L})_4]$. The new compounds were structurally characterized *via* single crystal X-ray diffraction and magnetic measurements. Both homoleptic iron(II) and heteroleptic iron(III) compounds showed significant volatility together with clean decomposition mechanisms that were verified *via* TG/DTA experiments. However, when used in chemical vapor deposition (CVD) only the alkoxo derivatives yielded iron oxide materials.

In addition a new set of tetradentate *Schiff* base-like ligands of the type of $[\text{R}(\text{CO})(\text{CH})_2(\text{NH})\text{CH}_2]_2$ with different amounts of fluorine (R = CF_2H , CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , CH_3) was synthesized. Their behavior in solution was examined by NMR spectroscopy, additional structural data was obtained by single crystal X-ray diffraction studies. Salt metathesis reactions with iron(III) chloride delivered five-fold coordinated monochloro derivatives $[\text{Fe}(\text{L})(\text{Cl})]$, that were converted to the halide-free complexes $[\text{Fe}(\text{L})(\text{O}^t\text{Bu})]$ by reacting with KO^tBu . The so obtained compounds showed good volatility depending highly on their fluorine contents. Both monochloro and alkoxo derivatives were fully characterized by single crystal X-ray diffraction and magnetic measurements. Since there was no sufficient decomposition observable in the gas phase, probably due to the chelate effect of the tetradentate ligand, the *tert*-butoxo derivatives were also used in microwave-assisted solvothermal synthesis of iron oxide and iron fluoride nanoparticles. The dependence of morphology and phase composition on synthesis temperature, reaction time and fluorine amount in the ligand sphere was systematically studied.

New tridentate enaminone ligand, *N*-(4,4,4-trifluorobut-1-en-3-one)-methoxyethyl amine (tfb-mea), was developed based on the principle of effective saturation and low molecular weight. It was used for the synthesis of divalent metal complexes containing iron, manganese, cobalt and nickel *via* salt metathesis reactions using corresponding chlorides as starting materials. Suitable crystals of homoleptic Mn and Ni derivatives $[\text{M}(\text{L})_2]$ were obtained from the gas phase, while Fe and Co compounds formed stable adducts $[\text{M}(\text{L})_2(\text{Py})_2]$ with pyridine. Both homoleptic and adduct complexes were characterized by single crystal X-ray diffraction. Due to their good volatility and clean deposition steps, as shown by TG/DTA, the compounds served as precursors in CVD experiments leading to phase pure Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 and NiO films, which were characterized *via* X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy.