

Diethanolaminliganden in der Synthese von *3d* und *3d/4f* molekularen Magneten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem. Frederik Klöwer

aus Wiesbaden

Dekan: Prof. Dr. S. Bräse

Referent: Prof. Dr. A. K. Powell

Korreferent: Prof. Dr. P. Roesky

Tag der mündlichen Prüfung: 22.04.2009

Anmerkung

In den Abbildungen sind die jeweiligen Atome nach folgender Farblegende dargestellt:

Rot: Sauerstoffatome, *Blau*: Stickstoffatome, *Schwarz*: Kohlenstoffatome, *Türkis*: Cobalt^{III} Ionen, *Rosa*: Cobalt^{II} Ionen. Wasserstoffatome wurden in den meisten Komplexen der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Sind Wasserstoffatome in der Kernstruktur vorhanden, so sind diese in der Abbildung *grau*. Symmetrieäquivalente Atome sind durch Hochkommata gekennzeichnet. Als Längeneinheit wird das Angström bevorzugt ($1\text{\AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$).

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2006 bis April 2008 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) unter Anleitung von Frau Prof. Dr. A. K. Powell angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeine Einleitung.....	1
1.2	Aufgabenstellung.....	3
1.3	Überblick über die verschiedenen magnetischen Eigenschaften	4
1.4	Grundlagen des Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus	7
1.5	Single Molecule Magnets.....	10
1.5.1	Allgemeine Übersicht über SMMs.....	10
1.5.2	Beispiele für SMMs	14
1.5.2.1	Homometallische SMMs.....	14
1.5.2.2	Heterometallische SMMs	19
1.5.3	Führt ein hoher Spingrundzustand zu SMM Verbindungen?.....	20
1.5.4	Zielgerichtete Darstellung von SMMs?	22
1.6	Wahl der verwendeten organischen Liganden.....	23
2	[Fe^{III}₄Ln₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] Serie	28
2.1	[Fe ^{III} ₄ Gd ₂ (μ ₃ -OH) ₂ (mdea) ₄ (piv) ₆ (N ₃) ₂] · (C ₆ H ₅ OH).....	28
2.2	Isomorphe/Isostrukturelle Verbindungen zu Fe ₄ Gd ₂	32
2.3	Magnetische Messungen an 1 - 5	35
2.4	Mößbauer Spektren von Fe ₄ Dy ₂	43
2.5	Vergleich mit isostrukturellen Fe ₄ Ln ₂ Serien.....	47
3	Co^{III}_xLn_x Verbindungen.....	51
3.1	Co ^{III} ₂ Ln ₂ Reihe	51
3.2	Co ^{III} ₃ Ln ₃ Reihe	57
3.3	Co ^{III} ₄ Ln ₄ Reihe	66
3.4	Höher-nukleare Co ^{III} _x Ln _x bzw. Co ^{II} _x Ln _x Verbindungen?.....	81

4	Homonukleare Cobaltverbindungen	82
4.1	Kernstrukturanaloge Co^{II}_5 Verbindungen	82
4.2	Lösungsmiteleinfluss bei der Co^{II}_5 Clustersynthese	100
4.3	Substitution des apikalen Liganden im Co^{II}_5 System.....	106
5	Zusammenfassung	110
6	Experimenteller Teil.....	114
6.1	Allgemeine Arbeitstechnik.....	114
6.2	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der beschriebenen Verbindungen	114
6.2.1	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (1)	114
6.2.2 - 6.2.5	$[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Tb}_2](2) - [\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Er}_2]$ (5).....	115
6.2.6	$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bdea})_2(\text{piv})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 1 \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ (6).....	115
6.2.7	$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-N}_3)_{1,38}(\mu_3\text{-OH})_{0,62}(\text{bdea})_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_2]$ (7)	116
6.2.8	$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{mdea})_2(\text{piv})_6(\text{Hpiv})_2]$ (8)	116
6.2.9	$[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (9).....	117
6.2.10	$[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3]\text{Br}_{0,9}(\text{NO}_3)_{1,1} \cdot 2\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (10).....	117
6.2.11 -6.2.12	$[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_9(\mu\text{-NO}_3)_3]$ (11) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_{10}(\mu\text{-NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (12).....	117
6.2.13	$[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{tbdea})_4(\text{piv})_8(\mu\text{-NO}_3)_4] \cdot \text{pivH} \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (13).....	118
6.2.14	$[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Pr}_4(\mu_3\text{-N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_8(\mu\text{-NO}_3)_4]$ (14)	118
6.2.15	$[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})(\text{MeCN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (15)	119
6.2.16	$[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (16).....	119
6.2.17	$[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (17)	120
6.2.18	$[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (18).....	120
6.2.19	$[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ (19)	120
6.2.20	$[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ (20).....	121
6.2.21	$[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)_6(\text{piv})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (21).....	121
6.2.22	$[\{\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ (22)	121

7	Charakterisierungsmethoden.....	122
7.1	Röntgeneinkristallographie	122
7.2	Pulverdiffraktometrie	124
7.3	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)	124
7.4	Elementaranalyse.....	124
7.5	SQUID – Magnetometer	124
7.6	Mößbauerspektroskopie	125
8	Kristallstrukturdaten.....	126
9	Literaturverzeichnis	136
10	Anhang	143
I.	Verzeichnis der nummerierten Verbindungen	143
II.	Abkürzungsverzeichnis.....	144
III.	Abbildungsverzeichnis	145
IV.	Tabellenverzeichnis.....	148
V. - VI.	Publikationsliste und Tagungsbeiträge	149
	Danksagung.....	150
	Lebenslauf	152

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einleitung

Die Geschichte des Magnetismus geht in der europäischen Kultur bis ins 6. Jahrhundert vor Christus zurück. Erste Beschreibungen der Anziehungskräfte des *Magnetsteins* werden *Thales von Milet* (624 - 546 v. Chr.) zugeschrieben. Über die eigentliche Herkunft des Begriffes *Magnet* für einen Eisen anziehenden Stein gibt es jedoch widersprüchliche Angaben, er ist aber seit ca. 400 v. Chr. in Griechenland bekannt^[1]. Schriftlich dokumentiert wurden technische Anwendungen magnetischer Materialien allerdings erstmalig im 12. Jahrhundert. In *Alexander Neckhams* Werk "De Utensibilis"^[1] wird der Kompass als Gegenstand der Schiffsausrüstung beschrieben. Systematische Untersuchungen der magnetischen Phänomene begannen jedoch erst mit den Experimenten von *William Gilbert*, die er in seiner 1600 erschienenen Publikation "De Magnete" veröffentlichte^[2]. Er ging ausführlich auf den Magnetismus der Erde ein, die er als Magneten mit zwei Polen beschrieb. In der Folgezeit wurden verstärkt systematische Analysen durchgeführt, allerdings konnten künstliche Magnete ohne die Verwendung von Magnetsteinen erstmals 1750 von *John Canton* hergestellt werden^[3].

Hans Christians Oersted entdeckte 1820 den entscheidenden Zusammenhang zwischen Magnetismus und Elektrizität, indem er die senkrechte Auslenkung einer Kompassnadel zu einem elektrisch durchflossenen Draht beobachtete^[4]. Diese Erkenntnisse werden als die Geburtsstunde des Elektromagnetismus angesehen und lösten eine neue, intensive Forschungsperiode aus. *Ampère* erkannte schon 1821, dass elektrische Ströme eine magnetische Kraft aufeinander ausüben^[1]. Den wesentlichen Meilenstein markierten jedoch die Arbeiten von *Faraday*^[1]. 1831 beschrieb er die elektromagnetische Induktion, wodurch schon bald technische Geräte zur Stromgewinnung wie Generatoren oder Transformatoren hergestellt werden konnten, die auf dem Induktionsprinzip beruhen. Ebenso entdeckte er 1838 die Analogie von induzierter Elektrizität in Isolatoren und induziertem Magnetismus in magnetischen Materialien. Eine vollständige Theorie des Elektromagnetismus veröffentlichte *Maxwell* 1864^[5]. Die von Maxwell vorausgesagte Existenz elektromagnetischer Wellen wies *Hertz* im Jahre 1888 nach^[1].

Diese Entdeckungen führten in den folgenden Jahren zur Erfindung und Entwicklung vieler weiterer Maschinen und Geräte, die auf elektromagnetischen Grundlagen beruhen und bis heute unser tägliches Leben bereichern und erleichtern. So wurden unter anderem die Grundlagen für die Entwicklung der Computertechnik und der darin verwendeten

Speichermedien schon Ende des 19. Jahrhunderts gelegt. 1888 veröffentlichte *Oberlin Smith* die Idee der magnetischen Informationsspeicherung in "The Electrical World" und *Poulsen* konstruierte 1898 das erste technisch ausgereifte Tonbandgerät^[1]. Es dauerte jedoch bis 1935 bis die *Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft* (AEG) mit dem "Magnetophon" das erste Tonbandgerät auf den Markt brachte, was den Durchbruch der magnetischen Speichermaterialien in alltäglichen Geräten darstellte und diese für die Allgemeinheit verfügbar machte.

Die Entwicklung magnetischer Informationsspeicher für die Computertechnik begann in den 1930ern mit *Tauscheks* Magnettrommelspeicher, der in verschiedenen Rechenmaschinen zum Einsatz kam^[6]. Die Trommelspeicher wurden in der Folgezeit durch kleinere, leistungsstärkere Speicher ersetzt, wodurch seit Mitte der 1970er Jahre erstmals Personal Computer auf den Markt kamen. Die Optimierung der Speichereinheiten ermöglichte die Herstellung immer kleinerer Rechner. Heutige Beispiele für Speichermedien sind die EC-Karte, Diskette oder Computerfestplatte. Da in der heutigen Zeit immer größere Speicherkapazitäten benötigt werden, die konventionellen Speichermaterialien jedoch bald an ihre Grenzen stoßen^[7], liegt ein Augenmerk der heutigen Forschung auf der Darstellung neuartiger Speichermaterialien.

Als solche werden seit ihrer Entdeckung zu Beginn der 1990er Jahre die so genannten Einzelmolekülmagnete (Single Molecule Magnets, SMM) gehandelt^[8], wodurch sich ein großes Forschungsinteresse auf ihre Herstellung, Charakterisierung sowie die Verbesserung ihrer magnetischen Eigenschaften richtet.

Hieraus ergibt sich die in Abschnitt 1.2. dargelegte Aufgabenstellung.

1.2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese neuer paramagnetischer Cluster sowie die Untersuchung dieser Verbindungen hinsichtlich möglichen SMM Verhaltens. Zur Darstellung der Cluster sollten Eisen-, Cobalt- und Lanthanoidsalze verwendet werden, um homometallische $3d$ bzw. heterometallische $3d/4f$ -Aggregate (Übergangsmetall- bzw. Übergangsmetall/Lanthanoid-cluster) darzustellen.

Die Auswahl der zuvor genannten Metallsalze beruhte auf folgenden Überlegungen: Eisenverbindungen wurden eingesetzt, um die Möglichkeit von Mößbauermessungen an den Produkten zu gewährleisten. Dadurch können weitere Erkenntnisse bezüglich der Produktzusammensetzung und/oder dem magnetischen Verhalten der Verbindung gewonnen werden. Bei Eisenionen handelt es sich außerdem um relativ isotrope Ionen, was einen wesentlichen Einfluss auf die resultierenden magnetischen Eigenschaften der Verbindungen haben kann.

Im Gegensatz dazu sind Cobaltionen stark anisotrope Ionen, bei denen es sich in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe um diamagnetische oder paramagnetische Ionen handelt (im oktaedrischen Ligandenfeld). Die gezielte Synthese von diamagnetischen Co^{III} Ionen sollte in Reaktionen mit gleichzeitigem Einsatz von Lanthanoidsalzen durchgeführt werden, um die Co^{III} Ionen als "anorganische Ligandenhülle" um die Lanthanoidionen anzuordnen. Dadurch sollten die einzelnen, heterometallischen Co/Ln Cluster voneinander separiert und die Wechselwirkungen einzelner Cluster miteinander verhindert werden.

Als Liganden sollten verschiedene *N*-Alkyldiethanolaminderivate (*N*-tert-Butyldiethanolamin, *N*-n-Butyldiethanolamin und *N*-Methyldiethanolamin) eingesetzt und die Auswirkungen der unterschiedlichen sterischen Ansprüche der Liganden auf die resultierenden Struktur motive untersucht werden.

Eine weitere Aufgabe stellte die Modifizierung der erhaltenen Cluster dar. Durch systematische Substitution der Metallatome und/oder Liganden sollten die magnetischen Eigenschaften der Cluster optimiert und der Beitrag der einzelnen Komponenten zum gesamt magnetischen Verhalten analysiert werden.

1.3 Überblick über die verschiedenen magnetischen Eigenschaften

Magnetische Substanzen sind in unserem Leben in vielen verschiedenen Geräten und Anwendungen allgegenwärtig und daher von praktischem Interesse. Aus diesem Grund soll in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick über die verschiedenen möglichen magnetischen Eigenschaften, die Stoffe besitzen können, gegeben werden. Zur intensiveren Studie sei der Leser auf folgende Werke verwiesen: *O. Kahn*^[9], *R. L. Carlin*^[10] und *J. B. Goodenough*^[11].

Eine erste Unterteilung von Substanzen kann in die Kategorien diamagnetisch und paramagnetisch stattfinden. Substanzen werden als diamagnetisch bezeichnet, wenn sie ausschließlich gepaarte Elektronen besitzen und aufgrund dessen von einem äußeren Magnetfeld abgestoßen werden. Paramagnetische Substanzen besitzen ungepaarte Elektronen, welche aufgrund ihrer Spin- und Bahnbewegungen ein permanentes magnetisches Moment, das in Richtung des äußeren Magnetfeldes gerichtet ist, verursachen. Aus diesem Grund werden paramagnetische Substanzen in ein äußeres Magnetfeld hineingezogen. Zur Beschreibung des Verhaltens eines Stoffes im magnetischen Feld verwendet man die magnetische Suszeptibilität χ ("Aufnahmefähigkeit für Kraftlinien"). Diese drückt die zusätzliche Magnetisierung der Probe M im Verhältnis zum angelegten äußeren Magnetfeld H aus:

$$\chi = \frac{M}{V} \quad (1)$$

Meistens wird jedoch die Molsuszeptibilität χ_{mol} verwendet:

$$\chi_{\text{mol}} \cdot \frac{m}{M_{\text{mol}}} = \chi \cdot V \quad (2)$$

Da paramagnetische Stoffe von einem äußeren Magnetfeld angezogen werden, ist M_v für sie positiv und somit die Suszeptibilität $\chi > 0$. Dementsprechend ist die Suszeptibilität für diamagnetische Stoffe $\chi < 0$.

Alle Substanzen besitzen gepaarte Elektronen und damit einen diamagnetischen Anteil. Aufgrund dessen muss bei der Auswertung der Messergebnisse von paramagnetischen Substanzen eine diamagnetische Korrektur für diese durchgeführt werden, um den diamagnetischen Anteil zu berücksichtigen.

Ein Material, das paramagnetische Fragmente enthält, wird von einem magnetischen Feld angezogen, wobei diese Anziehung nur bei einem angelegten äußeren Feld beobachtbar ist. Ohne dieses Feld weisen die Elektronenmomente durch die thermische Bewegung statistisch keine Vorzugsrichtung auf und die Einzelmomente kompensieren sich. Die Probe

weist dann kein magnetisches Moment mehr auf. Ist ein äußeres Feld vorhanden, so treten die ausrichtende Wirkung des Feldes und die auf die statistische Gleichverteilung hinwirkende thermische Bewegung in Konkurrenz zueinander^[12]. Hieraus resultiert für paramagnetische Substanzen ein stark temperaturabhängiger Verlauf, der erstmals von *Pierre Curie* beschrieben und in dem nach ihm benannten Gesetz ausgedrückt wurde:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T} \quad \text{mit } C = \frac{N_A \mu^2}{3k_B} \quad (3)$$

Dabei ist C die Curie Konstante, N_A die Avogadro-Zahl, μ das magnetische Moment eines Teilchens und k_B die Boltzmann-Konstante. Dieses Gesetz ist allerdings nur für Stoffe gültig, deren paramagnetische Zentren durch diamagnetische Atome voneinander getrennt sind^[12], wie z.B. für freie Atome und Ionen.

Quantenmechanisch konnte dieser Zusammenhang von *van Vleck* hergeleitet werden^[9]:

$$\chi = \frac{\sum_n \left(\frac{E_n^{(1)2}}{kT - 2 E_n^{(2)}} \right) \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{E_n^{(0)}}{kT}\right)} \quad (4)$$

Hierbei stellen $E_n^{(1)}$ und $E_n^{(2)}$ die Zeeman-Koeffizienten erster bzw. zweiter Ordnung dar, $E_n^{(0)}$ entsprechen den Energieeigenwerten der jeweiligen Niveaus.

Bei Molekülen oder Kristallen muss zusätzlich die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten im Kristall berücksichtigt werden. Daraus ergibt sich als Erweiterung des Curie-Gesetzes das Curie-Weiss-Gesetz:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{C}{T - \Theta} \quad \text{mit } C = \frac{N_A \mu^2}{3k_B} \quad (5)$$

Θ ist hierbei die Weiss Konstante. Sie berücksichtigt die parallelen ($\Theta > 0$) sowie die antiparallelen ($\Theta < 0$) Wechselwirkungen zwischen den Spins benachbarter Atome^[13].

Sowohl das Curie- als auch das Curie-Weiss-Gesetz sind nur bei nicht zu tiefen Temperaturen und nicht zu großen Magnetfeldern gültig, da ansonsten Sättigungsmagnetismus auftritt^[13]. In diesem sind alle magnetischen Momente maximal in Feldrichtung ausgerichtet.

Von besonderer Bedeutung für die magnetische Analyse ist der in der Curie Konstante enthaltene Landé Faktor g , der das Verhältnis des magnetischen Moments μ eines Teilchens zu dessen Gesamtdrehimpuls beschreibt.

$$C = \frac{N_A \mu^2}{3k_B} = \frac{\mu_0 N_A g^2 J(J+1) \mu_B^2}{3k_B} \quad (6)$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (7)$$

mit S = Summe der Elektronenspins, L = Summe der Bahndrehimpulsquantenzahlen

Für isotrope Systeme bzw. für Systeme ohne Spin-Bahn-Kopplung beläuft sich sein Wert auf ≈ 2 . Abweichungen hiervon können z.B. in Systemen mit magnetischer Anisotropie beobachtet werden, worunter man das Auftreten einer magnetischen Vorzugsrichtung versteht. Neben der Spin-Bahn-Kopplung können auch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zum Auftreten von magnetischer Anisotropie führen. In solchen Fällen muss ein effektiver Spin-Hamiltonoperator berücksichtigt werden, wobei g nun ein verallgemeinerter g Tensor ist.

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{B} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} \quad (8)$$

Experimentell kann das Vorhandensein von magnetischer Anisotropie durch die Auftragung der reduzierten Magnetisierung (M gegen H/T) nachgewiesen werden. In isotropen Systemen beträgt $g \approx 2$ und die Isothermen überlagern sich, während in anisotropen Systemen g z.B. durch Spin-Bahn-Kopplungen stark von diesem Wert abweicht und keine Überlagerung der Isothermen stattfindet. Zusätzlich muss je nach betrachtetem System noch das Kramer Theorem berücksichtigt werden, welches besagt, dass das Anlegen eines externen Feldes bei einem System mit ungeradzahligem Elektronenzahl zur einer mindestens zweifachen Zustandsentartung führt.

1.4 Grundlagen des Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus

In paramagnetischen Stoffen resultieren bei niedrigen Temperaturen magnetische Ordnungszustände. Diese entstehen durch das Wechselwirken der magnetischen Zentren untereinander bzw. durch das kooperative Verhalten vieler Elementarzellen in einem Kristall. Je nach relativer Anordnung der Spins zueinander kann man drei verschiedene Formen unterscheiden:

- Ferromagnetismus
- Antiferromagnetismus
- Ferrimagnetismus

Ferromagnetische Stoffe zeichnen sich dadurch aus, dass die magnetischen Momente parallel zueinander angeordnet sind. In antiferromagnetischen Stoffen sind diese antiparallel angeordnet, wohingegen sich in ferrimagnetischen Stoffen die Größen der antiparallelen Momente nicht kompensieren.

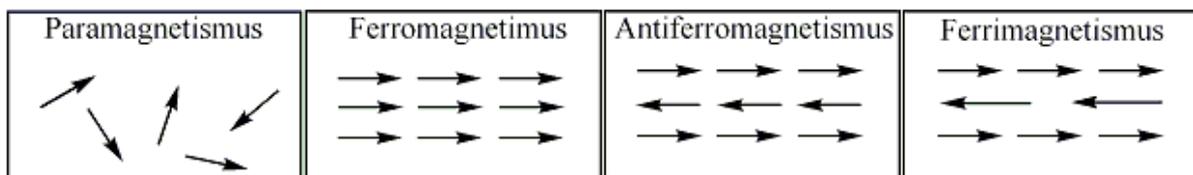


Abbildung 1.1: Graphische Darstellung der verschiedenen Spinanordnungen.

Ferromagnetische Ordnung: In ferromagnetischen Substanzen sind einzelne Domänen (Weiss'sche Domänen) vorhanden. Eine Domäne besteht aus einer großen Anzahl von Atomen, in der alle Spins parallel zueinander angeordnet sind. Durch diese parallele Anordnung der Spins besitzt eine Domäne ein magnetisches Moment. Die magnetischen Momente der einzelnen Domänen sind jedoch bei Abwesenheit eines externen Feldes nicht parallel, sondern unterschiedlich im Kristall orientiert, was zu einer Schwächung oder Auslöschung der magnetischen Momente im Kristall führt. Wird die Substanz in ein externes Feld eingebracht, so ordnen sich alle Domänen parallel zum angelegten Feld aus und es entsteht ein magnetisches Moment. Die Magnetisierung bleibt nach ihrer Einstellung und unter bestimmten Temperaturbedingungen erhalten. Dies ist durch die feste Kopplung der Spins untereinander möglich. Auch der Ferromagnetismus ist temperaturabhängig, da die thermische Bewegung bei höheren Temperaturen die parallele Anordnung zerstört. Das

magnetische Moment verringert sich daher mit ansteigender Temperatur und bei der Curie Temperatur (T_C) findet ein Übergang in den ungeordneten, paramagnetischen Zustand statt.

Antiferromagnetismus: Antiferromagnetische Kopplung ist erst unter einer kritischen Temperatur, der Néel-Temperatur (T_N), möglich. Die Probe besitzt im Grundzustand ein niedriges magnetisches Moment von $S = 0$ und die für die antiferromagnetische Kopplung notwendige Spin-Kopplung findet über die Liganden durch den als Superaustausch bezeichneten Mechanismus statt.

Ferrimagnetismus: Die Spins der Atome sind antiparallel zueinander ausgerichtet. Sie kompensieren sich jedoch nicht über den gesamten Kristall, woraus ein magnetisches Gesamtmoment resultiert.

Ferri- oder ferromagnetische Substanzen können ein spontanes magnetisches Moment besitzen und werden aufgrund ihres Hystereseverhaltens vielseitig eingesetzt^[13]. Anhand der Form der Hystereseschleife unterscheidet man zwei verschiedene Typen der Ferromagneten: Harte Ferromagnete besitzen eine breite Schleife und finden Verwendung als Permanentmagneten. Weiche Ferromagneten werden aufgrund ihrer schmalen Schleife und der damit verbundenen Möglichkeit der schnellen Reaktion auf ein geändertes Magnetfeld als Transformatoren bei schnell oszillierenden Feldern eingesetzt^[14]. Anwendungsbeispiele für magnetische Verbindungen im Alltag sind unter anderem CrO_2 und Ferrite, wobei CrO_2 z.B. in Audio- und Videokassetten als ferromagnetischer Informationsspeicher bzw. die Ferrite aufgrund ihrer hohen Permeabilität, ihres kleinen Koerzitivfeldes und insbesondere aufgrund ihres hohen elektrischen Widerstandes für Hochfrequenz- und Mikrowellenanwendungen genutzt werden (z.B. Ringkerne für Hochfrequenz-Transformatoren).

Im Allgemeinen werden die magnetischen Kopplungen zwischen zwei oder mehreren Metallatomen durch den Austauschwechselwirkungsparameter J (auch Kopplungskonstante genannt) beschrieben. In Abhängigkeit von der Kopplungsart und der Definition der Spin-Hamilton-Gleichung ergibt sich ein positiver oder negativer J Wert. Da die Kopplungskonstante J die Energiedifferenz zwischen diesen zwei Spinzuständen darstellt,

$$J = E_{\text{antiferromagnetisch}} - E_{\text{ferromagnetisch}} \quad (9)$$

ergibt sich für ferromagnetische Wechselwirkungen eine Kopplung mit positivem J , negative Werte entsprechen antiferromagnetischen Wechselwirkungen.

B. Bleaney und *K. D. Bowers* leiteten aus der *van Vleck* Gleichung die nach ihnen benannte Gleichung her^[15]:

$$\chi_{\text{mol}} = \frac{2Ng^2\beta^2}{kT[3 + \exp\left(\frac{J}{kT}\right)]} \quad (10)$$

Die im Kristall existierenden magnetischen Kopplungen können nun in dem aus Gleichung 10 abgeleiteten $\chi_{\text{mol}}T$ gegen T Diagramm unterschieden werden (Abbildung 1.2): In Anwesenheit einer ferromagnetischen Kopplung nimmt das χT Produkt bei sinkender Temperatur zu, wohingegen es bei antiferromagnetischer Kopplung abnimmt.

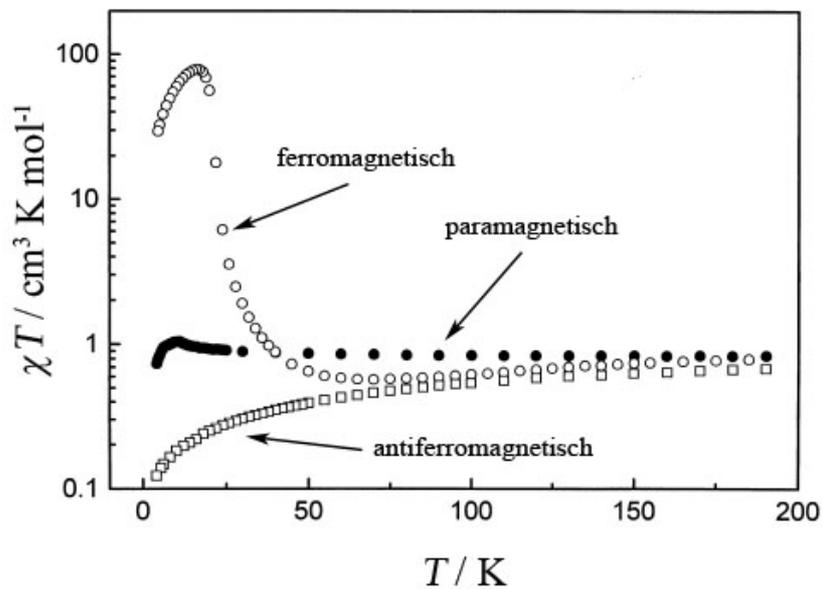


Abbildung 1.2: $\chi_{\text{mol}}T$ gegen T Diagramm, aus [16].

1.5 Single Molecule Magnets

1.5.1 Allgemeine Übersicht über SMMs

Als Single Molecule Magnets (SMMs) bezeichnet man Verbindungen, in denen sich jedes einzelne Molekül als Magnet verhält. Es konnte gezeigt werden, dass die magnetischen Eigenschaften nicht aufgrund von Wechselwirkungen größerer Bereiche entstehen, sondern dass alleine der einzelne Cluster dafür verantwortlich ist. Diese molekularen Magnete bestehen aus austauschgekoppelten Aggregaten von einem^[17] bis zu 84^[18] paramagnetischen Ionen, welche meistens aus der ersten Periode der Übergangsmetalle stammen. Die Verknüpfung der einzelnen Ionen untereinander findet durch verbrückende Liganden wie z.B. O^{2-} , OH , Cl oder $RCOO^-$ oder einer Kombination zweier oder mehrerer Gruppen statt. Diese Verbrückungen führen zu einem Superaustausch zwischen den Metallionen und sind damit für die magnetischen Eigenschaften essentiell. Die verbrückenden Ionen können Teil eines organischen Liganden sein oder z.B. dem Hydratwasser der eingesetzten Metallsalze bzw. der Lösungsmittel entstammen. Organische Liganden sorgen gleichzeitig noch für einen zusätzlichen sterischen Anspruch, der die Cluster voneinander separiert und somit eine Bulkbildung verhindert.

Betrachtet man die Partikelgröße, so befinden sich SMMs im Grenzbereich zwischen der mikroskopischen und makroskopischen Ebene. Dieser Bereich stellt ebenso die Grenze zwischen klassischer Physik und Quantenmechanik dar. Hieraus ergeben sich nun für die SMMs neue physikalische Aspekte wie z.B. die Hysterese auf molekularer Ebene. Somit könnten SMMs als Speichermedium der Zukunft dienen^[8,19], da ihr Einsatz als Datenspeicher zu einer deutlich erhöhten Speicherkapazität führen würde. Dies rührt daher, dass ein jedes Molekül befähigt ist, als ein einzelner Magnet und somit als Datenspeicher zu fungieren. Aufgrund dessen besäße man die Möglichkeit der Produktion von sehr kleinen, im Nanobereich befindlichen Bauteilen.

SMMs zeigen ihr charakteristisches Verhalten jedoch erst nach der Magnetisierung durch ein externes Magnetfeld und dem Entfernen desselbigen. Anfänglich sind alle magnetischen Momente im Molekül statistisch verteilt und kompensieren sich bei Raumtemperatur (Abbildung 1.3a), das Molekül ist nicht magnetisch. Wird nun ein magnetisches Feld angelegt, so orientieren sich die magnetischen Momente aus energetischen Gründen entlang dieses Feldes. Erreicht die Magnetisierung ihre Sättigung, so ist ausschließlich der am tiefsten liegende Zustand besetzt (Abbildung 1.3b). Besonderes Kennzeichen der SMMs ist nun, dass die Moleküle aufgrund einer vorhandenen

Energiebarriere ΔE auch nach dem Entfernen des externen Feldes weiterhin magnetisiert bleiben. Aufgrund dieser ist es dem Molekül nicht möglich, wieder rasch eine thermische Gleichgewichtseinstellung über alle möglichen quantisierten Orientierungen des molekularen magnetischen Moments nach dem Entfernen des magnetischen Feldes einzunehmen. Die Energiebarriere verhindert somit die schnelle Relaxation der Magnetisierung und ist proportional zu $S^2|D|$ (ganzzahliger Spin) oder zu $(S^2 - 1/4)|D|$ (halbzahliger Spin), wobei S die Grundspinmultiplizität und D der negative Nullfeldaufspaltungsparameter sind^[20]. Da D negativ ist, liegen die Zustände mit $M_s = \pm 1/2$ am tiefsten. Die in SMMs langsam stattfindende thermische Relaxation, hauptsächlich aufgrund von Spin-Phonon-Wechselwirkungen^[21], führt schlussendlich wieder zu einer Gleichverteilung und der Aufhebung der Magnetisierung (Abbildung 1.3c). Der Relaxationsansatz an sich kann durch einen Arrheniusansatz beschrieben werden^[18c, 22]. Eine Berechnung der Relaxationszeit mittels diesem zeigt, dass die Relaxation bei tiefen Temperaturen mit verminderter Geschwindigkeit abläuft und z.B. bei einem präexponentiellen Faktor von $\tau = 2,1 \cdot 10^7$ s und einer Temperatur von 2 K in der Größenordnung von einigen Monaten liegt^[23].

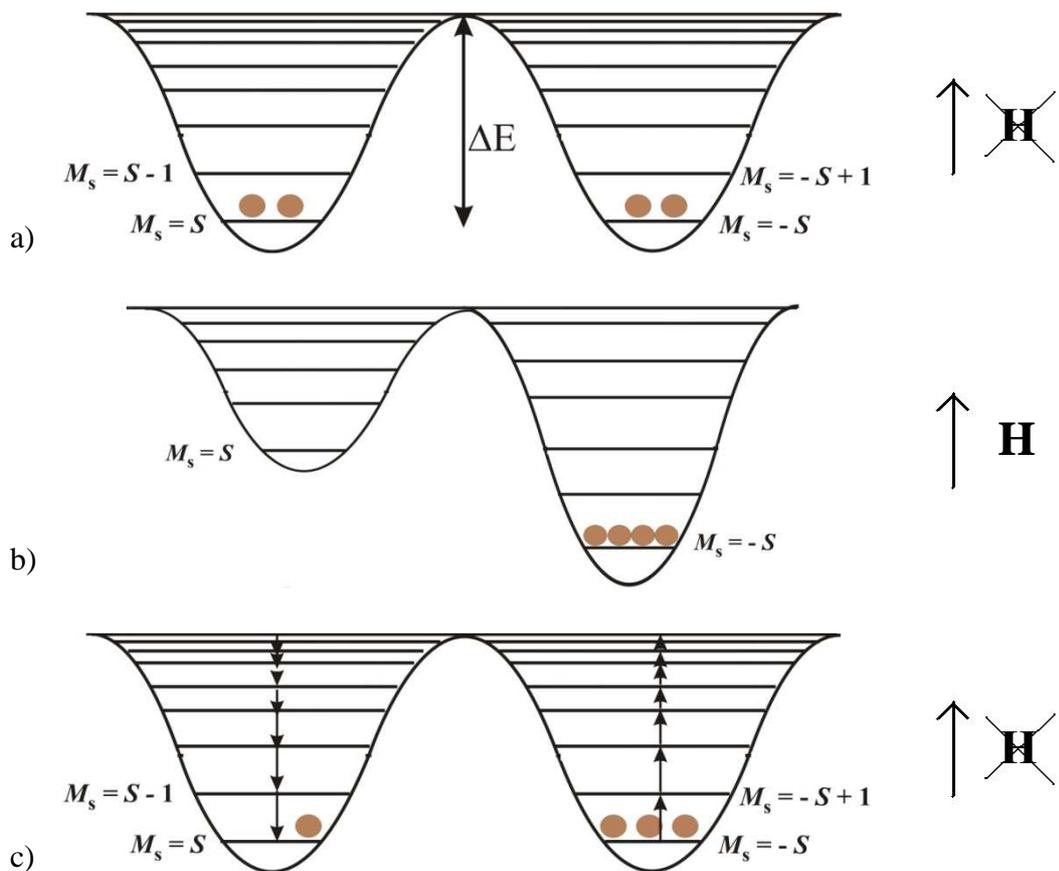


Abbildung 1.3: Energieniveaus für ein Spinsystem S . Gleichmäßige Besetzung im Nullfeld (a), das Anlegen eines Magnetfeldes führt zur Besetzung der energetisch günstigeren Zustände (b), Stufenweise Relaxation nach Ausschalten des Feldes (c).

Durch die Entdeckung der SMMs gelang es unter anderem auch, das lange vorhergesagte Phänomen des Quantentunnelns der Magnetisierung (QTM) bei tiefen Temperaturen^[24] und die dynamischen Prozesse der Relaxation der magnetischen Komponenten^[25] zu beobachten und zu beschreiben (Abbildung 1.4). Insgesamt kann sich die magnetische Relaxation somit aus bis zu drei verschiedenen Prozessen (thermische Relaxation, thermisch unterstütztes Quantentunneln bzw. Quantentunneln im Grundzustand) zusammensetzen. Da Quantentunnelprozesse zu einer "Abkürzung" des Relaxationsweges und somit zu einer schnelleren Relaxation bzw. einer kürzeren Magnetisierungsdauer der Substanz nach Entfernen des äußeren Feldes führen, ist ein genaues Verständnis dieser Prozesse von größter Wichtigkeit, falls man SMM Verbindungen als Datenspeicher einsetzen möchte.



Abbildung 1.4: Verschiedene Abkürzungswege der magnetischen Relaxation.

Erkennbar ist das Vorhandensein von Tunnelprozessen z.B. an sogenannten Stufen in den Hysteresekurven (Abbildung 1.5).

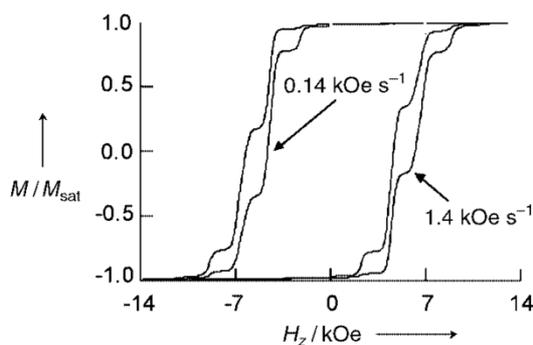


Abbildung 1.5: Hystereseschleifen für eine Fe_8 Verbindung bei unterschiedlichen Durchlaufsraten unter Bedingungen für reines Tunneln mit $T = 0,3 \text{ K}$ (aus [21]).

Die Erkenntnisse hinsichtlich der Energiebarriere sind wichtig für die Synthese und die einzusetzenden Chemikalien. Gute Voraussetzungen zur Erschaffung dieser Barriere bieten folglich Moleküle, die eine Kombination aus einer großen Grundspinmultiplizität mit einer großen negativen Nullfeldaufspaltung (Ising-Anisotropie) dieses Spingrundzustandes besitzen. Um dies zu erreichen, müssen sich die Spins vieler Metallionen zusammenlagern,

ihre Wechselwirkungen müssen ferro- oder ferrimagnetisch sein und ihre Spins müssen sich in anisotropen Bedingungen befinden.

Ein gravierender Nachteil der SMMs ist, dass sie ihre magnetischen Eigenschaften nur unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur T_B , der so genannten "blocking temperature" besitzen. Erst dann fungieren sie als Magnete und lassen die Wahrnehmung von Hysteresekurven zu, welche für einen molekularen Speichereffekt von Nöten sind. Die momentan höchste kritische Temperatur liegt bei $\approx 4,5 \text{ K}$ ^[26].

Ob ein Molekül SMM Eigenschaften besitzt oder nicht, kann anhand von zwei Kriterien überprüft werden:

- SMM Verbindungen besitzen magnetische, phasenverschobene, temperatur- und frequenzabhängige ac in-phase (χ') und out-of-phase (χ'') Suszeptibilitätssignale bei tiefen Temperaturen^[20]. Diese phasenverschobenen Suszeptibilitätssignale alleine stellen keine hinreichende Bedingung dar.
- Weiterhin kann der Speichereffekt durch durchlaufsraten- und temperaturabhängige Hysteresekurven in Einkristallen bei Untersuchungen der Magnetisierung gegen ein angelegtes dc Magnetfeld festgestellt werden kann^[8c].

Erst wenn beide Kriterien erfüllt sind, kann die Verbindung als SMM eingestuft werden. Ziel der aktuellen Synthesen ist die Steigerung der "blocking temperature" bis möglichst zur Raumtemperatur, so dass die SMMs technische Verwendung finden können.

1.5.2 Beispiele für SMMs

Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die wichtigsten SMMs der großen Vertreter Mangan und Eisen gegeben. Zusätzlich wird eine Verbindung des Cobalts aufgeführt, da im Zuge dieser Arbeit hauptsächlich Cobalt enthaltende Verbindungen synthetisiert wurden. Eine sehr gute Übersicht über die bis 2006 synthetisierten und jeweils interessantesten SMM Beispiele der verschiedenen *3d* Metalle bietet die Veröffentlichung von *G. Aromí* und *E. Brechin*^[27].

1.5.2.1 Homometallische SMMs

Ein Großteil der bisher bekannten SMMs besteht aus homometallischen Manganclustern. Dies liegt daran, dass Mangancluster sowohl große Spingrundzustände als auch große, negative magnetische Anisotropien besitzen können. Des Weiteren handelt es sich bei der ersten als SMM verifizierten Verbindung um einen Mangancluster, wodurch sich die Forschung nach dessen Entdeckung auf die Synthese weiterer Mangan SMMs konzentrierte.

- Mangan SMMs

T. Lis synthetisierte bereits 1980 anhand der Reaktion von $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit MnO_4^- in einem Essigsäure-Wasser-Gemisch ein Mangan₁₂ Aggregat, $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{CH}_3\text{COO})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ^[28] (Abbildung 1.6). Dieses besteht aus acht Mn^{III} und vier Mn^{IV} Ionen, die über zwölf Oxo-Liganden miteinander verbunden sind. Die besonderen Eigenschaften des Clusters wurden jedoch zu dieser Zeit noch nicht erkannt. Es dauerte bis 1991, bis erstmals magnetische Untersuchungen durchgeführt wurden, die einen Spingrundzustand von $S = 10$ und eine Hysteresekurve für den Cluster nachwiesen^[8a]. Der Spingrundzustand resultiert aus der partiellen Kompensation der ferromagnetischen durch die antiferromagnetischen Kopplungen im Kristall (Abbildung 1.6b). Die vier Mn^{IV} Ionen (vier d^3 Ionen $\rightarrow S_{\text{Mn}^{\text{IV}}} = 6$) bzw. die acht Mn^{III} Ionen (acht d^4 Ionen $\rightarrow S_{\text{Mn}^{\text{III}}} = 16$) sind untereinander ferro-, zueinander jedoch antiferromagnetisch gekoppelt ($S_{\text{gesamt}} = 16 - 6 = 10$).

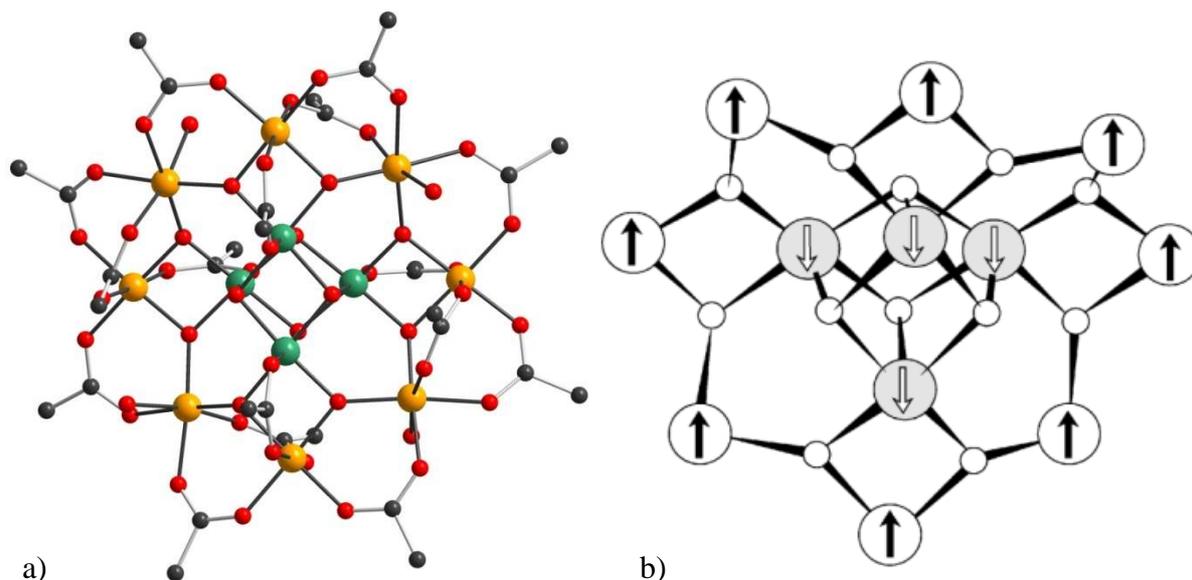


Abbildung 1.6: Struktur des Mn₁₂ Cluster (a) und Ausrichtung der Spins im Molekül (b), Mangan^{III}: Orange, Mangan^{IV}: Mint.

Infolge der darauf einsetzenden Forschung nach neuen Mangan SMMs gelang es seitdem verschiedene Mangan SMMs mit unterschiedlichen Nuklearitäten darzustellen. Der Mangan SMM mit der zurzeit größten Nuklearität ist ein Mn₈₄ Aggregat, [Mn₈₄O₇₂(OAc)₇₈(OMe)₂₄(OH)₆(MeOH)₁₂(H₂O)₄₂]^[29] (Abbildung 1.7). Dieses wurde mit einem zuvor synthetisierten Precursor als Startmaterial, [Mn₁₂O₁₂(O₂CMe)₁₆(H₂O)₄] · 4 H₂O · 2 MeCO₂H], dargestellt, wobei diese Methode eine der bislang erfolgversprechendsten SMM Synthesewege ist. Die Vorteile eines Precursoreinsatzes liegen darin, dass diese:

- (i) eine zuverlässige Quelle für Mangan^{III} sind
- (ii) oftmals sehr einfach im Grammmaßstab dargestellt werden können
- (iii) bereits einige Manganionen sowie O²⁻/OH⁻ - Ionen enthalten können
- (iv) schon selbst einen großen Spingrundzustand und/oder große Anisotropie aufweisen können
- (v) eventuell bereits schon selbst SMM Eigenschaften zeigen^[27].

Die Reaktion des Mn₁₂ Precursors mit MnO₄⁻ und Essigsäure in Methanol führt zum Mn₈₄ Cluster, dessen Struktur sich aus alternierenden, fast linearen [Mn₃O₄] und kubischen [Mn₄O₂(OMe)₂] Untereinheiten zusammensetzt. Der Mn₈₄ Cluster ist der bis heute, mit weitem Abstand, größte dargestellte SMM mit einem Durchmesser von ≈ 4,2 nm. Er besitzt zwar nur einen relativ kleinen Spingrundzustand von $S = 6$, jedoch konnten anhand von SQUID Messungen SMM Eigenschaften nachgewiesen werden.

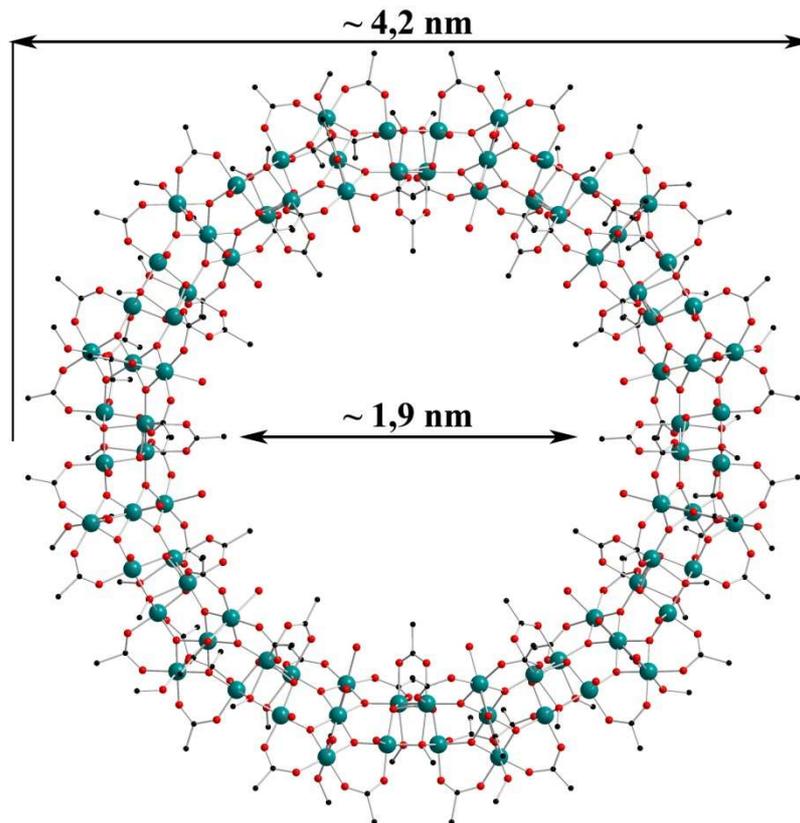


Abbildung 1.7: Struktur des Mn_{84} -Cluster, Manganatome: Mint.

Trotz aller Synthesebemühungen gelang es lange Zeit nicht, die "blocking temperature" des ersten dargestellten SMMs zu überbieten. Bis 2007 besaß immer noch der Mn_{12} Cluster mit 3 K die höchste T_B aller dargestellten SMMs. Erst die Synthese eines Mn_6 Clusters konnte diesen Rekord brechen und führte zu einer Erhöhung auf $\approx 4,5 \text{ K}$ ^[26].

- Eisen SMMs

Eisencluster bilden nach den Manganaggregaten die zweitgrößte Quelle für SMMs. Genau wie im Fall des $[\text{Mn}_{12}\text{OAc}]$ wurde auch der erste Eisen-SMM, $[\text{Fe}_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}(\text{tacn})_6]\text{Br}_8$, mit tacn = 1,4,7-Trimethyl-1,4,7-Triazacyclononan, bereits ein Jahrzehnt vor der Entdeckung seiner magnetischen Eigenschaften synthetisiert^[30]. Dargestellt wird der Cluster, indem man $[\text{Fe}(\text{tacn})\text{Cl}_3]$ mit NaBr in Wasser umsetzt. Der Spingrundzustand $S = 10$ ist ebenfalls ein Resultat aus Spinfustrationseffekten, die sich aus der Gegenwart von verschiedenen, miteinander konkurrierenden, antiferromagnetischen Wechselwirkungen innerhalb des Clusters ergeben. Beim Fe_8 Cluster handelt es sich nach dem Mn_{12} um die zweite Verbindung, die als SMM identifiziert wurde. Im Gegensatz zu diesem wurde jedoch das Phänomen des Quantentunnelns der Magnetisierung besonders

ausführlich an dem Fe₈ Aggregat untersucht^[31], wodurch der Cluster von höchster Bedeutung für das Verständnis dieses Prozesses war. Infolgedessen standen und stehen polynukleare Eisencluster ebenso wie die Manganaggregate im Mittelpunkt der Synthesebemühungen.

Der Eisen SMM mit der höchsten Nuklearität ist ein Fe₁₉ Aggregat (Abbildung 1.8), das erstmals 1992 dargestellt wurde^[32].

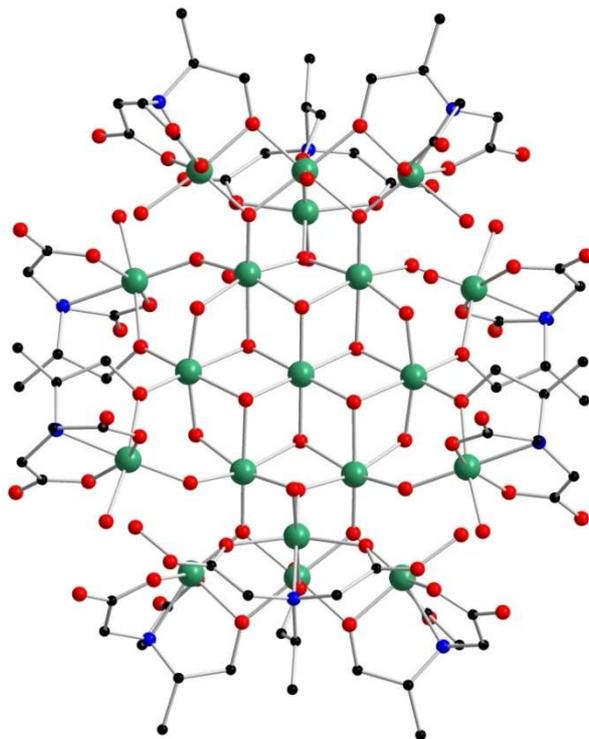


Abbildung 1.8: Struktur des Fe₁₉ Cluster, Eisenatome: Mint.

Als Problem erwies sich jedoch bei der Ursprungsdarstellung die Co-Kristallisation von Fe₁₇/Fe₁₉ Clustern im selben Kristall. Obwohl diese Verbindungen auch anschließend mit dem ursprünglich eingesetzten Liganden, H₃heidi = *N*-(1-Hydroxyethyl)iminodiessigsäure), nicht voneinander getrennt dargestellt werden konnten, zeigten magnetische Messungen, dass zumindest eine der Komponenten einen Spingrundzustand von $S = 33/2$ besitzen musste. Zusätzlich zeigte das Gemisch auch eine Hysteresekurve bei sehr niedrigen Temperaturen, wobei der molekulare Ursprung allerdings aufgrund des Kristallgemisches nicht erklärt werden konnte. Die Darstellung des reinen Fe₁₉ Clusters ohne Nebenprodukt gelang anschließend durch eine geringfügige Ligandenmodifikation^[33]. Anstelle des H₃heidis wurde H₃metheidi (*N*-(1-Hydroxymethylethyl)iminodiessigsäure) verwendet, was zur ausschließlichen Kristallisation des Fe₁₉ Clusters führte. Anschließend durchgeführte magnetische Messungen konnten die zuvor schon bestimmten magnetischen Eigenschaften bestätigen und eindeutig dem Fe₁₉ Cluster zuordnen.

- **Cobalt SMMs**

Im Vergleich zu den Hauptvertretern Mangan und Eisen sind bis jetzt eine geringere Anzahl an Cobalt SMMs bekannt. Ein Grund dafür ist, dass einzelne Co^{II} Ionen einen positiven Nullfeldaufspaltungsparameter besitzen ($D > 0$). Werden nun mehrere Cobaltionen in einem Cluster miteinander verknüpft, resultiert daraus für gewöhnlich, jedoch nicht immer, eine positive magnetische Gesamtanisotropie D , was die Wahrscheinlichkeit von SMM-Verhalten verringert^[34]. Diese verminderte Wahrscheinlichkeit spiegelt sich auch in der Tatsache wider, dass es bis 2002 dauerte, bis erstmals ein Cobalt SMM publiziert wurde^[35].

Dieser SMM, $[\text{Co}_4(\text{hmp})_4(\text{MeOH})_4\text{Cl}_4]$, konnte durch Umsetzung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit Hydroxymethylpyridin (hmpH) sowie Natriummethanolat dargestellt werden (Abbildung 1.9). Der Cluster besitzt eine Würfelstruktur mit S_4 Symmetrie, einen Spingrundzustand von $S = 6$ sowie einen negativen D Wert von $\approx -4\text{K}$.

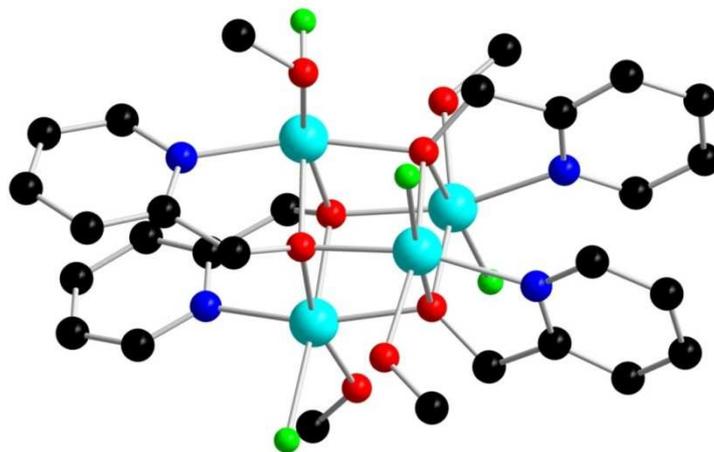


Abbildung 1.9: Struktur des Co_4 Cluster, Cobaltatome: Türkis.

Seit Entdeckung des Co_4 ist das Interesse an neuen Cobaltverbindungen deutlich gestiegen und weitere Cobalt SMMs wurden mittlerweile veröffentlicht^[36], doch trotz allem steht diese Forschung im Vergleich zur Mangan SMM- bzw. Eisen SMM-Forschung noch immer am Anfang. Betrachtet man die zeitliche Abfolge der Veröffentlichungen, so stellt man fest, dass bis zu Beginn dieser Doktorarbeit im Jahre 2006 gerade einmal vier SMMs bekannt waren, seit dem bis dato jedoch neun weitere veröffentlicht wurden. Dies unterstreicht den momentanen Stellenwert der Cobaltverbindungen bei der Suche nach neuen SMMs.

1.5.2.2 Heterometallische SMMs

Da die "blocking temperature" seit der Entdeckung des Mn_{12} Clusters trotz intensiver Synthesebemühungen nicht wesentlich gesteigert werden konnte, rücken neue Verbindungen zunehmend in den Mittelpunkt der Forschung. Hierzu zählen u.a. die heterometallischen Cluster, für deren Synthesen hauptsächlich zwei Strategien verfolgt werden. Ein Ansatz ist die Kombination der Metalle einer Übergangsmetallreihe untereinander, um sich dadurch die unterschiedlichen Oxidationsstufen der Metalle im Produkt zu Nutze zu machen. Auf diese heterometallischen Verbindungen soll im Folgenden nicht eingegangen werden, da diese nicht Ziel dieser Arbeit waren. Ein zweiter Ansatz ist die Verwendung von $3d$ Metallen bei gleichzeitigem Einsatz von Lanthanoiden. Diese wurden in der Forschung anfänglich ausschließlich für die homometallische Synthese verwendet und z.B. als Lumineszenz-sensoren oder als Kontrastmittel bei der Kernspintomographie eingesetzt^[37]. Seit jedoch *Kahn et al.* ihr Interesse auf Übergangsmetall/Lanthanoidcluster richteten, mit deren Untersuchungen sie sich Aufklärung über die magnetischen Wechselwirkungen zwischen zwei verschiedenen Metallionen erhofften^[38], wurden $4f$ Metalle auch vermehrt zur SMM Synthese verwendet. Lanthanoide sind gute Ausgangsmaterialien, da sie bis zu sieben ungepaarte Elektronen zur Verfügung stellen und beachtliche magnetische Anisotropien besitzen können. Erste erfolgreiche Kombinationen der $3d$ und $4f$ Elemente miteinander sind bereits publiziert, worunter sich auch einige SMMs befinden. *Zheng et al.* gelang es sogar, einen Cluster mit 108 enthaltenen Metallionen zu synthetisieren, welcher sich aus 54 Nickel- sowie 54 Gadoliniumionen zusammensetzt^[39]. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um einen SMM, jedoch ist der $\text{Ni}_{54}\text{Gd}_{54}$ Cluster ein Beispiel dafür, dass auch $3d/4f$ Verbindungen mit großer Nuklearität dargestellt werden können. Als Beispiele für $3d/4f$ SMMs seien hier die Verbindungen FeDy , CuDy_2 , Cu_2Tb_2 , Mn_2Dy_2 , Dy_3Cu_3 , Mn_5Dy_6 , Mn_6Dy_6 , und $\text{Mn}_{11}\text{Dy}_4$ genannt^[40], wobei der von *Powell et al.* dargestellte $\text{Mn}^{\text{IV}}\text{Mn}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4$ Cluster^[40p] die höchste Energiebarriere der bis dato berichteten $3d/4f$ SMMs besitzt.

Auch im Bereich der $3d/4f$ SMMs ist die Anzahl der Co/Ln Verbindungen gering. Erst 2007 gelang es *Clérac et al.*, den ersten Co/Ln SMM, $(\text{L}_2\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Gd})[\text{NO}_3]$ darzustellen^[41a]. In jüngster Zeit konnten *Clérac et al.* aus dieser Verbindung eine Serie von heterometallischen SMMs der Zusammensetzung $\{[\text{L}_2\text{Co}^{\text{II}}_2\text{Ln}][\text{X}]\}$ mit $\text{Ln} = \text{Eu}$ für $\text{X} = \text{Cl}$ und $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ für $\text{X} = \text{NO}_3$ entwickeln $(\text{LH}_3 = (\text{S})\text{P}[\text{N}(\text{Me})\text{NdCH}-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{OH}-3-\text{OMe}]_3)$ ^[41a], in der, bis auf den Co_2Eu Cluster, alle Verbindungen SMM Verhalten zeigen. Dies unterstreicht erneut die zunehmende Bedeutung von Cobalt enthaltenden Verbindungen hinsichtlich der Synthese neuer SMMs.

1.5.3 Führt ein hoher Spingrundzustand zu SMM Verbindungen?

Beim Großteil der bislang synthetisierten SMMs lag das Hauptaugenmerk der entsprechenden Syntheseüberlegungen auf der Darstellung von Clustern mit möglichst großem Spingrundzustand. Dies ist leicht verständlich, wenn man sich die Proportionalitätsgleichung zur Abschätzung der Energiebarriere noch einmal vor Augen führt:

$$\Delta E \sim |D|S^2 \quad (11)$$

Eine Erhöhung von ΔE kann somit durch eine Erhöhung von $|D|$ und S erreicht werden. Idealerweise sollten beide Faktoren, S und $|D|$, kontrolliert und gesteuert werden, was sich jedoch im Syntheseprozess als schwierig erwies. Aufgrund dieser Problematik musste man sich auf die Steuerung eines Parameters beschränken. Da in Gleichung 11 S ins Quadrat eingeht, wodurch eine Erhöhung von S zu einem schnelleren Anstieg der Energiebarriere als eine gleich große Erhöhung von $|D|$ führt, erschien die Fokussierung auf S als logische Konsequenz, um neue SMMs mit größeren Energiebarrieren bzw. dementsprechend längeren Relaxationszeiten darzustellen.

Aus diesem Sachverhalt entwickelte sich schon in der Anfangszeit der SMM Forschung ein vereinfachender Ansatz für die Syntheseüberlegungen, der als der Erfolg versprechendste Weg erschien. Sein Credo lautete: „Erhöhe S , um eine Verbindung mit besseren SMM Eigenschaften zu erhalten“. In den folgenden Jahren konzentrierte sich die SMM Forschung aufgrund dieser so genannten "goldenen Regel" hauptsächlich auf die Darstellung von Verbindungen mit hohen Spingrundzuständen. Die erfolgreichen Bemühungen, den S Wert bei SMMs zu erhöhen, sind in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben.

Bis ins Jahr 2006 besaß ein Mn_{25} Cluster mit $S = 51/2$ den größten Spingrundzustand^[42]. *Powell et. al.* gelang es in diesem Jahr jedoch, einen Mn_{19} -Cluster mit $S = 83/2$ zu synthetisieren^[43], was einen bahnbrechenden Erfolg darstellte, da dieser einen um 58% höheren Spingrundzustand, verglichen mit dem bisherigen Rekordhalter Mn_{25} , besitzt. Im Gegensatz zum Mn_{25} handelt es sich beim Mn_{19} Molekül um eines der wenigen Beispiele, in dem alle Spins innerhalb des Clusters nach Magnetisierung desselbigen parallel zueinander angeordnet sind, was zu dem maximal erreichbaren Spingrundzustand von $S = 83/2$ für dieses Molekül führt. Diese vollständig parallele Ausrichtung der Spins ist im Mn_{25} nicht gegeben, weshalb sich einige Spinmomente durch ihre antiparallele Ausrichtung zueinander gegenseitig kompensieren, woraus ein geringer als der maximal erreichbare S Wert resultiert. Somit stellt die Synthese von Molekülen mit vollständig paralleler Spinanordnung innerhalb eines Moleküls und dem damit verbundenen maximal realisierbaren Spingrundzustand weiterhin

eines der Hauptziele der SMM Forschung und eine große Herausforderung dar.

Da diese parallele Anordnung jedoch im Falle des Mn_{19} gegeben ist und der Spingrundzustand im Vergleich zum Mn_{25} so drastisch erhöht werden konnte, versprach man sich stark verbesserte SMM Eigenschaften von diesem Molekül. Die magnetische Analyse der Verbindung lieferte jedoch ernüchternde Erkenntnisse. Trotz des bis heute größten Spingrundzustandes handelt es sich beim Mn_{19} Molekül nicht um einen SMM, da die Verbindung einen nahe bei Null liegenden $|D|$ Wert besitzt, wodurch ΔE sehr klein bzw. fast Null wird. Eine Energiebarriere, die das schnelle Relaxieren im Komplex verhindert, ist somit nicht vorhanden. Da jedoch der Mn_{19} Cluster aufgrund der "goldenen Regel" als gute SMM Verbindung prädestiniert erschien, verdeutlicht dieses Beispiel, dass es sich bei der "goldenen Regel" um eine zu starke Vereinfachung der Zusammenhänge in der Proportionalitätsgleichung 11 handelt.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurde eine genauere theoretische Untersuchung der Zusammenhänge von ΔE , $|D|$ und S angestrebt. So ergaben Berechnungen, dass S in vielen Fällen in die Gleichung nicht quadratisch, sondern eher linear eingeht^[44]. Dieses Ergebnis widerlegt die "goldene Regel" und wird durch die experimentellen Ergebnisse unterstützt, in denen eine immense Verbesserung von S zu keiner Darstellung verbesserter SMMs beigetragen hat^[43]. Eine Präferenz von S gegenüber $|D|$ bei den Syntheseüberlegungen ist somit nicht länger haltbar. Die Berechnungen empfehlen sogar genau gegenteilig eine eher verstärkte Fokussierung auf den Parameter $|D|$, da dessen Erhöhung, im Gegensatz zu S , erfolgreich zu verbesserten SMM Eigenschaften von Verbindungen führte^[45]. Ein eindrucksvoller Beweis hierfür ist der Mn_{18}Dy Cluster^[46], in dem das zentrale Manganion des Mn_{19} Clusters durch ein Dysprosiumion substituiert ist. Dadurch verringert sich zwar der Spingrundzustand, aus der Anisotropie des Dysprosiums resultiert jedoch für die Mn_{18}Dy Verbindung SMM Verhalten.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass weder die neuen Berechnungen noch die goldene Regel allgemeingültig sind. Welcher Zusammenhang im Einzelnen zwischen ΔE und S besteht (quadratisch oder linear), muss für den jeweiligen Fall theoretisch untersucht werden. Somit ist die zu Beginn des Abschnittes gestellte Frage, ob ein großer S Wert in einem Molekül mit SMM Eigenschaften für diese Verbindung einhergeht, mit Nein beantwortet. Es bedarf sowohl eines großen S - als auch $|D|$ Wertes, die beide jeweils in vielen Fällen linear in die Berechnung von ΔE eingehen.

1.5.4 Zielgerichtete Darstellung von SMMs?

Die zielgerichtete Darstellung einer Verbindung ist das Ideal für den synthetisch arbeitenden Chemiker, bei der er nach vorheriger theoretischer Überlegung das erwartete Produkt praktisch synthetisieren kann. Gegenwärtig ist dies jedoch im Falle der SMM Synthesen nicht realisierbar, da es sich bei diesen Reaktionen um spontane Selbstorganisationsprozesse, sogenannte "self-assembly reactions", der in Lösung vorhandenen Ionen handelt. Zwar kann durch Variation verschiedener Parameter wie z.B. der Reaktionstemperatur oder des molaren Verhältnisses der eingesetzten Metallsalze und Liganden ein gewisser Einfluss auf die in der Lösung enthaltenen Ionen genommen, das finale Produkt jedoch nicht vorausgesagt werden. Dies ist das erste von zwei schwerwiegenden Problemen, die sich aus den Selbstorganisationsprozessen für die weiteren Syntheseüberlegungen ergeben. Das zweite ist die nicht Voraussagbarkeit der magnetischen Eigenschaften des Produktes, wodurch eine gezielte SMM Synthese schwierig bis unmöglich ist. Einer der Erfolg versprechendsten Ansätze, bei dem im Vorhinein eine gewisse Wahrscheinlichkeit für SMM Verhalten des Produktes gegeben ist, besteht in der Modifikation von bereits synthetisierten SMMs. Hierbei wird durch Variation bzw. Modifikation der Liganden versucht, eine zum bereits bekannten SMM kernstrukturanaloge Verbindung darzustellen, wodurch man sich eine Optimierung der magnetischen Eigenschaften erhofft. Jedoch ist auch dieser Ansatz nicht immer von Erfolg gekrönt wie die folgenden Beispiele kernstrukturanaloger Fe₄ Cluster zeigen.

1999 gelang *Gatteschi et al.* die Darstellung eines Fe₄ Cluster^[47], [Fe₄(OCH₃)₆(dpm)₆] (Hdpm = Dipivaloylmethan), der im Kern ein propellerartiges Fe₄ Gerüst enthält und als SMM verifiziert wurde. Ausgehend von diesem Cluster wurden von den Arbeitsgruppen *Mallah et al.*^[48a], *Saalfrank et al.*^[48b] sowie *Powell et al.*^[48c] jeweils ein strukturanaloger Fe₄ Cluster mit jeweils anderem Ligandensystem synthetisiert. Alle vier Fe₄ Cluster weisen dasselbe Kernstrukturmotiv und vergleichbare Bindungslängen und -winkel auf, weshalb für alle vier Verbindungen SMM Verhalten erwartet wurde. Dies ist jedoch nur für die Verbindungen von *Gatteschi et al.*, *Mallah et al.* sowie *Saalfrank et al.* der Fall. Die verantwortlichen Gründe dafür, dass der Cluster im Falle von *Powell et al.* kein SMM ist, sind momentan noch nicht erklärbar. Somit bleibt die in der Veröffentlichung von *Powell et al.* gestellte Frage: „Wie synthetisiert man gezielt einen SMM?“ bis jetzt unbeantwortet.

Dieses Beispiel unterstreicht erneut, wie stark die magnetischen Eigenschaften der SMMs von der Ligandenhülle der einzelnen Moleküle beeinflusst werden bzw. bisweilen dadurch ganz verschwinden. Daher spielt die Auswahl der eingesetzten Liganden eine entscheidende Rolle in der Aggregatsynthese.

1.6 Wahl der verwendeten organischen Liganden

Wie im zu vorigen Abschnitt gezeigt, kann die Struktur des Liganden von entscheidender Bedeutung für die Ausbildung und Stärke der magnetischen Wechselwirkungen sein. Die dafür erforderlichen Verbrückungen innerhalb der Cluster werden von den funktionellen Gruppen der organischen Liganden ausgebildet, wobei z.B. für Oxoverbrückungen Oxo-, Hydroxo-, Carboxo- oder Alkoxoverbrückungen in Betracht kommen. Ist das Auftreten von verschiedenen Oxoverbrückungstypen nebeneinander im Produkt erwünscht, so lässt sich dies durch den Einsatz von mehreren Ligandensystemen oder von Liganden mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in einer Synthese ermöglichen. Gleichzeitig können damit sowohl die elektronischen als auch die magnetischen Eigenschaften variiert werden. Zusätzlich ist die organische Ligandenhülle dafür verantwortlich, dass die einzelnen Cluster gut voneinander abgeschirmt werden und nicht miteinander wechselwirken. Nur so kann der Cluster als *Einzelmolekülmagnet* identifiziert werden.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Forschungsergebnisse wurden keine neuen Ligandensysteme entwickelt oder synthetisiert, da auf kommerziell erhältliche *N*-Alkyldiethanolaminoliganden zurückgegriffen wurde. Diese besitzen alle eine *N*-Diethanolaminstruktur mit einem variierenden Rest *R* als Grundgerüst. Im Einzelnen waren dies Triethanolamin (teaH_3), *N*-Methyldiethanolamin (mdeaH_2), *N*-*n*-Butyldiethanolamin (bdeaH_2) sowie *N*-tert-Butyldiethanolamin (tbdeaH_2) (s. Abbildung 1.10):

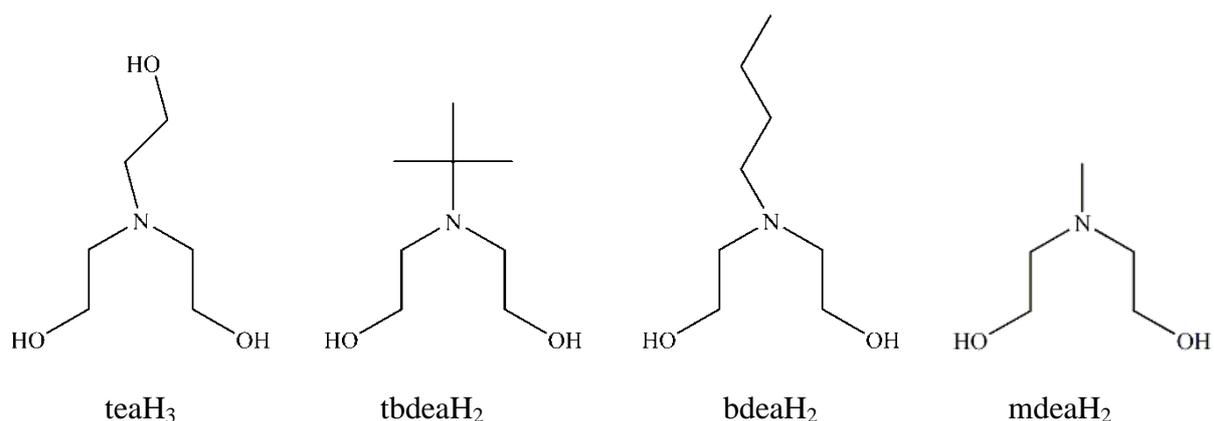


Abbildung 1.10: Valenzstrichformeln der eingesetzten Liganden

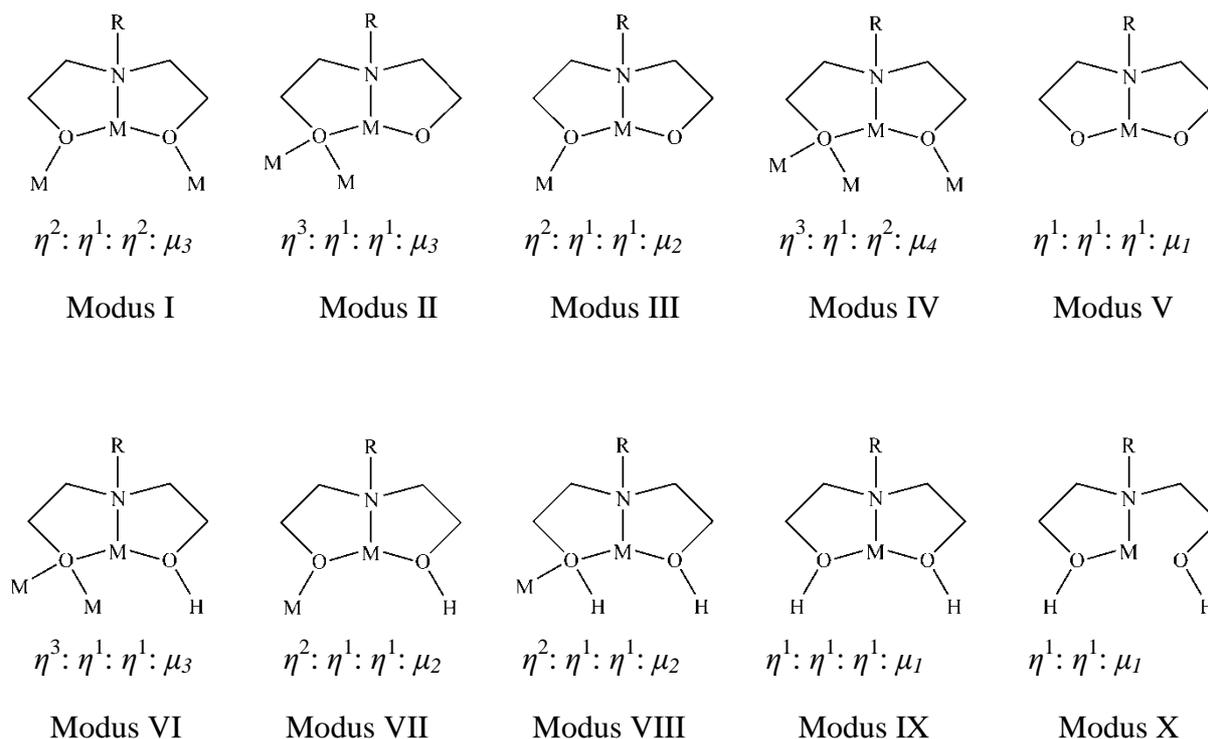
Ein großer Vorteil der *N*-Alkyldiethanolaminoliganden sind ihre vielfältigen möglichen Verknüpfungsmodi, die zu unterschiedlichen Kristallstrukturen mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften führen können. Bei teaH_3 handelt es sich um einen potentiell vierzähligen Chelatbildner, während die *N*-Alkyldiethanolaminoliganden hingegen potentiell

dreizählige sind. Je nach Grad der Deprotonierung wird ein anderer Verbrückungszustand erhalten, weshalb die unterschiedlichen Modi somit durch Variation und Steuerung der Reaktionsbedingungen erhalten werden können. Die *N*-Alkyldiethanolaminliganden stellen somit eine reichhaltige, viel versprechende Quelle für die Synthese neuer Kristalle dar und eignen sich hervorragend, um die magnetischen Eigenschaften zu optimieren und die Einflüsse der verschiedenen Verknüpfungsmodi auf diese zu untersuchen.

Als Pionierarbeiten auf dem Gebiet der supramolekularen Metallclustersynthese unter Verwendung von *N*-substituierten Diethanolaminmolekülen gelten die Publikationen von *Saalfrank et al.*^[49]. Ursprünglich wurden die in den ersten Werken verwendeten Liganden dazu genutzt, um den Einfluss der Länge und der damit verbundenen lipophoben Eigenschaft der verwendeten Alkylreste (typischerweise *N*-Octadecyldiethanolamin und *N*-Ecosyldiethanolamin) auf die Packung der daraus resultierenden Eisencluster zu untersuchen. Die magnetische Analyse der erhaltenen Verbindungen stand zuerst nicht im Mittelpunkt des Interesses. Da die Eisenatome in den erhaltenen Eisencluster jedoch kreisförmig angeordnet sind und sogenannte Eisen-Räder ("Eisen Wheels") bilden, ist eine Analogie zum Mn₁₂ Cluster durchaus erkennbar, infolge dessen die magnetischen Eigenschaften verstärkt untersucht wurden. Die Synthesen wurden daher auch auf andere *3d* Metalle ausgeweitet, mit denen ebenfalls entsprechende *3d* Räder erhalten werden konnten. Da für die magnetischen Wechselwirkungen hauptsächlich nicht die Länge der Alkylreste, sondern die Verbrückungen der verwendeten Liganden von Bedeutung sind, welche für alle *N*-Alkyldiethanolaminliganden potentiell identisch sind, wurde für weitere Synthesen auf kommerziell erhältliche Liganden mit kürzeren Alkylresten zurückgegriffen und die erhaltenen Cluster auf SMM Verhalten untersucht.

In Abbildung 1.11 sind daher exemplarisch für die *N*-Alkyldiethanolaminliganden die bisher bekannten Verknüpfungsmodi von mdeaH₂ dargestellt, der entsprechend Alkylrest ist in der Graphik mit *R* abgekürzt. Literaturstellen und Beispiele zu den einzelnen Modi können in [50] nachgelesen werden.

Die Entscheidung für *N*-Diethanolaminderivate als Liganden begründet sich in den bereits mit diesen Liganden erhaltenen Ergebnissen. Zum einen konnten erste eigene, viel versprechende Resultate mit diesen Liganden schon im Rahmen der Diplomarbeit^[51] erhalten werden und somit waren weitere Umsetzungen und neue Reaktionen mit diesen Liganden die logische Konsequenz.

Abbildung 1.11: Verknüpfungsmodi von mdeaH₂

Zum anderen konnten einige dieser Liganden schon erfolgreich von verschiedenen Arbeitsgruppen zur Synthese von homo- und heterometallischen SMMs eingesetzt werden. Eine kleine Auswahl der Forschungsergebnisse wird im Folgenden gezeigt.

- Triethanolamin (teaH₃):

Drei verschiedene SMMs mit teaH₃ als Liganden wurden von Barra *et al.*^[52a], Berry *et al.*^[52b] und Christou *et al.*^[52c] veröffentlicht. Im Falle von Christou *et al.* führte die Verwendung von teaH₃ 2005 erstmals zur Darstellung eines gemischtvalenten, ringförmigen Mn₆ SMMs^[52c], in dem die Mn^{III} und Mn^{II} Ionen alternierend angeordnet und durch teaH₂⁻ Moleküle miteinander verknüpft sind. Interessant sind die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung, da die magnetischen Messungen einen Spingrundzustand von $S = 10$ nahe legen. Dieses Ergebnis resultiert aus der Konkurrenzsituation von anti- und ferromagnetischen Wechselwirkungen, da ausschließlich ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren zu einem Grundzustand von $S = 36$, antiferromagnetische hingegen zu $S = 0$ führen würden. Zwar handelt es sich bei Mn₆ um einen SMM, aber erneut verdeutlicht dieses Beispiel, wie ausgesprochen selten die vollständige parallele Anordnung aller Spins in einem Molekül generell und sogar auch unterhalb der "blocking temperature" ist.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit konnten ebenfalls interessante Ergebnisse mit teaH₃ als Liganden, jedoch keine SMM Verbindung erhalten werden. Bei den synthetisierten

Verbindungen handelt es sich um homonukleare Fe₇ bzw. Fe₈ Cluster, die jedoch im Folgenden nicht diskutiert werden. Der interessierte Leser sei auf die entsprechende Publikation verwiesen^[53]. *Gao et al.* gelang es, acht dieser Fe₈ Cluster über Methanoatbrücken miteinander zu verbinden, woraus ein Fe₆₄ Cluster resultiert^[54].

Powell et al. synthetisierten einen Mn^{II}₂Mn^{III}₂ Komplex^[55], der zwar kein neues Strukturmotiv für Mn₄ Cluster besitzt, bei dem es sich jedoch um einen SMM mit teaH₃ als Liganden handelt.

- *N-n-Butyldiethanolamin (bdeaH₂) und N-tert-Butyldiethanolamin (tbdeaH₂):*

Im Rahmen der Synthese des zuvor erwähnten Mn₄ Clusters gelang es *Powell et al.* zusätzlich, zwei weitere, vergleichbare Mn^{II}₂Mn^{III}₂ Verbindungen, jedoch jeweils mit bdeaH₂ als Ligand, darzustellen^[55]. Bei beiden handelt es sich ebenfalls um SMM Verbindungen, die sich in ihren Säureliganden unterscheiden. Im Falle der Benzoesäure als Liganden handelt es sich sogar um den Mn₄ Cluster mit der bislang größten Energiebarriere.

Mit tbdeaH₂ konnten ebenfalls interessante Ergebnisse erhalten werden. Unter anderem konnten *Saalfrank et al.* zwei Fe₈ Cluster darstellen (Fe^{II}₄Fe^{III}₄ sowie Fe^{II}₂Fe^{III}₆)^[49a], die mehrfache Ein-Elektron Redoxreaktionen aufweisen, die per Cyclovoltammetrie untersucht wurden

- *N-Methyldiethanolamin (mdeaH₂):*

Die Vielfältigkeit der *N*-Alkyldiethanolaminliganden wird auch am Beispiel der bislang mit mdeaH₂ synthetisierten Verbindungen deutlich. Unter den mit mdeaH₂ synthetisierten homonuklearen 3*d* Clustern befindet sich unter anderem auch der zurzeit zweitgrößte homometallische Nickelcluster. Es handelt sich dabei um einen Ni₂₄ Cluster mit einem Spingrundzustand von $S = 6$ ^[56]. Desweiteren synthetisierten *Saalfrank et al.* einen Fe₄ Komplex, der eine sternförmige Anordnung der Eisenatome besitzt und SMM Verhalten aufweist^[49j].

Die Darstellung homonuklearer 4*f* Dimere war ebenso möglich^[50]. Zusätzlich konnten 3*d*/4*f* Aggregate dargestellt werden, von denen die Mn₅Ln₄ Verbindungen die Interessantesten sind, da jeder dieser Komplexe ein SMM ist und der Mn₅Dy₄ Cluster die bis heute größte Energiebarriere für heterometallische 3*d*/4*f* Verbindungen besitzt^[57].

- Weitere in dieser Arbeit verwendete Liganden

Bei den durchgeführten Reaktionen wurde zusätzlich Pivalinsäure als Co-Ligand eingesetzt. Chemisch gesehen beruht der Einsatz der Pivalinsäure auf ihrem sterischen Anspruch. Es ist z.B. bekannt, dass mehrkernige, carboxylatverbrückte Cobaltkomplexe verhältnismäßig einfach mit sterisch anspruchsvollen Säuren dargestellt werden können. Im Gegensatz dazu gelang es aber bis heute nicht, heteronukleare Cobalt/Lanthanoid-Systeme mit sterisch anspruchsloseren Säuren wie z.B. Essigsäure zu synthetisieren.

Des Weiteren wurde die Kombination aus Pivalinsäure und *N*-Diethanolaminliganden schon im Rahmen der Diplomarbeit sehr erfolgreich praktiziert^[51], wobei sich dies als kristallisationsfördernd und somit als vielversprechend für weitere Reaktionen erwies.

Natriumazid wurde ebenfalls in vielen Umsetzungen als weitere Komponente verwendet. Allgemein können Azide in Komplexen end-on oder end-to-end gebunden sein, wobei Azidverbrückungen oftmals für die Vermittlung der ferro- oder antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Zentren zuständig sind. Das Natriumazid wurde daher zur möglichen Etablierung stärkerer Wechselwirkungen zwischen den Zentren verwendet. Die Stärke der ferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den, durch das Azid verbrückten, Metallionen ist jedoch abhängig vom Winkel M-N-M^[58]. Allerdings können weder der Koordinationstyp des Azids, noch die entstehenden Winkel und die damit verbundene Stärke der Wechselwirkungen voraus gesagt werden.

2 [Fe^{III}₄Ln₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] Serie

Ausgehend von ersten Ergebnissen in der Diplomarbeit^[51] sollte eine Fe₄Ln₂ Serie mit verschiedenen Lanthanoiden dargestellt und magnetisch analysiert werden.

2.1 [Fe^{III}₄Gd₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] · (C₆H₅OH)

Unter Verwendung von mdeaH₂ und Pivalinsäure als Liganden sowie von Phenol als Kristallisationsinduktionsmittel konnte zuerst ein Fe₄Gd₂ Cluster, [Fe^{III}₄Gd₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] · (C₆H₅OH) (**1**) synthetisiert werden, der in der Raumgruppe *P2₁/c* kristallisiert. Wie in Abbildung 2.1 zu erkennen ist, bilden die zwei μ₃-verbrückenden Hydroxyliganden O(1) und O(2) jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu den Carboxylatsauerstoffatomen O(20) bzw. O(22) des monodentaten Pivalats aus. O(22) bildet zusätzlich noch eine weitere Wasserstoffbrückenbindung mit der Hydroxygruppe des Phenols aus (O(22)-H(16)-O(16)).

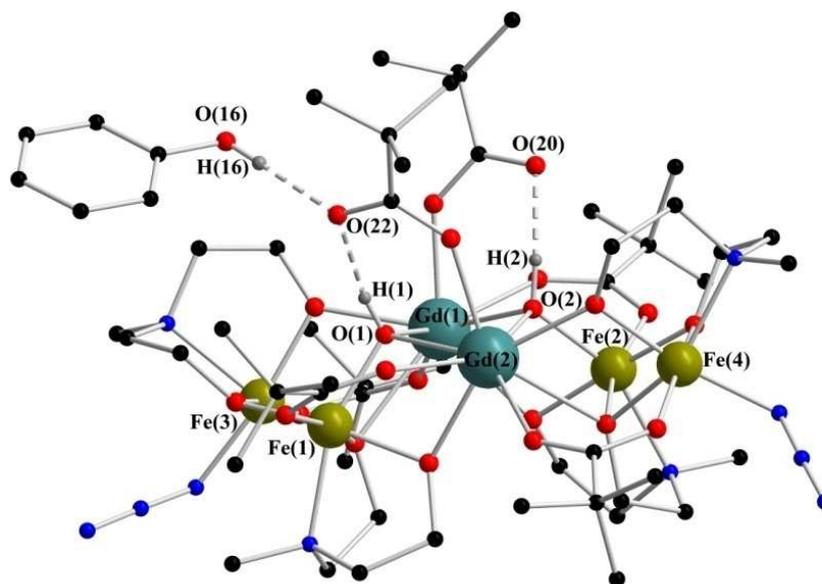


Abbildung 2.1: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in [Fe^{III}₄Gd₂] **1**.

Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen und die damit verbundene schwache Koordination bzw. die Anordnung des Phenols beeinflussen die Packung des Moleküls (Abbildung 2.2).

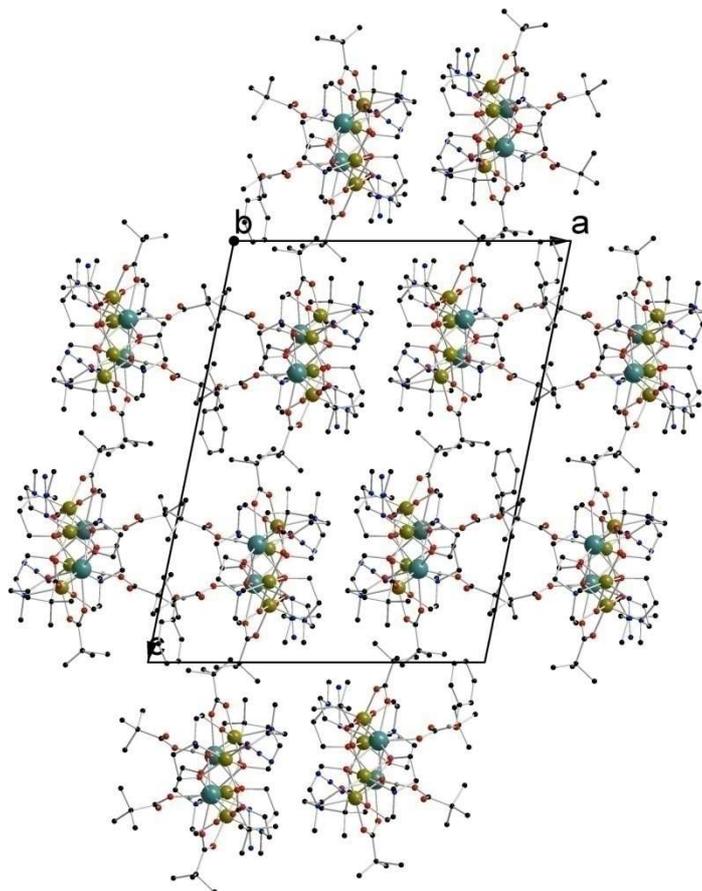


Abbildung 2.2: Packungsdiagramm von $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2]$ **1** mit Blick entlang der b-Achse.

Da sich die monodentaten Pivalatliganden und das Phenol oberhalb der durch die Eisenatome aufgespannten Ebene befinden (siehe Abbildung 2.3, in der zum besseren Verständnis die Kernstruktur von **1** dargestellt ist), ordnen sich diese Seiten der Moleküle gegenüberliegend zueinander an. Dementsprechend sind innerhalb der Elementarzelle die hydrophoben Seiten der Moleküle zueinander liegend orientiert. Eine Fehlordnung der Phenolmoleküle liegt nicht vor und es kommt daher zur Verbrückung eines Phenolmoleküls zwischen zwei Molekülen.

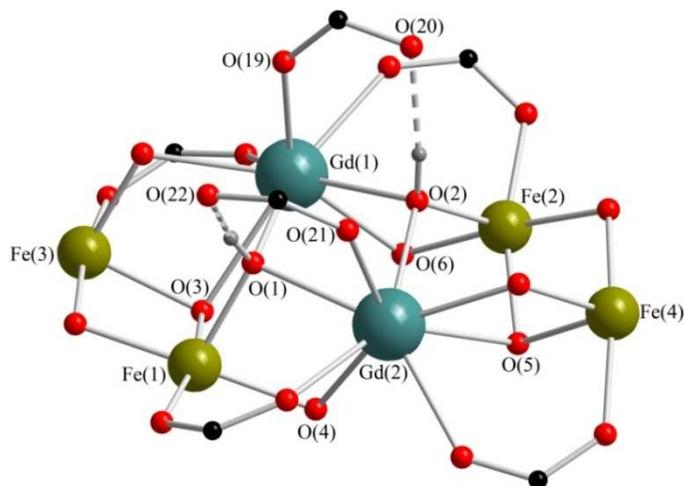


Abbildung 2.3: Kernstruktur von [Fe^{III}₄Gd₂] **1** im Kristall.

In **1** sind die Gadoliniumatome achtfach und verzerrt kubisch antiprismatisch, die Eisenatome sechsfach und verzerrt oktaedrisch koordiniert. Jedoch können bei den Eisenatomen zwei verschiedene Koordinationssphären unterschieden werden. Zum einen ist die Koordinationsumgebung von Fe(1) und Fe(2), zum anderen die von Fe(3) und Fe(4) identisch, wobei der Komplex an sich jedoch nicht zentrosymmetrisch ist. Fe(1) und Fe(2) besitzen eine O₅N-, Fe(3) und Fe(4) eine O₄N₂- und die Gadoliniumatome eine O₈ Koordinationsumgebung. Die jeweilige Umgebung der Eisenionen wird im Folgenden exemplarisch für Fe(1) und Fe(3) beschrieben.

Fe(1) ist an zwei μ₃-verbrückende (O(1), O(3)) und zwei μ₂-verbrückende (O(4), O(7)) Sauerstoffatome koordiniert. Fe(3) hingegen wird nur von einem μ₃-verbrückenden Sauerstoffatom, O(3), jedoch auch wie Fe(1) von zwei μ₂-verbrückenden Sauerstoffatomen O(7) und O(8) umgeben. Die beiden μ₃-verbrückenden Sauerstoffatome O(1) und O(3) lassen sich anhand ihrer weiteren Koordinationssphäre unterscheiden, in der O(1) zwei Gadoliniumatome und ein Eisenatom miteinander verknüpft, O(3) jedoch zwei Eisenatome und ein Gadoliniumatom.

Aufgrund dieser unterschiedlichen Koordinationssphären ändern sich die jeweiligen Fe-O-Bindungslängen beträchtlich. Die Fe(1)-O(3) Bindungslänge beträgt 2,0769(18) Å. Betrachtet man jedoch die Fe(1)-O(1) Bindung, so ist diese mit 1,9379(17) Å aufgrund der weiteren Verknüpfung dieses Sauerstoffatoms mit zwei Lanthanoiden im Vergleich zur Fe(1)-O(3)-Bindung dazu stark verkürzt. Neben der gemeinsamen μ₃-Verbrückung über das O(3) sind Fe(1) und Fe(3) noch über das μ₂-verknüpfende Sauerstoffatom O(7) miteinander verbunden, wobei die Fe-O Bindungslängen sehr unterschiedlich sind (Fe(1)-O(7): 1,9777(18) Å, Fe(3)-O(7): 2,0346(18) Å). Beide Eisenatome besitzen ein weiteres, μ₂-koordinierendes Sauerstoffatom, welches das jeweilige Eisenatom mit einem Lanthanoidatom verbindet. O(4)

verknüpft Fe(1) und Gd(2), O(8) hingegen verbindet Fe(3) und Gd(1) miteinander. Des Weiteren sind beide Eisenatome mit demselben Lanthanoid nochmals über eine μ -verknüpfende Carboxylatbrücke des Pivalats miteinander verbunden.

Fe(3) besitzt einen end-on gebundenen Azidliganden und ein η^1 koordinierendes Stickstoffatom eines mdea²⁻ Ligandenmoleküls. Die oktaedrische Koordination wird durch ein Alkoxy-Sauerstoffatom eines weiteren Ligandenmoleküls erreicht.

Die Koordinationssphäre der beiden Gadoliniumatome wird ausschließlich von Sauerstoffatomen gebildet. Sie besteht aus einem Carboxylatsauerstoffatom eines η^1 gebundenen Pivalats, aus jeweils einem weiteren Carboxylatsauerstoffatom zweier verschiedener η^1 : μ_2 -Pivalate und aus jeweils einem μ_2 -Alkoxy-Sauerstoffatom dreier verschiedener Ligandenmoleküle. Eine direkte Verknüpfung der Lanthanoidatome untereinander ist über die zwei μ_3 -koordinierenden Sauerstoffatome O(1) und O(2) gegeben. Auch im Falle der Lanthanoide ist der Unterschied der Bindungslänge bezüglich der verschiedenen μ_3 -koordinierenden Sauerstoffatome erkennbar. Für Gd(1) z.B. ist die Bindung zum O(3) mit 2,6056(17) Å rund 0,167 Å länger als die Bindung zum O(1), die nur 2,4360(18) Å beträgt.

2.2 Isomorphe/Isostrukturelle Verbindungen zu Fe₄Gd₂

Um nun die Rolle des Lanthanoids auf die magnetischen Eigenschaften eingehend untersuchen zu können, wurden weitere Fe₄Ln₂ Verbindungen synthetisiert, in denen die Gadoliniumatome durch Terbium- (**2**), Dysprosium- (**3**) bzw. Holmiumatome (**4**) ersetzt wurden. Die Strukturaufklärung dieser Verbindungen erfolgte anhand der zu **1** identischen IR-Spektren und dem Vergleich des jeweiligen experimentellen Pulverdiffraktogramms mit dem theoretischen von **1** (Abbildung 2.4). Dabei wird deutlich, dass es sich bei **2** - **4** um isomorphe Strukturen zu **1** handelt. Sie besitzen somit bis auf die Substitution der zwei Gadoliniumatome durch das jeweils eingesetzte Lanthanoid dieselbe Struktur und Packung wie **1**.

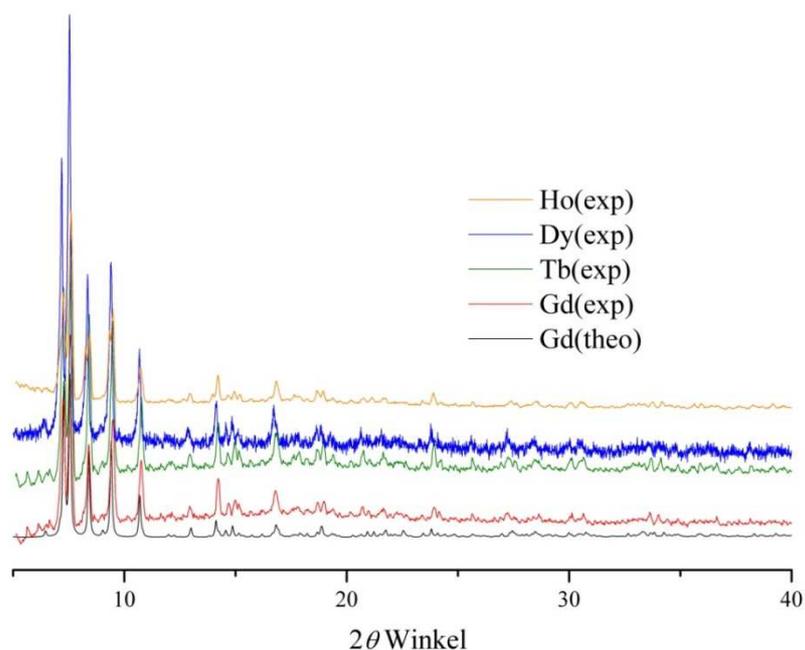


Abbildung 2.4: Theoretisches Pulverdiffraktogramm von Fe₄Gd₂ sowie die experimentellen von **1** - **4**.

Neben den zuvor genannten und per Pulverdiffraktometrie bestimmten Fe₄Ln₂ Clustern gelang auch die Synthese eines Fe₄Er₂ Clusters (**5**). Die Struktur dieses Clusters wurde röntgenographisch untersucht, da dessen Pulverdiffraktogramm vom theoretischen, für eine weitere isomorphe Verbindung erwarteten, abwich.

So kristallisiert **5** nicht in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, sondern in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und besitzt die Zusammensetzung $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Er}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot \frac{1}{2} \text{pivH}$. Ein fehlgeordnetes Phenolmolekül, das sich zwischen zwei Fe₄Er₂ Molekülen befindet, bildet nun mit je einem monokoordinierten Pivalats dieser Moleküle eine Wasserstoffbrückenbindung aus (Abbildung 2.5). Dies war in **1** - **4** nicht der Fall, die Packung der Moleküle ist jedoch mit denen von **1** - **4** vergleichbar (Abbildung 2.6). Es handelt sich

jedoch nicht mehr um eine isomorphe, sondern um eine zu **1** isostrukturelle Verbindung, deren Molekülstruktur in Abbildung 2.7 gezeigt ist.

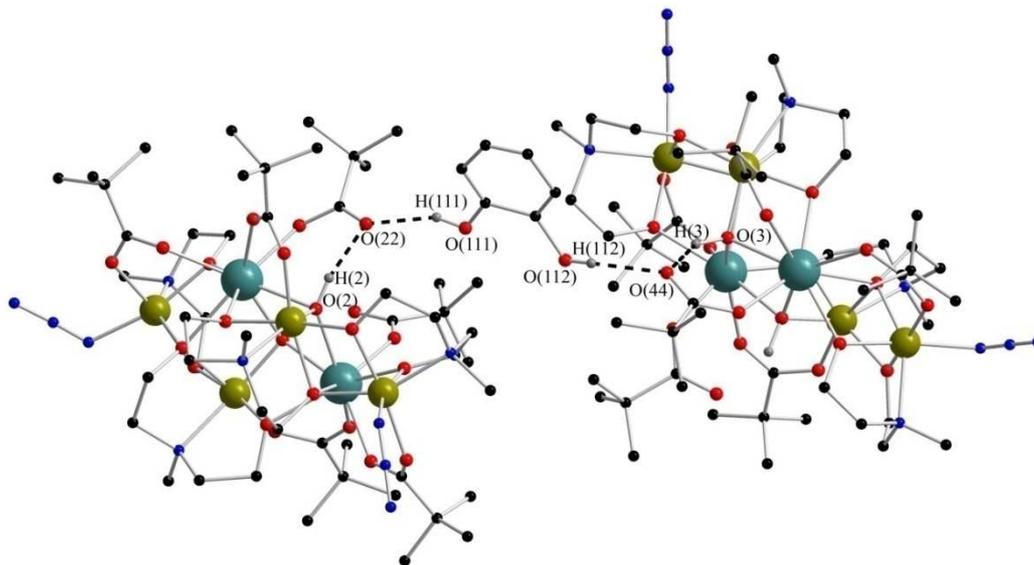


Abbildung 2.5: Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen (angedeutet durch die gestrichelten Linien) zwischen zwei Fe_4Er_2 Clustern durch ein fehlgeordnetes Phenolmolekül.

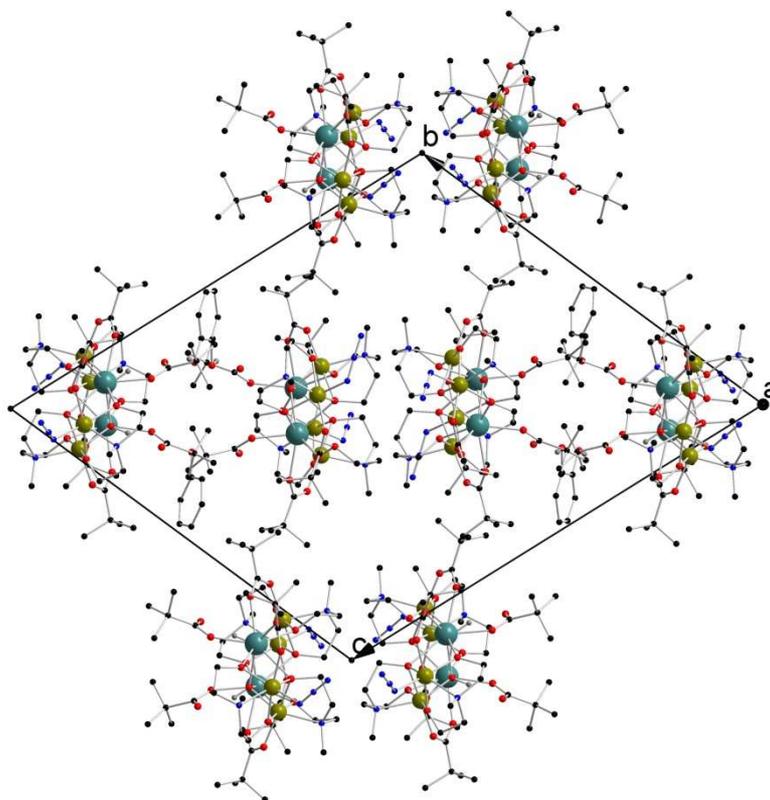
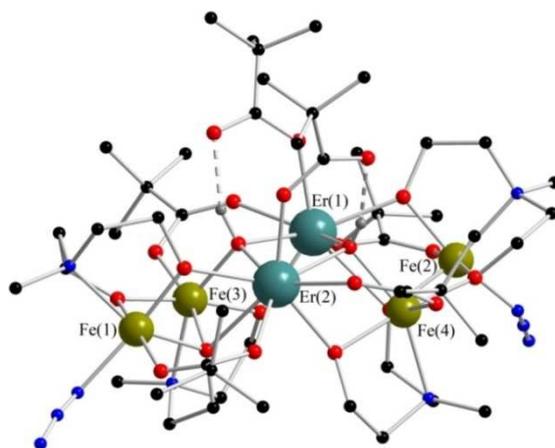
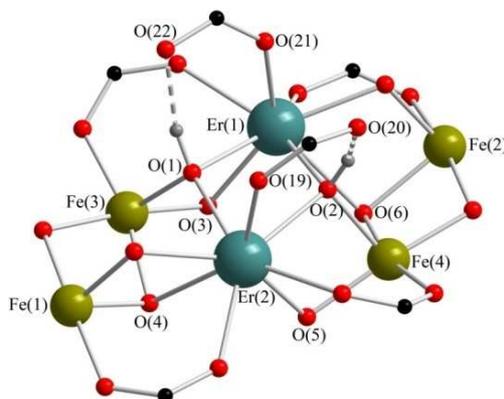


Abbildung 2.6: Packungsdiagramm von $[\text{Fe}_4\text{Er}_2]$ **5** mit Blick entlang der a-Achse.

Abbildung 2.7: Molekülstruktur von [Fe₄Er₂] **5**.

In **5** existieren, wie in **1 - 4**, zwei Eisenatom"paare" mit identischer Koordinationsumgebung, Fe(1) und Fe(2) bzw. Fe(3) und Fe(4). Die Koordinationssphären sind jedoch im Vergleich zu **1 - 4** vertauscht. So besitzen Fe(1) und Fe(2) in **5** nun eine O₄N₂ Koordinationsumgebung, die Fe(3) und Fe(4) in den vorherigen Verbindungen besaßen. Fe(3) und Fe(4) sind nun dementsprechend, wie Fe(1) und Fe(2) in **1 - 4**, O₅N koordiniert. Die Lanthanoide sind weiterhin nur von Sauerstoffatomen umgeben. Die Kernstruktur wird ebenfalls durch den Austausch der Koordinationsumgebungen beeinflusst (Abbildung 2.8). Zwar sind sowohl die Gesamtzahl als auch die Modi der verbrückenden Gruppen mit denen in **1 - 4** identisch, der Wechsel der Eisenkoordinationsumgebungen führt jedoch auch zu einem Platzwechsel der verbrückenden Liganden. So sind Fe(1) und Fe(3) nicht länger über O(3) mit Er(1) μ_3 verknüpft, sondern über O(4) mit Er(2). Fe(3) ist nun über O(3) mit Er(1) μ_2 verknüpft. Auch die Wasserstoffbrückenbindungen sind leicht unterschiedlich, da die Wasserstoffbrücken ausbildenden Pivalatliganden ihre Plätze vertauschen. So ist das Pivalat für die O(1)-H(22)-O(22) Bindung nicht an das Er(2), sondern an das Er(1) gebunden. Dementsprechend ist der Ligand für die O(2)-H(20)-O(20) Bindung an Er(2) koordiniert.

Abbildung 2.8: Kernstruktur von **5**.

2.3 Magnetische Messungen an 1 - 5

Allgemein resultieren in den vorliegenden Verbindungen die magnetischen Wechselwirkungen aus der Summe der zwei Fe^{III}-Fe^{III}-, den Fe^{III}-Ln^{III}-, und den Ln^{III}-Ln^{III} Wechselwirkungen sowie den intrinsischen magnetischen Eigenschaften der Ln^{III} Ionen. Die Werte der χT Produkte für 1 - 5 sind in Tabelle 2.1 angegeben. Diese stimmen bei Raumtemperatur alle relativ gut mit den für vier $S = 5/2$ Fe^{III} und zwei Ln^{III} Ionen erwarteten Werten überein. Wird die Temperatur abgesenkt, so treten zwei verschiedene Kurventypen auf, von denen jedoch keiner zu einem eindeutig definierten Grundzustand, was anhand der Abwesenheit der eindeutigen Sättigung der χT Produkte deutlich wird, führt.

Cluster	Curie Konstante für jedes Ln Ion bei RT ^[59] ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Erwartete Curie Konstante für Fe ₄ Ln ₂ bei RT ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Experimenteller χT Wert für Fe ₄ Ln ₂ bei RT	Experimentelle Curie Konstante für Fe ₄ Ln ₂ ^[a] ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	$\theta / \text{K}^{[a]}$
[Fe ₄ Gd ₂] 1	7,875	33,25	27,80	25,39	-15,2
[Fe ₄ Tb ₂] 2	11,82	41,14	36,52	37,06	-20,6
[Fe ₄ Dy ₂] 3	14,17	45,84	44,95	44,25	-9,0
[Fe ₄ Ho ₂] 4	14,07	45,64	42,16	42,38	-15,5
[Fe ₄ Er ₂] 5	11,5	40,5	37,98	33,5	-12,6

Tabelle 2.1: Magnetische Daten aus den χT Produkten von 0,1 T. [a] Curie-Weiss Fits der experimentellen Daten oberhalb von 30 K.

Für Fe₄Gd₂ und Fe₄Tb₂ nimmt das χT Produkt kontinuierlich mit sinkender Temperatur ab und beläuft sich bei 1,8 K auf 17,82 cm³K/mol bzw. 7,37 cm³K/mol. Da das Gd^{III} Ion isotrop ist und somit keinen Spin-Bahn-Wechselwirkungsbeitrag besitzt, deutet dieses Verhalten auf antiferromagnetische Wechselwirkungen innerhalb des Fe₄Gd₂ Kerns hin. Nichts desto trotz ist die Beurteilung hinsichtlich der Fe^{III}-Gd^{III} Wechselwirkungen sowie die Einordnung dieser in antiferro- oder ferromagnetische diffizil. Unabhängig vom real existierenden Typ dieser Wechselwirkungen werden diese jedoch generell als schwach eingeschätzt. Diese Hypothese

wird durch den schnellen Anstieg der Magnetisierung bei schwachen Feldern unterhalb von 5 K unterstützt. Auch hier ist der Sättigungswert des Fe₄Gd₂ Clusters mit 13,5 μ_B bei 7 T in guter Übereinstimmung mit dem Wert für die Anwesenheit von zwei $S = 7/2$ Gd^{III} und vier stark antiferromagnetisch gekoppelten $S = 5/2$ Fe^{III} Ionen. Die schwachen Fe^{III}-Gd^{III} Wechselwirkungen werden hierbei leicht durch Anlegen eines externen dc Feldes überwunden. Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung des Fe₄Tb₂ Clusters nimmt anfänglich bei schwachen Feldern sehr stark zu, verlangsamt sich oberhalb von 2 T zwar, nimmt jedoch kontinuierlich zu und ist selbst bei 7 T mit 9,8 μ_B nicht saturiert.

Im Falle von Fe₄Dy₂, Fe₄Ho₂ und Fe₄Er₂ nimmt das χT Produkt zuerst von 300 K bis zum jeweiligen Minimum bei 12 K, 8 K bzw. 5 K auf 33,6 cm³K/mol, 25,1 cm³K/mol bzw. 19,7 cm³K/mol ab. Anschließend steigt es bis 1,8 K auf 43,8 cm³K/mol, 26,5 cm³K/mol bzw. 20,7 cm³K/mol an. Dieses thermische Verhalten deutet auf die Präsenz von vorwiegend antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Spin Carriern innerhalb der Kerne hin, obwohl die thermische Depopulation der angeregten Ln^{III} Zustände teilweise zur Abnahme des χT Produktes beitragen könnte. Die gemessene Magnetisierung, die als Funktion des dc Feldes unterhalb von 10 K aufgenommen wurde, bestätigt das Fehlen eines genau definierten Grundzustandes und/oder die Anwesenheit von magnetischer Anisotropie. Hierbei erreicht M Werte von 12,8 μ_B, 11,5 μ_B bzw. 10,1 μ_B für Fe₄Dy₂, Fe₄Ho₂ bzw. Fe₄Er₂.

Unabhängig von der Anwesenheit der Anisotropie in diesen Verbindungen (Abbildung 2.10 und 2.11) sind für Fe₄Tb₂ und Fe₄Ho₂ in der ac Suszeptibilität, bei einem dc Nullfeld, keine out-of-phase Komponenten oberhalb von 1,8 K zu beobachten. Für Fe₄Dy₂ und Fe₄Er₂ hingegen werden out-of-phase Komponenten beobachtet, was auf eine langsame Relaxation der Magnetisierung und somit SMM Verhalten in diesen Clustern schließen lässt.

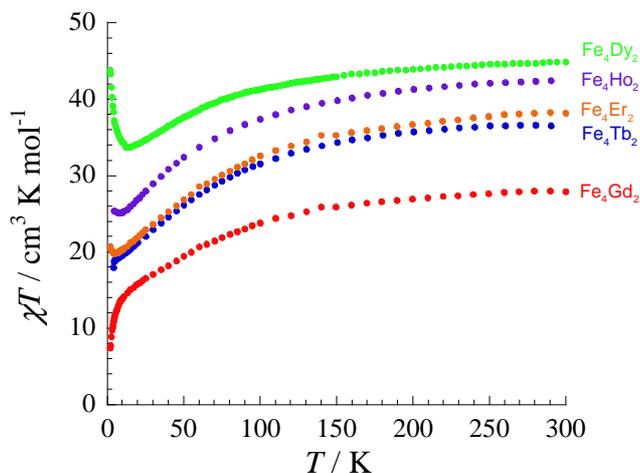


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit von χT für 1 - 5 bei 0,1 T.

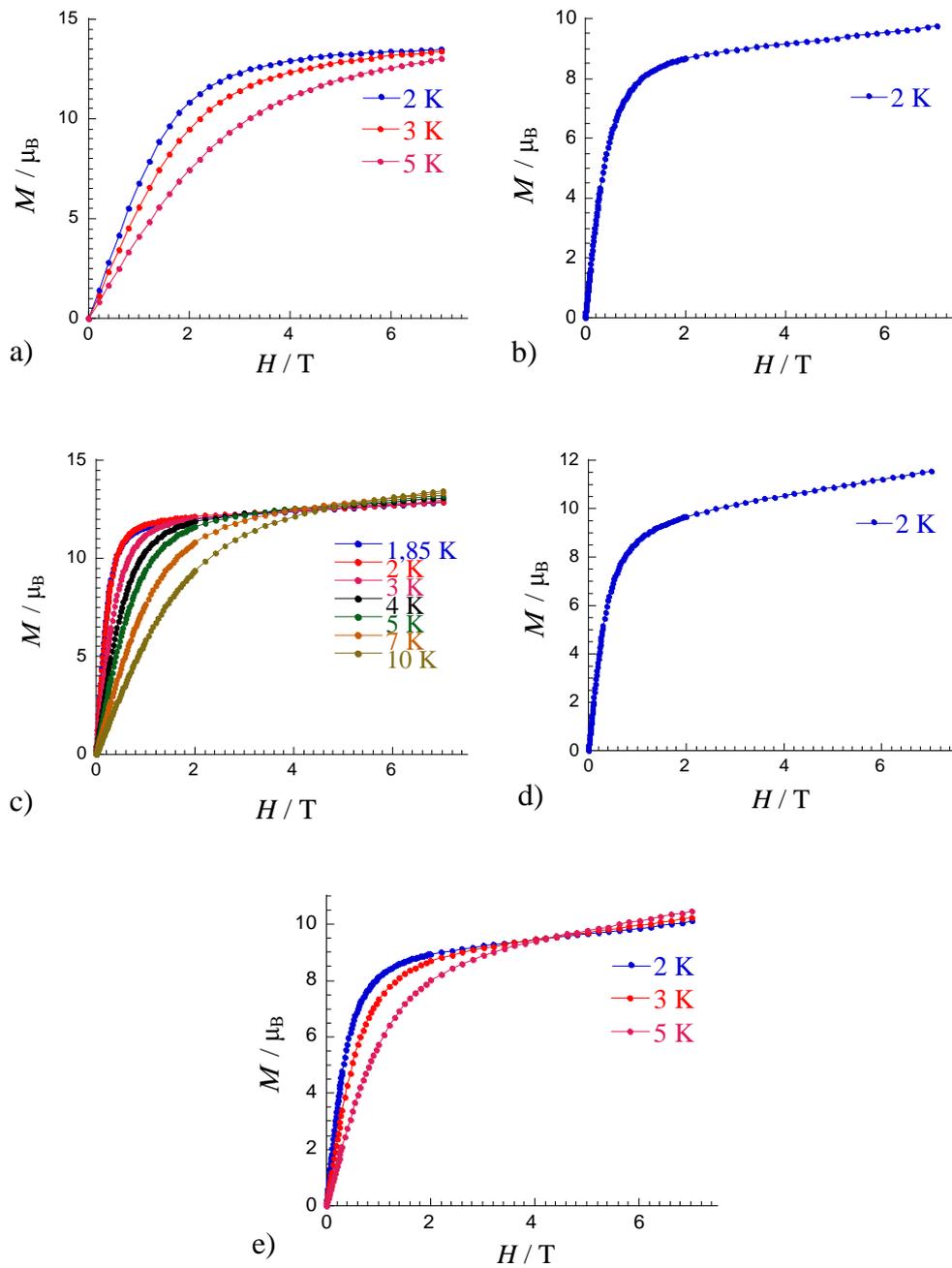


Abbildung 2.2: M gegen H für $[\text{Fe}_4\text{Gd}_2]$ 1 (a), $[\text{Fe}_4\text{Tb}_2]$ 2 (b), $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ 3 (c), $[\text{Fe}_4\text{Ho}_2]$ 4 (d) und $[\text{Fe}_4\text{Er}_2]$ 5 (e).

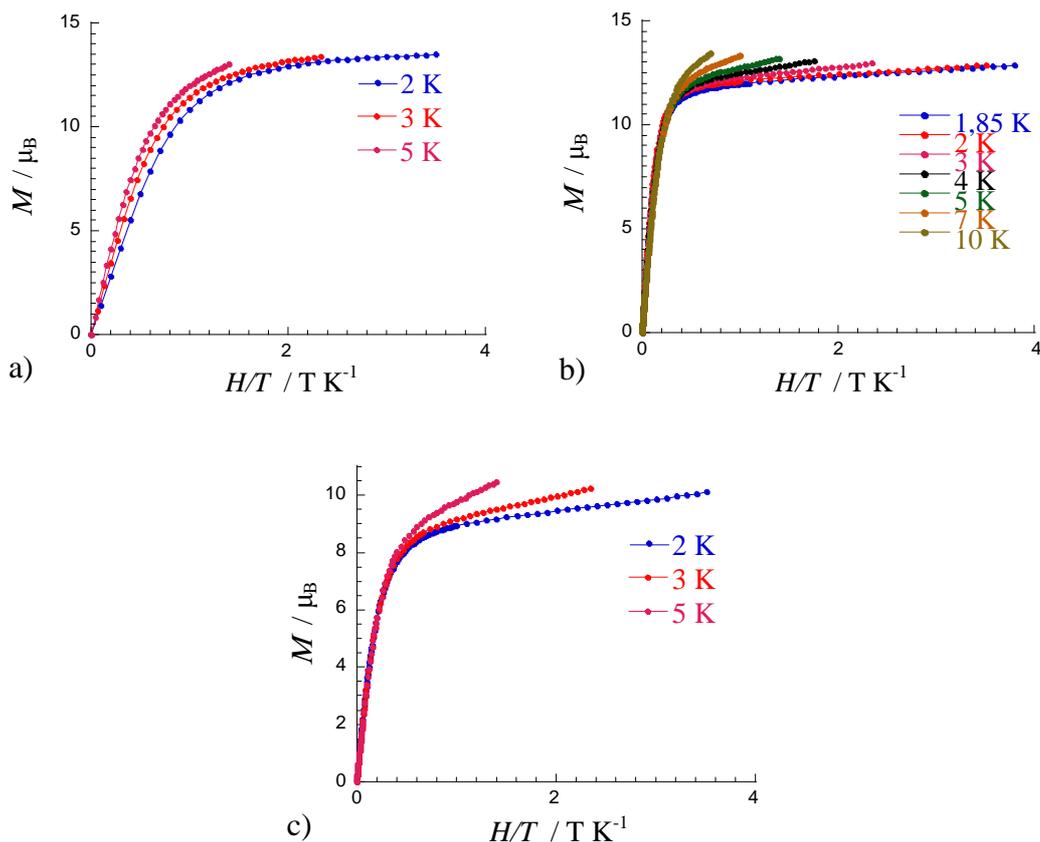


Abbildung 2.3: Reduzierte Magnetisierung für [Fe₄Gd₂] **1** (a), [Fe₄Dy₂] **3** (b) und [Fe₄Er₂] **5** (c).

Anhand der Auftragung der reduzierten Magnetisierung (Abbildung 2.11) kann man erkennen, dass in **3** und **5** keine isotropen Systeme mit ausschließlich besetztem Grundzustand vorliegen. Für solche Systeme würde man eine Überlagerung der Kurven erwarten, wie es näherungsweise für **1** der Fall ist.

Eine langsame Relaxation der Magnetisierung findet in dieser Fe₄Ln₂ Serie nur in den Fe₄Dy₂ und Fe₄Er₂ Verbindungen statt. Die Abwesenheit der out-of-phase Signale im Fe₄Gd₂ Cluster bedeutet einerseits, dass eine langsame Relaxation aufgrund der Beiträge der Fe^{III} Ionen alleine nicht möglich ist. Andererseits suggeriert dies, dass die langsame Relaxation von den anisotropen Ln^{III} Ionen und/oder einer Kombination der Fe^{III} und Ln^{III} Ionen stammt.

Fe₄Dy₂ zeigt eindeutig eine langsame Relaxation der Magnetisierung, da ein starkes in-phase und out-of-phase Signal unterhalb von 6 K in einem dc Nullfeld detektiert wird (Abbildung 2.12), dessen Form und Frequenzabhängigkeit auf SMM Verhalten schließen lässt. Das Maximum des out-of-phase Signals liegt bei einer Frequenz von 300 Hz und bei 3,1 K. Unter Anwendung eines Arrheniusansatzes lassen sich die charakteristische Energiebarriere und der präexponentielle Faktor bestimmen (11,8 K und $5,5 \cdot 10^{-6}$ s, Abbildung 2.13).

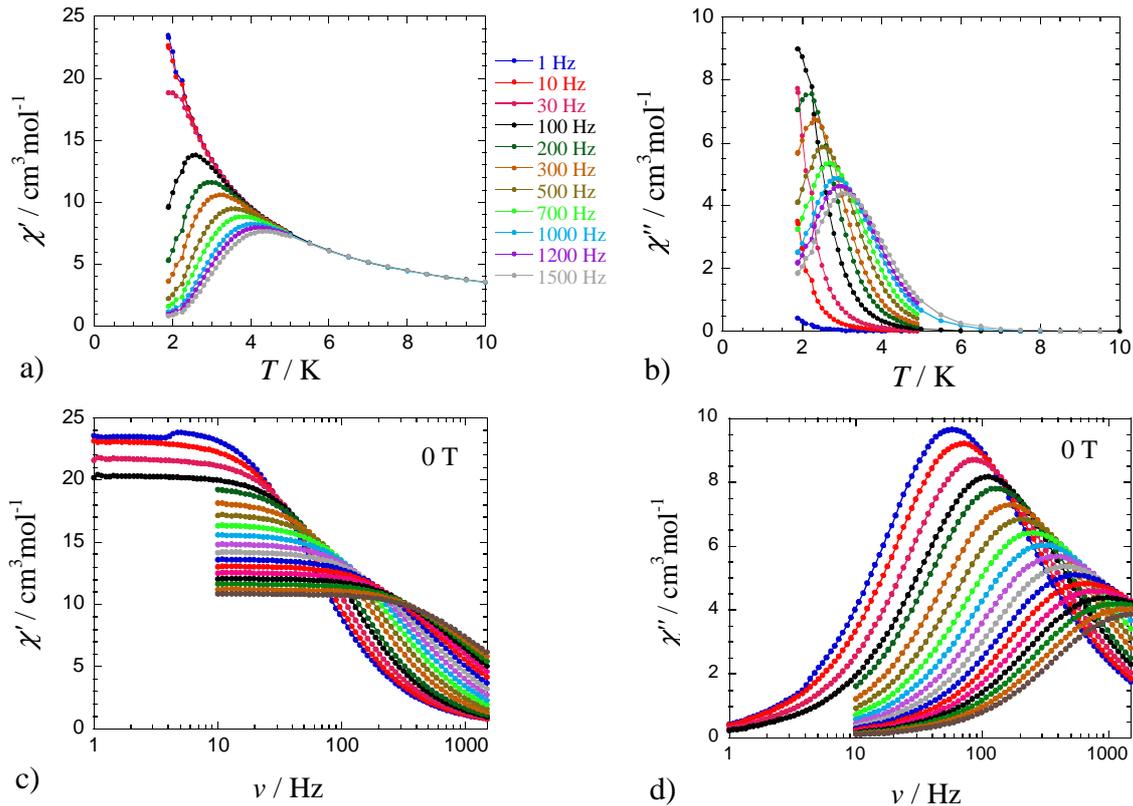


Abbildung 2.4: Temperatur- (a und b) und Frequenzabhängigkeit (c und d) der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ **3** bei einem dc Feld von Null.

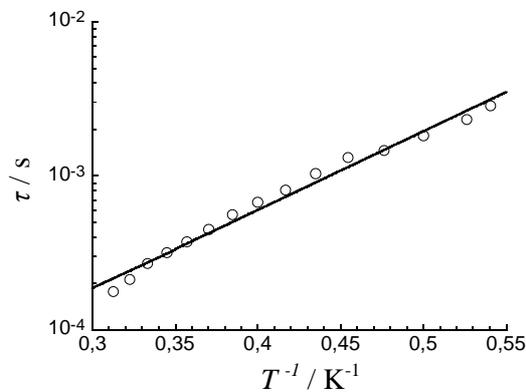


Abbildung 2.5: Bestimmung des präexponentiellen Faktor von $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ **3**.

Um die Relaxationszeit sowie die Quantentunneleffekte oberhalb von 1,8 K weitgehender zu untersuchen, wurde die Frequenzabhängigkeit der ac Suszeptibilität bei 1,8 K mit einem angelegten, schwachen dc Feld gemessen (Abbildung 2.14). Im Nullfeld beträgt die charakteristische Frequenz bei 1,8 K 60 Hz. Mit zunehmendem Feld nimmt diese Frequenz bis auf 5 Hz bei ca. 0,05 T ab, um anschließend wieder zuzunehmen. Somit verlangsamt ein schwaches dc Feld die Relaxationszeit durch Unterdrückung des Quantentunnelns der Magnetisierung, wie schon in einigen anderen SMMs beobachtet.

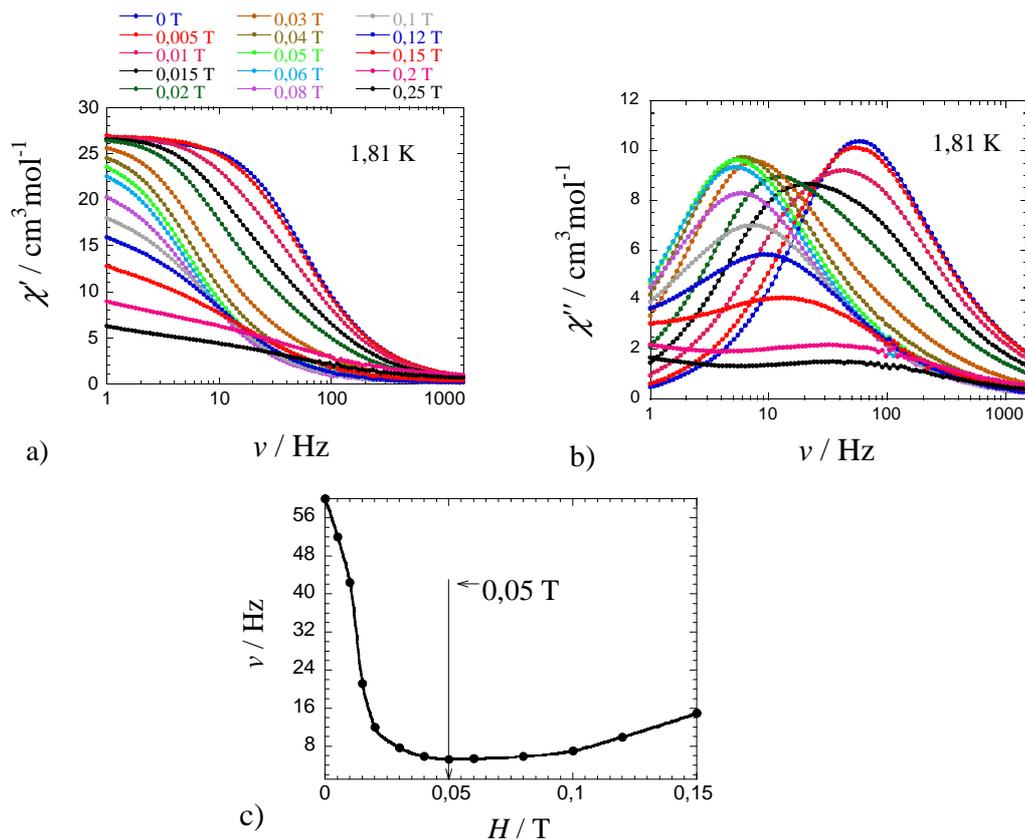


Abbildung 2.6: Bestimmung des optimalen Feldes für [Fe₄Dy₂] **3** anhand der Feldabhängigkeit von χ' gegen ν (a), χ'' gegen ν (b) sowie ν gegen H (c).

Da durch Messung der Relaxationszeit als Funktion des angelegten Feldes das optimale dc Feld gefunden werden kann (Abbildung 2.14c), wird infolgedessen die ac Suszeptibilität als Funktion der Temperatur bei diesem optimalen dc Feld von 0,05 T bestimmt (Abbildung 2.15). Das Anpassen der daraus erhaltenen Daten durch einen Arrheniusansatz führt für das angelegte Feld zu einer Energiebarriere von 22,0 K und einem präexponentiellen Faktor von $1,5 \cdot 10^{-7}$ s (Abbildung 2.16).

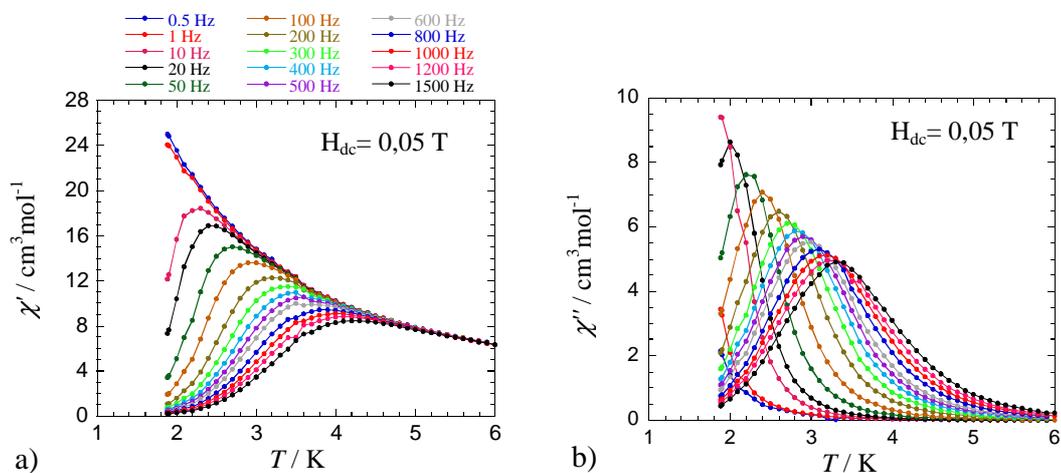


Abbildung 2.7: Temperaturabhängigkeit der in-phase (a) und out-of-phase (b) Komponenten der ac Suszeptibilität für [Fe₄Dy₂] **3** bei einem Feld von 0,05 T.

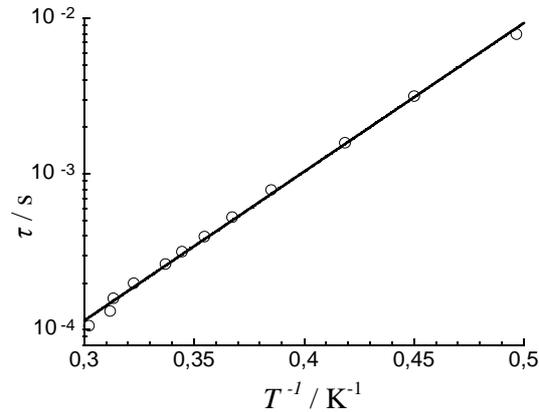


Abbildung 2.8: Bestimmung des präexponentiellen Faktor von $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2] \mathbf{3}$ bei angelegtem Feld von 0,05 T.

Für Fe_4Er_2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der out-of-phase Suszeptibilität im Nullfeld eine starke Frequenzabhängigkeit unterhalb von 4 K, jedoch ohne bis 1,8 K ein Maximum zu erreichen (Abbildung 2.17b). Die Intensität der out-of-phase Komponente ist verglichen mit der in-phase Komponente bei derselben Frequenz mit ca. 5 % eher schwach (Abbildung 2.17a und b). Das Anlegen eines externen dc Feldes führt dazu, dass das out-of-phase Signal nicht nur oberhalb von 1,8 K, sondern auch mit einer gesteigerten Intensität ($\chi''/\chi' = 2:5$) auftritt. Solch ein Verhalten ist charakteristisch für schnelles Nullfeldtunneln der Magnetisierung, welches dann durch das angelegte Feld unterdrückt wird^[45a]. Das Anlegen des dc Feldes führt zu einer Unterteilung der Energieniveaus in Spinpopulationen mit positiven und negativen Werten und vermindert somit die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses^[17d, 60].

Anhand der ac Messungen mit verschiedenen angelegten dc Feldern ist eine starke Feldabhängigkeit von χ'' erkennbar (Abbildung 2.17c - e). Beträgt das angelegte Feld ca. 0,08 T, so beschleunigt sich die langsame Relaxation. Dieses optimale Feld wird anschließend angelegt, um die Frequenzabhängigkeit der dynamischen Suszeptibilität zu untersuchen, wobei die in-phase und out-of-phase Komponenten unterhalb von 2,1 K frequenzabhängig sind (Abbildung 2.17f und g). Die aus diesen Daten bestimmte effektive Energiebarriere beträgt 12,8 K, die Relaxationszeit liegt bei $1,9 \cdot 10^{-7}$ s (Abbildung 2.17h).

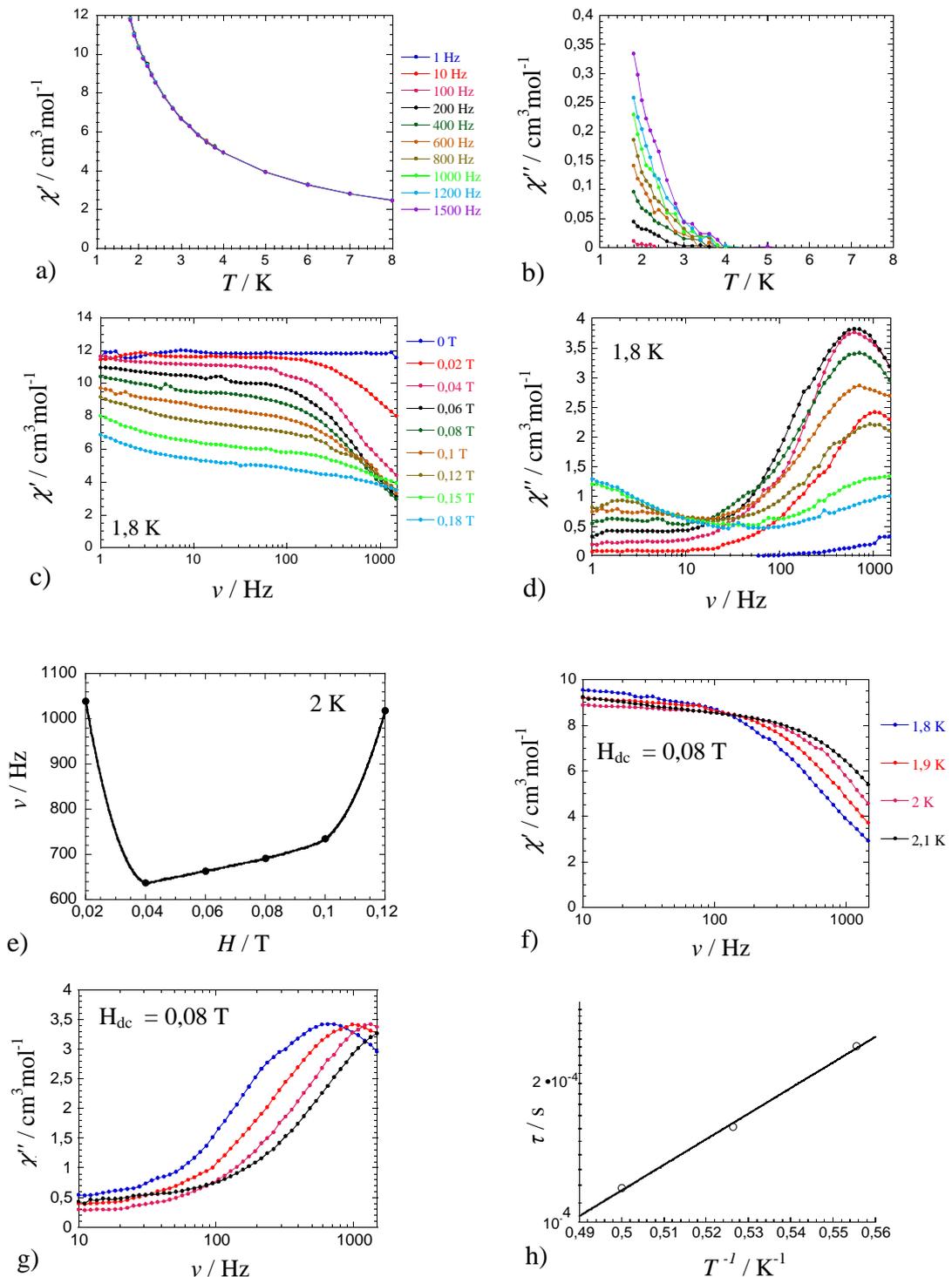


Abbildung 2.9: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der in-phase (a und c) und out-of-phase (b und d) Komponenten für [Fe₄Er₂] **5** bei nicht angelegtem dc Feld, Bestimmung des optimalen Feldes (e), Frequenzabhängigkeit der in-phase (f) und out-of-phase (g) bei einem Feld von 0,05 T sowie Bestimmung des präexponentiellen Faktor von [Fe₄Er₂] **5** bei angelegtem Feld von 0,8 T.

2.4 Mößbauer Spektren von Fe₄Dy₂

Für die Fe₄Dy₂ Verbindung wurden Mößbauermessungen durchgeführt, die im Folgenden diskutiert werden.

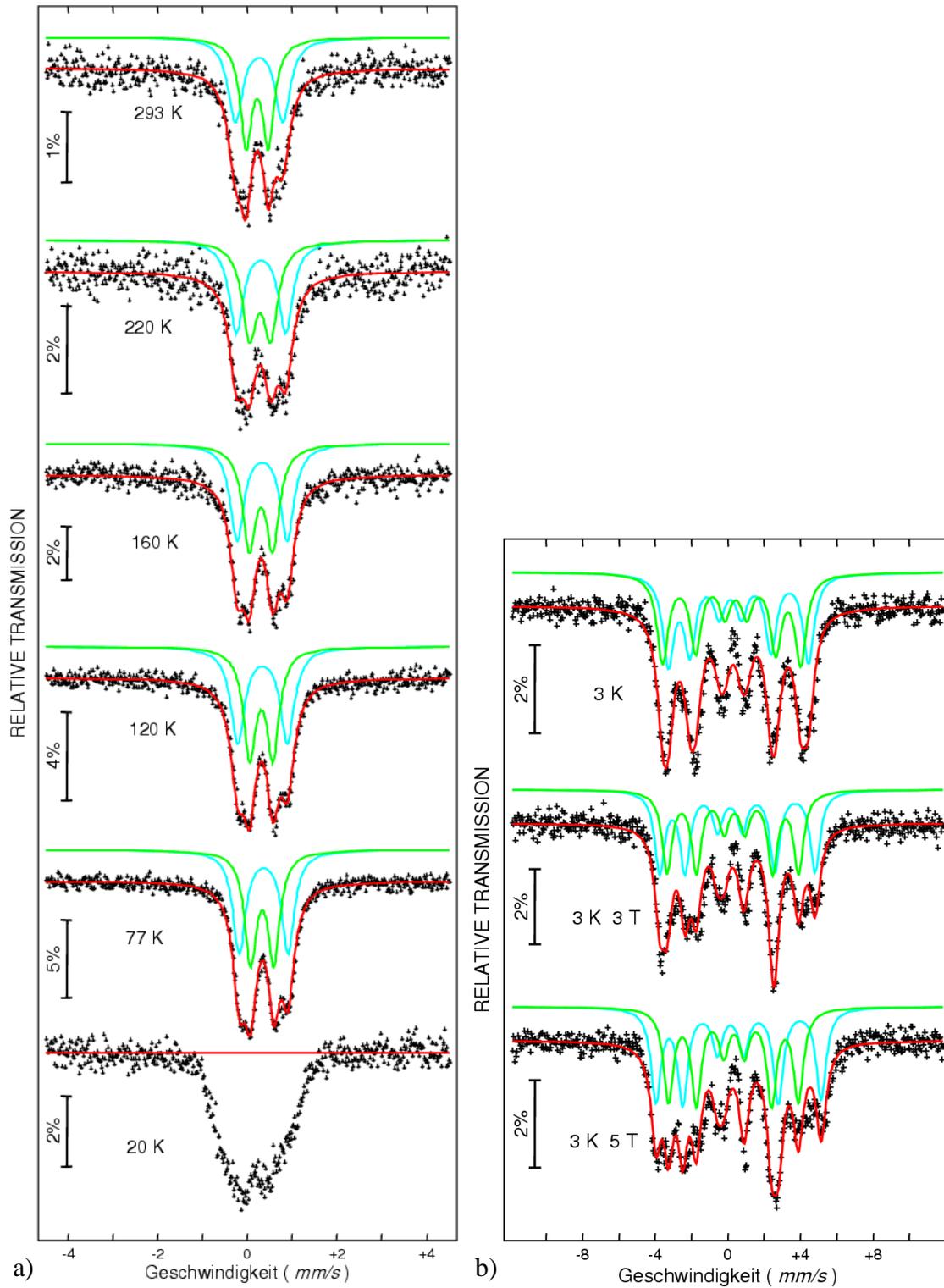


Abbildung 2.18: ⁵⁷Fe Mößbauer Spektrum von Fe₄Dy₂ bei 293 K, 220 K, 160 K, 120 K, 77 K und 20 K (a) sowie bei 3 K und nicht angelegtem magnetischem Feld bzw. bei einem angelegtem Feld von 3 T bzw. 5 T, jeweils (b). Siehe Tabelle 2.2 für den Parameterfit.

T / K	Fe-Atome	$\delta^{[a]}$ / mm s ⁻¹	ΔE_Q / mm s ⁻¹	Γ / mm s ⁻¹	φ / °	B_{eff} */ T
293	Fe _{1,2}	0,363(4)	1,066(6)	0,401(8)		
	Fe _{3,4}	0,339(2)	0,497(4)	0,338(7)		
220	Fe _{1,2}	0,412(6)	1,09(1)	0,39(2)		
	Fe _{3,4}	0,389(7)	0,47(1)	0,39(2)		
160	Fe _{1,2}	0,438(6)	1,117(8)	0,377(4)		
	Fe _{3,4}	0,411(7)	0,520(6)	0,360(6)		
120	Fe _{1,2}	0,447(3)	1,110(5)	0,381(6)		
	Fe _{3,4}	0,420(3)	0,518(4)	0,341(6)		
77	Fe _{1,2}	0,472(1)	1,08(1)	0,345(4)		
	Fe _{3,4}	0,439(1)	0,518(3)	0,325(3)		
3	Fe _{1,2}	0,475	0,44(2)	0,75(2)	54,2 ^[b]	23,92(5)
	Fe _{3,4}	0,435	-0,22(2)	0,75(2)	54,2 ^[b]	23,56(6)
3 K, 3 T	Fe _{1,2}	0,475	0,41(1)	0,73(1)	55,6 ^[b]	26,50(5)
	Fe _{3,4}	0,435	-0,07(1)	0,73(1)	55,6 ^[b]	22,55(6)
3 K, 3 T	Fe _{1,2}	0,475	0,45(1)	0,74(1)	57,6 ^[b]	28,15(4)
	Fe _{3,4}	0,435	-0,03(1)	0,74(1)	57,6 ^[b]	22,22(4)

Tabelle 2.2: Mößbauerdaten für [Fe₄Dy₂] **3**. [a] Relativ zum α -Fe bei RT. Standardabweichungen in Klammern. Die relativen Bereiche des Spektrums ohne angelegtes magnetisches Feld und die Spektren in einem 3 T bzw. 5 T Feld wurden in einem 1:1 Verhältnis beschränkt. Parameter, für die kein Fehler angegeben ist, wurden während der Fits festgelegt. [b] Für Fe_{1,3} bzw. Fe_{2,4} auf dieselben Werte festgelegt. * $B_{\text{eff}} = B_{\text{int}} + B_{\text{angelegt}}$

Die Mößbauermessungen wurden ausschließlich für Fe₄Dy₂ durchgeführt, da es sich bei dieser Verbindung um den einzigen SMM in der Fe₄Ln₂ Reihe handelt. Die Untersuchungen sollten dazu dienen, genaueren Aufschluss über die vorherrschenden Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Ionen im Cluster zu liefern.

Bei Temperaturen höher als 20 K ist das Mößbauerspektrum von **3** paramagnetisch (Abbildung 2.18a). Die Isomerieverschiebung (δ) und das Quadrupolsplitting (ΔE_Q) liegen mit 0,34 - 0,47 mm/s bzw. 0,47 - 1,11 mm/s im, für Fe^{III} high-Spin Ionen, erwarteten Bereich. Das Spektrum konnte jeweils mit zwei Dubletts mit unterschiedlichem Quadrupolsplitting angepasst werden, was auf zwei verschiedene Eisenkoordinationssphären schließen lässt. Dies stimmt mit der zuvor beschriebenen Molekülstruktur und den berechneten Bindungslängenabweichungen (Fe(1) und Fe(2) = 3,95 und 3,82, Fe(3) und Fe(4) = 3,30 und 3,19) überein.

Bei niedrigen Temperaturen (20 K) liegt ein sehr breites Mößbauerspektrum vor, woran deutlich wird, dass hier eine Relaxation mit mittlerer Geschwindigkeit die Absorptionspeaks im Zentrum des Spektrums überlagert. Des Weiteren ist erkennbar, dass die

Relaxationszeit aufgrund der Verbreiterung des Mößbauerspektrums in der gleichen Größenordnung wie die Mößbauer Zeitskala liegt.

Der Geschwindigkeitswechsel der Spinrelaxation von schnell zu langsam im Vergleich zur Mößbauer Zeitskala ist bei 3 K anhand des genau definierten magnetischen Spektrums mit sechs Absorptionslinien offensichtlich. Dieses Spektrum kann mit zwei Sextetts und den Parametern aus Tabelle 2.2 angepasst werden. Dabei werden die besten Fits für ein Nullfeldspektrum bei 3 K anhand einer eingeschränkten Iterationsmethode mit zwei Sextetts erhalten. Hieraus resultiert eine Überlappung dieser zwei, nicht äquivalenten, Sextetts. Da eines davon einen positiven, das andere hingegen einen negativen ΔE_Q Wert aufweist (+0,44 mm/s bzw. -0,22 mm/s), deutet dies darauf hin, dass die Spins der gleichartigen Ionen antiparallel mit einem effektiven Hyperfeinfeld von $B_{\text{eff}} = 23,92$ T bzw. 23,56 T sind.

In Abbildung 2.18b ist das Mößbauerspektrum von **3** bei 3 K und angelegtem äußeren Feld ($B_{\text{angel.}} = 3$ T und 5 T) gezeigt. Die high-Spin d^5 Fe^{III} Ionen sind isotrop, weshalb der lokale Spin dazu neigt, sich in Richtung des angelegten Feldes auszurichten. Wichtig anzumerken ist, dass die Intensität der mittleren Linien 2 und 5 ($\Delta m = 0$) bei angelegtem Feld nicht so stark wie erwartet für Systeme mit intern dominierenden magnetischen Anisotropien zunimmt. Daher scheint das lokale Moment senkrecht zur Richtung des angelegten Feldes ausgerichtet zu sein, obwohl das Gesamtmoment des Clusters in Richtung des angelegten Feldes ausgerichtet ist. Möglicherweise existieren "easy axes" der molekularen Magnetisierung innerhalb des Kristalls, die solange die Ausrichtung der lokalen Spinorientierung bestimmen, bis ein ausreichend großes externes Feld angelegt wird, dass die Energie der internen magnetischen Anisotropie überwinden kann. Um nun alle lokalen magnetischen Momente vollständig entlang des Feldes auszurichten, muss das angelegte Feld anscheinend größer als 5 T sein. Jedoch ist auch bei 3 T bzw. 5 T eine kleine Zunahme des relativen Verhältnisses zwischen dem mittleren und inneren Linienbereich der beiden Sextetts erkennbar. Daraus kann möglicherweise gefolgert werden, dass das effektive Feld dazu tendiert, sich senkrecht zur einfallenden Bestrahlungsrichtung zu orientieren, z.B. parallel zur Richtung des angelegten Feldes und der Probenebene. Diese Eigenschaft wird ebenfalls durch die Betrachtung der Variation des φ Winkels zwischen den elektrischen Feldgradientenachsen und der magnetischen "easy axes" Richtung nahe gelegt: Der Wert des φ Winkels nimmt mit zunehmender Stärke des externen magnetischen Feldes zu und nähert sich immer mehr dem erwarteten Wert von 90° an.

Eine weitere bemerkenswerte Auffälligkeit ist, dass eines der Sextette abnehmende B_{eff}

Werte aufweist. Die Aufspaltung des Fe_{3,4} Spektrums entwickelt sich mit zunehmendem angelegtem Feld zu kleineren Geschwindigkeitswerten hin, während das Fe_{1,2} Spektrum, das die größere Aufspaltung aufweist, sich zu größeren Werten hin entwickelt. Somit nimmt B_{eff} für Fe_{1,2} zu und für Fe_{3,4} ab. Dies ist die zweite und eindeutige mikroskopische Bestätigung der magnetischen Struktur, in der Fe(1)-Fe(3) bzw. Fe(2)-Fe(4) antiferromagnetisch gekoppelt sind. Die Zu- und Abnahme der Werte des gesamt magnetischen effektiven Feldes am Kern mit zunehmendem angelegtem Feld beweisen, dass die Ausrichtung der effektiven magnetischen Flussdichte am Eisenkern für die Zunahme des effektiven Feldes dasselbe bzw. für die Abnahme das entgegengesetzte Vorzeichen des magnetischen Feldes besitzt.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass anhand der Mößbauerspektren den Fe(1)-Fe(3) bzw. Fe(2)-Fe(4) Wechselwirkungen eine antiferromagnetische Kopplung zugeordnet werden kann. Eine eindeutige Einteilung über die vorherrschenden Dysprosium/Dysprosium-, Dysprosium/Eisen- bzw. den Fe(1)-Fe(2) und Fe(3)-Fe(4) Wechselwirkungen in ferro- oder antiferromagnetisch kann jedoch nicht getroffen werden.

2.5 Vergleich mit isostrukturellen Fe₄Ln₂ Serien

Um den sterischen Anspruch des Liganden und den damit verbundenen Einfluss auf die resultierende Kristallstruktur genauer zu untersuchen, wurden im Arbeitskreis Powell weitere Fe₄Ln₂ Cluster mit bdeaH₂^[61a] als auch mit *N*-Ethyl-diethanolamin^[61b] als Liganden synthetisiert. Tatsächlich resultierten daraus Kristalle mit einem zu **1** - **5** vergleichbaren Aufbau. Zum Vergleich der Molekülstruktur sind die entsprechenden Fe₄Gd₂ Cluster in Abbildung 2.19 dargestellt.

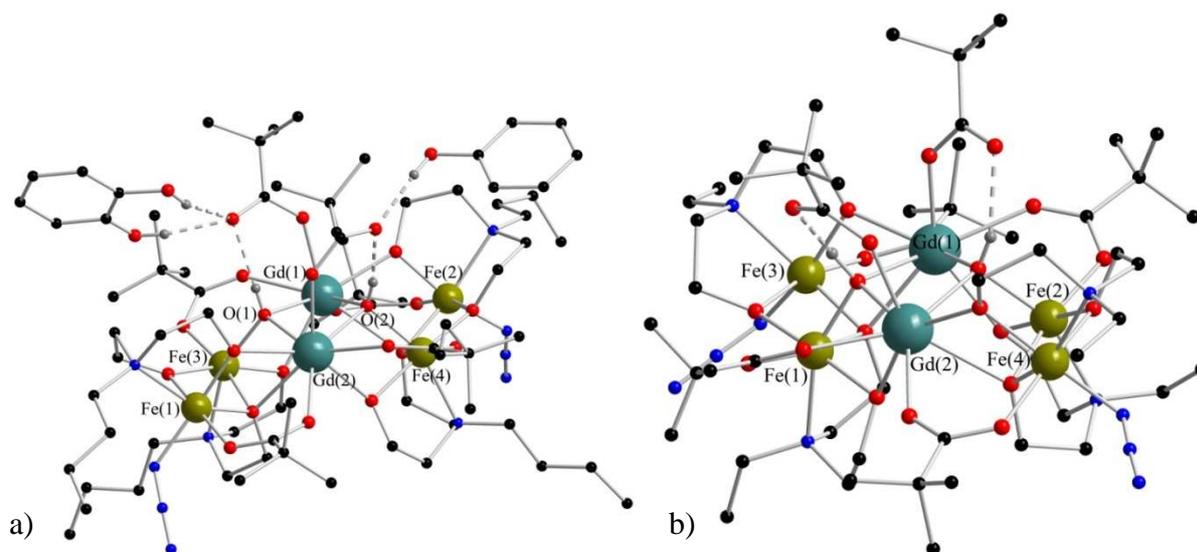


Abbildung 2.19: Fe₄Gd₂ mit bdeaH₂ (a) und *N*-Ethyl-diethanolamin (b).

Dabei wird deutlich, dass die Länge der Alkylkette des Liganden einen Einfluss auf das resultierende Strukturmotiv besitzt. So entspricht die mit *N*-Ethyl-diethanolamin synthetisierte Verbindung Cluster **1** fast vollständig. Zwar sind anstatt des Phenolmoleküls in **1** nun zwei MeOH Moleküle pro Fe₄Gd₂ Molekül im Kristall vorhanden (diese sind der Übersichtlichkeit halber in Abbildung 2.19b nicht gezeigt), jedoch besitzen Fe(1) und Fe(2) bzw. Fe(3) und Fe(4) die identische Koordinationsumgebung wie in **1**. So sind Fe(1) und Fe(2) O₅N koordiniert, Fe(3) und Fe(4) hingegen O₄N₂ umgeben. Des Weiteren sind Fe(1), Fe(3) und Gd(1) wie in **1** über O(3) μ_3 -verbrückend miteinander verbunden, eine μ_3 -Verknüpfung zwischen Fe(1), Fe(3) und Gd(2) existiert in beiden Fällen nicht (Abbildung 2.20a und c). Auch die Ausbildungen der Wasserstoffbrückenbindungen kommen in beiden Verbindungen durch dieselben beteiligten Moleküle zustande. Im Gegensatz dazu entspricht die Struktur des Fe₄Gd₂ Clusters mit bdeaH₂ nicht der Struktur von **1**, sondern ist mit der von **5** identisch. Zum einen sind, wie in Abbildung 2.19a zu sehen ist, zwei Phenolmoleküle an die monokoordinierenden Pivalate per Wasserstoffbrückenbindung gebunden und der Pivalatligand für die O(1)-H(22)-O(22) Bindung ist nicht an das Gd(2), sondern an das Gd(1)

gebunden. Zum anderen erfolgt auch die μ_3 -Verknüpfung von Fe(1) und Fe(3) nicht, wie in den anderen beiden Fe₄Gd₂ Clustern, über das O(3) mit dem Gd(1), sondern mit dem Gd(2) über das O(4) (Abbildung 2.20b). Im Gegensatz zu den vorgestellten Verbindungen **1** - **5** findet bei der Verwendung von bdeaH₂ zur Fe₄Ln₂ Clustersynthese keine Strukturumwandlung in Abhängigkeit des Lanthanoids statt. Es ergibt sich stattdessen nur dieses eine Strukturmotiv, welches für die entsprechenden Fe₄Ln₂ Verbindungen identisch ist.

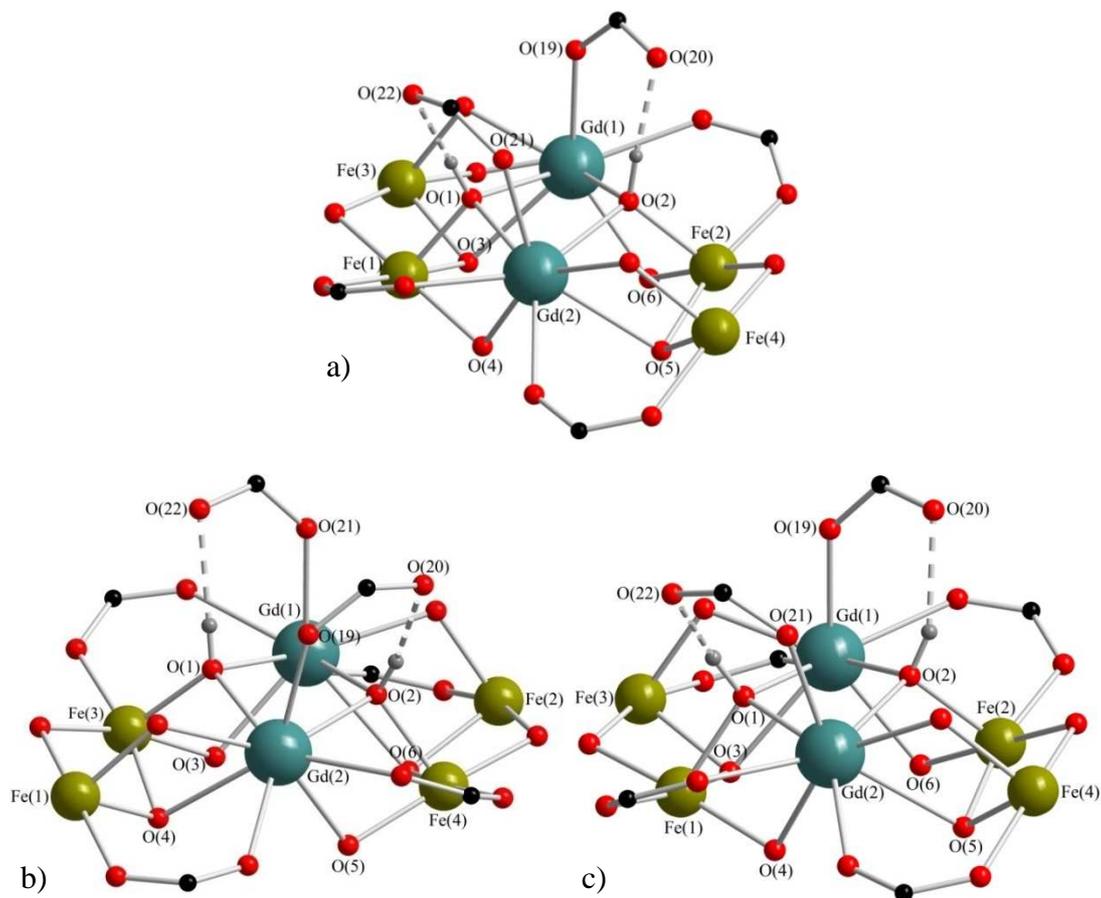


Abbildung 2.20: Vergleich der Fe₄Gd₂ Kernstrukturen mit mdeaH₂ (a), bdeaH₂ (b) und *N*-Ethyldiethanolamin (c).

Die mdeaH₂ und *N*-Ethyldiethanolamin Cluster weisen bis zum jeweiligen Fe₄Er₂ Cluster dasselbe, von den bdeaH₂ Clustern verschiedene, Motiv auf. Synthetisiert man die entsprechenden Fe₄Er₂ Cluster, so wandelt sich in beiden Fällen das Strukturmotiv in das der bdeaH₂ Cluster um. Wahrscheinlich ist dies auf zwei verschiedene Effekte zurückzuführen. Sowohl der sterische Anspruch des Liganden als auch die Größe des Lanthanoids scheinen eine Rolle zu spielen. Zwar ist die Zunahme des Ionenradius innerhalb der Reihe der Lanthanoide aufgrund der Lanthanoidkontraktion verhältnismäßig klein, auffällig ist jedoch, dass die Strukturumwandlung beim jeweiligen Fe₄Er₂ Cluster erfolgt. Das die Größe des

Lanthanoids nicht der alleinige Grund sein kann, verdeutlichen die Cluster mit bdeaH₂ als Liganden, da für sie immer, unabhängig vom Lanthanoid, dasselbe Motiv erhalten wird. Somit muss wohl eine Kombination dieser Effekte in Betracht gezogen werden, wenn man dieses Verhalten erklären will.

Eine Gegenüberstellung der magnetischen Daten der verschiedenen Serien ist in Tabelle 2.3 dargestellt. In allen Serien ist jeweils nur der Dysprosiumkomplex ein SMM. Für bdeaH₂ weist auch der Erbiumcluster SMM Eigenschaften auf, für mdeaH₂ ist dies erst nach Anlegen eines externen Feldes der Fall und mit *N*-Ethyl-diethanolamin besitzt die Erbiumverbindung weder im Nullfeld, noch bei angelegtem Feld SMM Eigenschaften.

Verbindung	Im Nullfeld	Bei angelegtem Feld von 0,05 T
Fe ₄ Dy ₂ (mdeaH ₂) 1	$\Delta E = 11,8 \text{ K}$ $\tau = 5,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$	$\Delta E = 22,0 \text{ K}$ $\tau = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ s}$
Fe ₄ Dy ₂ (edeaH ₂) ^[61b]	$\Delta E = 9,2 \text{ K}$ $\tau = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}$	$\Delta E = 22,9 \text{ K}$ $\tau = 6,4 \cdot 10^{-8} \text{ s}$
Fe ₄ Dy ₂ (bdeaH ₂) ^[61a]	$\Delta E = 16,5 \text{ K}$ $\tau = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ s}$	$\Delta E = 21,2 \text{ K}$ $\tau = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$
Fe ₄ Er ₂ (mdeaH ₂) 5	Kein Signal	$\Delta E = 12,8 \text{ K}$ $\tau = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ s}$
Fe ₄ Er ₂ (edeaH ₂) ^[61b]	Kein Maximum bis 1,8 K	
Fe ₄ Er ₂ (bdeaH ₂) ^[61a]	$\Delta E = 18,2 \text{ K}$ $\tau = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$	Hierfür liegen keine Daten vor

Tabelle 2.3: Einfluss der Liganden auf die magnetischen Eigenschaften.

Eine allgemein gültige Tendenz, die Rückschlüsse auf den Einfluss des Liganden zulässt, ist in den magnetischen Daten nicht erkennbar. Betrachtet man die Fe₄Dy₂ Verbindungen, so stellt man fest, dass sowohl die Energiebarriere als auch die Relaxationszeit im Nullfeld für den Liganden mit dem kürzesten Alkylrest, Cluster **1**, größer bzw. länger ist als für die Verbindung mit dem längeren Ethylrest. Die größte Energiebarriere bzw. die längste Relaxationszeit der drei Verbindungen besitzt im Nullfeld die Butylverbindung. Diese Verhältnisse kehren sich jedoch bei einem angelegten Feld um, so dass die Reihenfolge hinsichtlich der SMM Eigenschaften dann Ethylcluster > Methylcluster > Butylcluster lautet.

Verwendet man bdeaH₂, so findet keine Strukturumwandlung beim Fe₄Er₂ Cluster statt. Für diesen lässt sich auch im Nullfeld eine Energiebarriere und eine Relaxationszeit bestimmen, die in einer vergleichbaren Größenordnung wie der entsprechende Fe₄Dy₂ Cluster

liegt. Somit ist auch der Fe₄Er₂ Cluster ein SMM. Eventuell führt die Strukturumwandlung im Falle des *N*-Ethyl-diethanolamin dazu, dass weder im Nullfeld noch bei angelegtem Feld SMM Eigenschaften nachweisbar sind. In Verbindung **5** ist, wie in Abschnitt 2.3. gezeigt, ein in-phase und out-of-phase Signal im Nullfeld vorhanden, ohne jedoch das Maximum bis 1,8 K zu erreichen. Bei angelegtem Feld jedoch werden SMM Eigenschaften eindeutig erkennbar. Im angelegtem Feld besitzt **5** im Vergleich zu **1** eine deutlich geringere Energiebarriere (12,8 K im Vergleich zu 22 K), die Relaxationszeit ist mit $1,9 \cdot 10^{-7}$ s aber geringfügig größer als die von **1** mit $1,5 \cdot 10^{-7}$ s. Ein Vergleich mit Fe₄Er₂ (bdeaH₂) kann nur im Nullfeld angestellt werden, da die Daten unter angelegtem Feld für diese Verbindung noch nicht vorliegen. Auch in diesem Vergleich ist die Relaxationszeit von **5** geringfügig größer, die Energiebarriere jedoch erneut niedriger als in der Fe₄Er₂ (bdeaH₂) Verbindung.

Somit können im Rahmen dieser Serien mit bdeaH₂ die besten, mit mdeaH₂ die zweitbesten und mit *N*-Ethyl-diethanolamin die drittbesten Ergebnisse hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften erhalten werden.

3 Co^{III}_xLn_x Verbindungen

Nach den erfolgreichen Synthesen der Verbindungen **1** - **5** entstand die Idee, das dort verwendete Syntheseprinzip auf die Darstellung von Cobalt/Lanthanoid-Systemen zu übertragen.

3.1 Co^{III}₂Ln₂ Reihe

Setzt man Co^{II}Br₂ · 6 H₂O mit bdeaH₂, Dy(NO₃)₃ · 6 H₂O und Pivalinsäure in einem 1:1 Gemisch aus CH₃CN/CH₂Cl₂ um, so erhält man nach ca. einem Monat Kristalle der Verbindung [Co^{III}₂Dy₂(μ₃-OH)₂(bdea)₂(piv)₄(NO₃)₂] · 1½ CH₂Cl₂ · ½ CH₃CN (**6**, Abbildung 3.1). Während der Reaktion werden die eingesetzten Co^{II} Ionen in die Oxidationsstufe +III überführt, weshalb die in **6** vorliegenden, oktaedrisch umgebenen, low-Spin Cobaltionen ausschließlich gepaarte Elektronen aufweisen. Eventuell vorhandene magnetische Eigenschaften resultieren daher nur aus Wechselwirkungen zwischen den Lanthanoidatomen. Dies ist für alle in diesem Kapitel besprochenen Co_xLn_x Verbindungen charakteristisch. Anhand der in diesem Kapitel vorgestellten Synthesemethoden gelingt es somit, die Co^{III} Ionen als "anorganische Ligandenhülle" zur Isolierung der einzelnen Lanthanoidcluster voneinander zu verwenden. Diese können bereits schon eventuell selbst über SMM Eigenschaften und somit als Precursor zur Darstellung größerer Aggregate in Zukunft dienen.

Die Kernstruktur von **6** setzt sich aus zwei defekten, über die Flächen aneinander kondensierten, verzerrten Würfeln zusammen, wobei die Dysprosiumatome okta- und die Cobaltatome hexakoordiniert sind. Die Koordinationssphäre der Cobaltatome besteht aus einem η²: η¹: η²: μ₃-gebundenen bdea²⁻ Molekül sowie dem μ₃-verbrückenden O(1) bzw. O(1'). Komplettiert wird die Koordinationssphäre durch je ein Sauerstoffatom der beiden η¹: η¹: μ₂-gebundenen Pivalatliganden, woraus sich eine O₅N Koordinationssphäre ergibt. Die Dysprosiumatome sind ausschließlich von Sauerstoffatomen umgeben. Ein jedes Dysprosiumatom ist zu den Cobaltatomen über je eine Carboxygruppe der Pivalatliganden und über ein Alkoxysauerstoffatom eines bdea²⁻ Liganden verbunden. Zusätzlich besitzen sie jeweils noch einen η¹: η¹: μ₁-gebundenen Nitratliganden und die beiden μ₃-verbrückenden O(1) bzw. O(1') verbinden sie miteinander.

Die Co-O-Bindungslängen liegen aufgrund der Oxidationsstufe der Cobaltatome in einem Bereich von 1,887(4) - 1,916(4) Å, während die Dy-O-Bindungen mit 2,259(4) - 2,396(4) Å erwartungsgemäß länger sind. Die Abweichung der Kernstruktur von der idealen Würfelstruktur wird deutlich, wenn man die beteiligten Winkel betrachtet (Co(1)-O(1)-Dy(1): 97,46(17)°; Co(1)-O(4)-Dy(1): 102,46(17)°). Der für die magnetischen Austauschwechsel-

wirkungen entscheidende Winkel ist der $\text{Dy}(1)\text{-O}(1)\text{-Dy}(1')$ - bzw. $\text{Dy}(1)\text{-O}(1')\text{-Dy}(1')$ Winkel, der $113,64(17)^\circ$ beträgt.

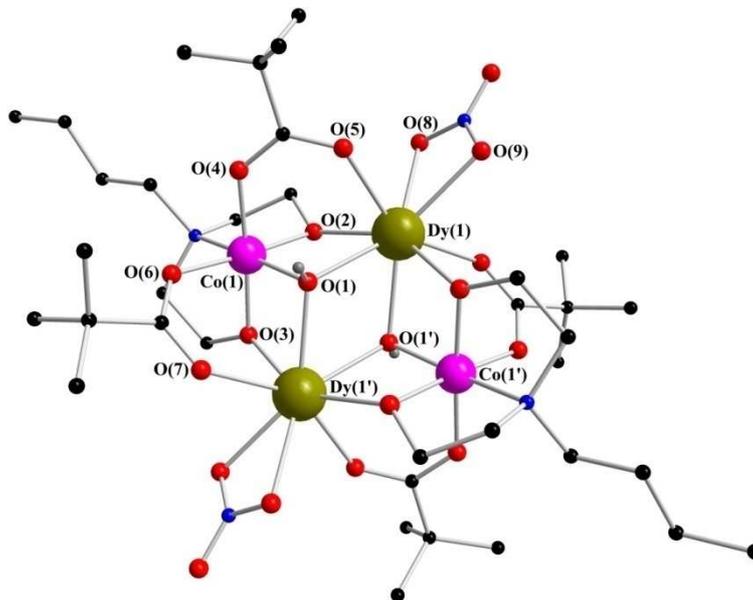


Abbildung 3.1: Struktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2]$ **6** im Kristall, der in Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert.

Das χT Produkt von **6** beträgt $32,27 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ bei 300 K und 1 T (Abbildung 3.2a). Über den relativ großen Temperaturbereich von 300 K bis 50 K bleibt dieses auch nahezu konstant ($31,23 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ bei 50 K), bevor es anschließend unterhalb von 50 K sehr stark abnimmt und sich bei 1,8 K auf $8,63 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ beläuft. Dieser Kurvenverlauf deutet auf im Cluster vorherrschende antiferromagnetische Wechselwirkungen und/oder magnetische Anisotropien hin.

Einen weiteren Hinweis auf das Vorhandensein von magnetischen Anisotropien liefert die Feldabhängigkeit der Magnetisierung (Abbildung 3.2b). Hier findet im Bereich von 0 T bis 1 T eine schnelle Magnetisierung statt, wohingegen sie oberhalb von 1 T zwar noch ansteigt, sich im Vergleich zum schwachen Feld jedoch deutlich verlangsamt. Eine vollständige Sättigung wird auch bei 7 T und 1,8 K ($\mu_B = 12,87$) nicht erreicht. Dies und die Abweichung der Kurven im Bereich des schwachen Feldes bei 1,8 K und 3 K voneinander legen ebenfalls das Vorhandensein von magnetischer Anisotropie nahe.

Verbindung **6** zeigt jedoch keine out-of-phase Signale, weshalb es sich bei **6** nicht um einen SMM handelt.

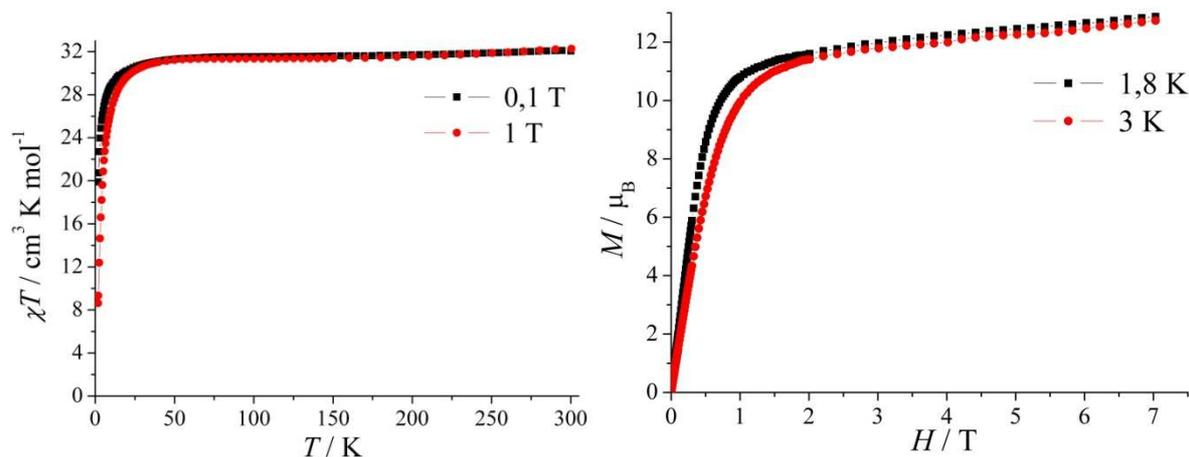


Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit von χT für [Co₂Dy₂] **6** bei 0,1 T und 1 T (a), Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (b).

Nach der erfolgreichen Synthese einer Cobalt/Lanthanoid Verbindung stellte die Insertion von Azid in eben dieses Co₂Dy₂-Kerngerüst das nächste Syntheseziel dar. Hintergrund ist die Eigenschaft des Azids, ferromagnetische Wechselwirkungen zwischen einzelnen Metallatomen verstärken zu können^[58]. Die schon in der Literatur erwähnte Idee hierbei ist die Substitution der OH Ionen durch Pseudohalogenide bzw. Azidionen, wodurch man sich einer erhöhte Wahrscheinlichkeit von SMM Verhalten verspricht^[62].

Führt man hierfür eine Reaktion analog zur Durchführung von **6** durch, setzt jedoch zusätzlich Natriumazid ein, so erhält man Kristalle der Zusammensetzung [Co^{III}₂Dy₂(μ₃-N₃)_{1,38}(μ₃-OH)_{0,62}(bdea)₂(piv)₆(pivH)₂] (**7**), die ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisieren (Abbildung 3.3).

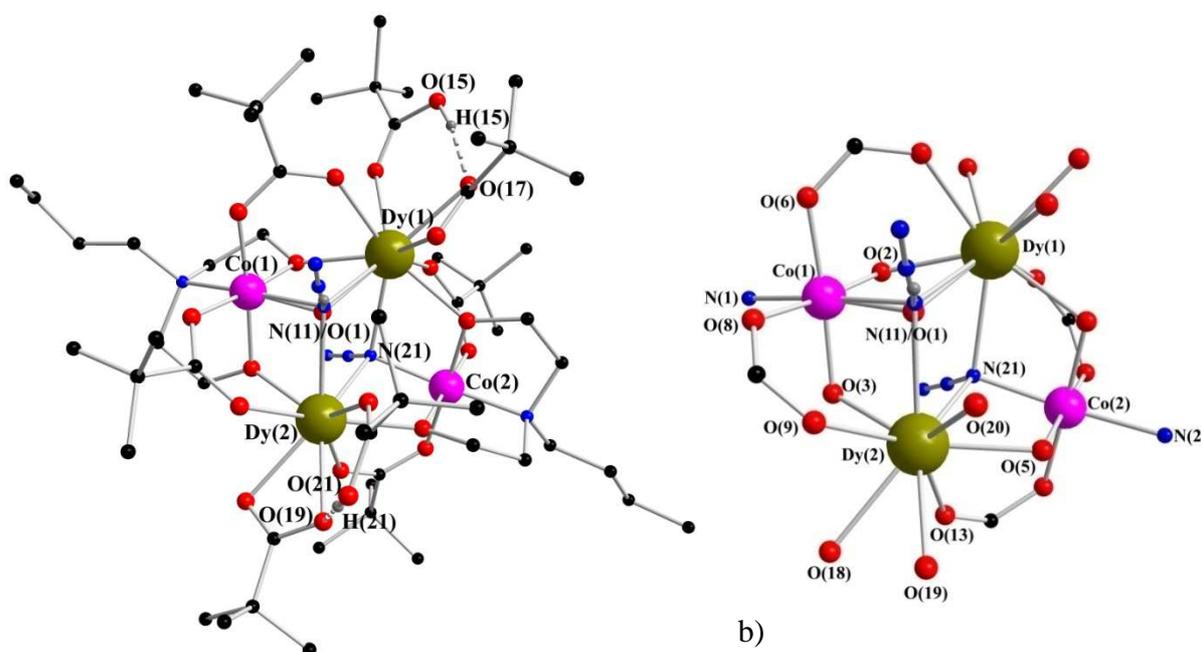


Abbildung 3.3: Molekül- (a) und Kernstruktur (b) von [Co^{III}₂Dy₂(μ₃-N₃)_{1,38}(μ₃-OH)_{0,62}] **7** im Kristall.

Die Molekülstruktur von **7** ist größtenteils mit der von **6** vergleichbar. Auffälligster Unterschied ist die nur partielle Substitution der μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatome O(1) bzw. O(1') durch Azidliganden. Im Falle des O(1') verläuft die Substitution vollständig, im Gegensatz dazu wird O(1) nur partiell durch einen weiteren Azidliganden ersetzt.

Die Dysprosiumatome sind in **7** nicht achtfach, sondern neunfach und kubisch einfach überkappt antiprismatisch koordiniert. Die in **6** an die Dysprosiumatome $\eta^1: \eta^1: \mu_1$ -gebundenen Nitratliganden sind durch einen $\eta^1: \eta^1: \mu_1$ -koordinierten Pivalatliganden ersetzt. Ein weiteres, $\eta^1: \mu_1$ -monodentates Pivalat nimmt jeweils die neue neunte Koordinationsstelle ein. Diese bilden jeweils eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Alkoxy-sauerstoffatom des $\eta^1: \eta^1: \mu_1$ -gebundenen Pivalats (O(15)-H(15)-O(17) sowie O(21)-H(21)-O(19)). Die restliche Koordinationssphäre der Dysprosiumatome ist identisch mit der in **6**.

Co(2) besitzt durch die Substitution der Hydroxogruppe nun anstatt einer O₅N Koordinationsumgebung wie in **6** eine O₄N₂ Koordinationssphäre. Im Falle des Co(1) führt die nur partielle Verdrängung der Hydroxogruppe durch den Azidliganden zu einer O_{4,32}N_{1,68} Koordinationsumgebung. Die Insertion des Azids indes hat keine Auswirkungen auf die Co-O-Bindungslängen, die nahezu mit denen in **6** identisch sind (1,875(3) - 1,920(3) Å gegenüber 1,887(4) - 1,916(4) Å). Die Dy-O-Bindungen hingegen weisen, aufgrund der gegenüber **6** erhöhten Koordinationszahl, einen größeren Bereich und eine deutliche Verlängerung einiger Bindungen auf (2,265(3) - 2,528(3) Å verglichen mit 2,259(4) - 2,396(4) Å). Es ist anzunehmen, dass die Hydroxosubstitution bei dieser Reaktion nur deshalb teilweise abläuft, da die Co-N-Bindungen die Co-O-Bindungen nicht gleichwertig ersetzen können. Betrachtet man die Co(2)-N(21)-Bindung, so besitzt diese eine zu Co-O in **6** vergleichbare Länge (1,926(4) Å), die Co(1)-N(11)-Bindung ist jedoch mit 2,01(2) Å deutlich länger, wodurch wahrscheinlich die partielle Besetzung mit Sauerstoff nötig wird, um die Struktur ausbilden zu können. Eine deutliche Verlängerung erfahren auch die Dy-N₃-Bindungen (2,45(2) - 2,606(4) Å) gegenüber der entsprechenden Dy-O-Bindung in **6** (2,377(4) Å). Die Sauerstoffsubstitution beeinflusst ebenso die Größen der Winkel. Beträgt der Dy(1)-O(1)-Dy(1')-Winkel in **6** noch 113,64(17)°, so sind die Dy(1)-N(21)-Dy(2)- bzw. Dy(1)-N(11)-Dy(2)-Winkel etwas spitzwinkliger (106,74(14)° bzw. 111,5(7)°). Der Dy(1)-O(1)-Dy(2) Winkel ist jedoch zur Kompensation stumpfwinkliger (118,8(4)°).

7 wurde magnetisch nicht untersucht, da sich die Analyse und Zuordnung der magnetischen Daten als unlösbar erwiesen hätte. Die partielle Substitution der Sauerstoffatome durch den Azidliganden verhindert die Zuordnung der einzelnen Beiträge der jeweiligen Atome zum magnetischen Gesamtmoment sowie die Bestimmung der

Kopplungskonstanten. In **7** konnten die Azidliganden nur partiell eingebunden werden, die Darstellung einer Verbindung, in der diese die μ_3 -verknüpfenden Sauerstoffatome vollständig ersetzen, war mit bdeaH₂ und verschiedenen eingesetzten Dysprosiums Salzen nicht möglich. Obwohl diese Reaktionen in unterschiedlichen Lösungsmitteln und mit verschiedenen molaren Ligand/Metall Verhältnissen durchgeführt wurden, lieferten diese nicht das gewünschte Ergebnis. Verwendet man jedoch mdeaH₂ und Praseodymnitrat als Ligand bzw. Salz, so resultiert daraus bei ansonsten analoger Reaktionsdurchführung zu **6** und **7** Verbindung **8** ($[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{mdea})_2(\text{piv})_6(\text{pivH})_2]$, Abbildung 3.4).

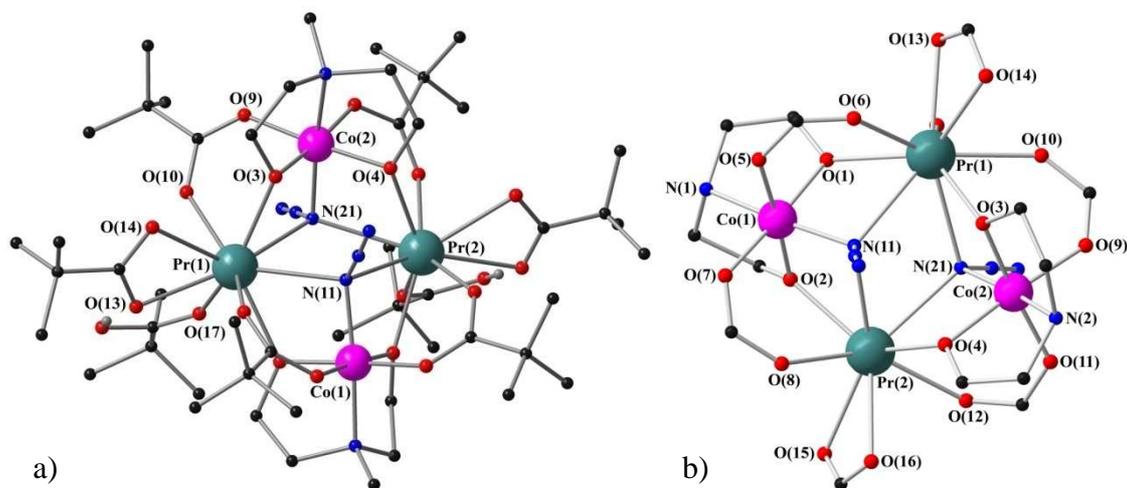


Abbildung 3.4: Molekül- (a) und Kernstruktur (b) von $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2]$ **8** im Kristall.

Zwar kristallisiert **8** in der Raumgruppe $P2_1/c$ und nicht wie die beiden vorherigen Strukturen in $P\bar{1}$, jedoch ist die Molekülstruktur bis auf das nicht Vorhandensein eines oder mehrerer μ_3 -verbrückender Sauerstoffatome (und den kürzeren Alkylrest des Diethanolamins) identisch. Die in **7** noch partielle Substitution von O(1) durch den Azidliganden ist in **8** vollständig gelungen. Aus diesem Grund besitzen nun beide Cobaltatome eine O₄N₂ Koordinationsgeometrie. Die Co(1)-N(11)-Bindung ist mit 1,92(2) Å mit der in **7** vollständig substituierten Co-N-Bindung identisch, ähnliches gilt für die Co-O-Bindungslängen, die sich im gleichen Bereich wie in **6** und **7** befinden (1,887(15) - 1,915(14) Å). Die zuvor in **7** längere Co-N-Bindung (Co(2)-N(21)) verkürzt sich in **8** von 2,01(2) Å auf 1,958(17) Å, während die Ln-N-Bindungen keine großen Unterschiede zu **7** aufweisen (2,632(17) - 2,69(2) Å). Die ausgebildeten Ln-(N₃)-Ln-Winkel betragen 112,4(6)° bzw. 113,0(6)° und ähneln damit eher den Dy-O-Dy-Winkeln in **6** (113,64(17)°) anstatt den Dy-N₃-Dy-Winkeln in **7** (106,74(14)° bzw. 111,5(7)°).

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen an **8** sind in Abbildung 3.5 wiedergegeben. Bei 300 K und 0,1 T liegt das χT Produkt bei 3,27 cm³K/mol (Abbildung

3.5a). Bis 150 K bleibt es nahezu konstant, zwischen 150 K und 75 K nimmt es langsam von $3,16 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ auf $2,88 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ ab und unterhalb von 75 K sinkt es rapide auf einen Wert von $0,33 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ bei 1,8 K. Erneut legt dieser Kurvenverlauf die Annahme von dominierenden antiferromagnetischen Wechselwirkungen in **8** nahe.

Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung wurde bei 2 K bis 7 K durchgeführt und ist in Abbildung 3.5b gezeigt. Erkennbar ist, dass unabhängig von der Temperatur jeweils die identische Magnetisierung resultiert, welche mit zunehmendem Feld linear ansteigt und keine Anzeichen einer Sättigung aufweist. Die Magnetisierung beläuft sich bei 2 K und 7 T auf $1,25 \mu_{\text{B}}$.

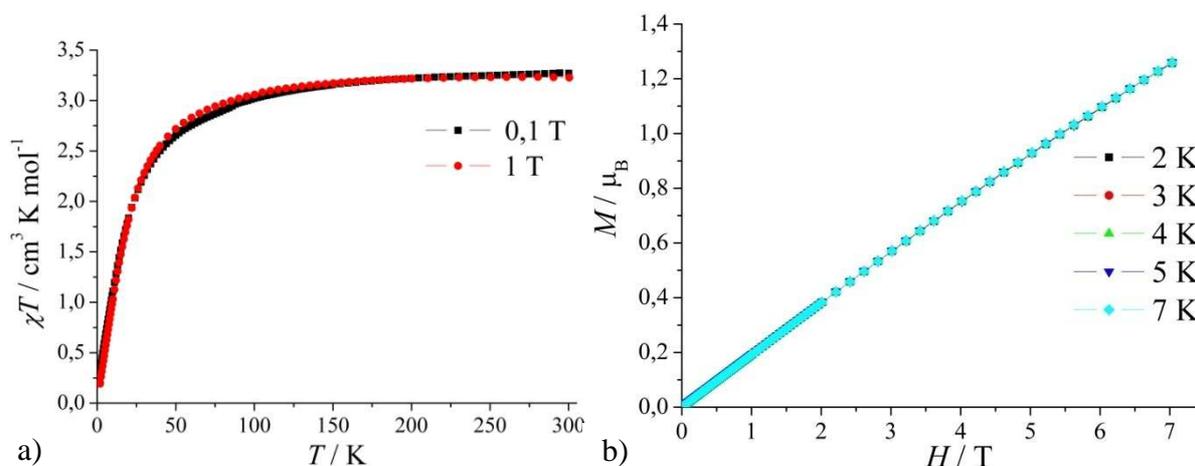


Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2]$ **8** bei 0,1 T und 1 T (a), Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (b).

Auch **8** zeigt keine out-of-phase Signale und ist somit ebenfalls kein SMM. Obwohl die Darstellung von **8** problemlos reproduzierbar ist, ist es bisher nicht gelungen, das Praseodym durch andere Lanthanoide zu ersetzen. Experimente mit verschiedenen Lanthanoiden ergaben keine isostrukturellen Strukturen, wobei besonders die Darstellung eines $\text{Co}_2\text{Dy}_2(\text{N}_3)_2$ Clusters interessant wäre, um die Auswirkungen der Azideinführung auf die magnetischen Eigenschaften für diese Moleküle abschließend beurteilen zu können.

3.2 Co_3Ln_3 Reihe

Nicht nur die Einführung von Azid oder anderen Co-Liganden kann zu verbesserten magnetischen Eigenschaften führen, sondern auch eine Erhöhung der Nuklearität. Dem Molekül kann dann eine erhöhte Anzahl an Spins zur Verfügung stehen, was bei paralleler Ausrichtung aller Spins zu einer erhöhten Energiebarriere führen kann (nach Gleichung 11). Aufgrund dieser Gegebenheiten sollten höher nukleare Co/Ln Cluster dargestellt werden.

Refluxiert man eine Lösung aus $\text{Co}(\text{SCN})_2$, Pivalinsäure, bdeaH_2 und $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$, kristallisieren nach zwei Wochen Kristalle aus. Dabei handelt es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**9**), deren Molekülstruktur in Abbildung 3.6 gezeigt ist.

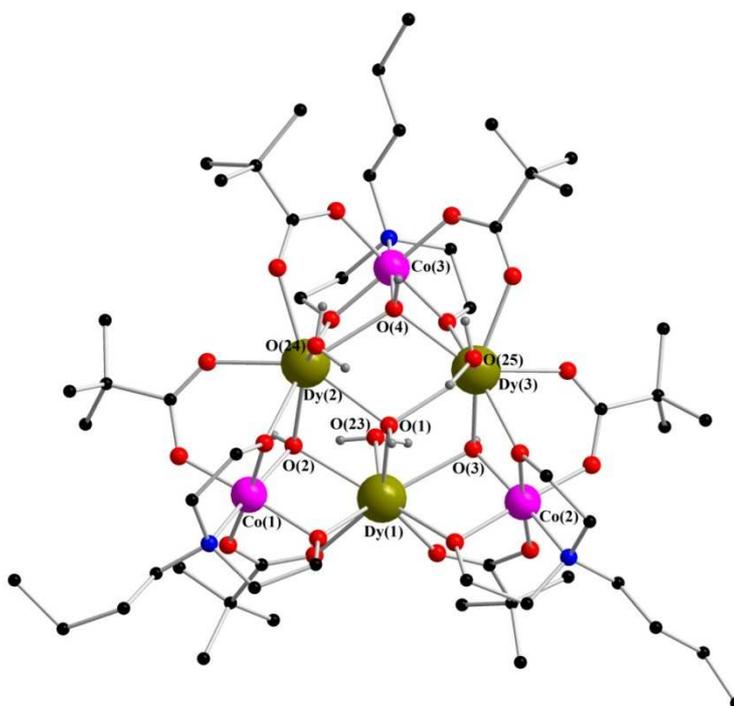


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ **9** im Kristall.

Die Anordnung der Metallatome kann in der Aufsicht als eine "Dreieck im Dreieck" Struktur beschrieben werden, in der sowohl die drei Lanthanoid- als auch die drei Cobaltatome jeweils ein Dreieck ausbilden. Betrachtet man die Dysprosiumatome als in einer Ebene liegend, so ist das Cobaltdreieck gegenüber dieser jedoch nicht nur um 180° verdreht, sondern zusätzlich auch um $35,49(19)^\circ$ gekippt (Abbildung 3.7).

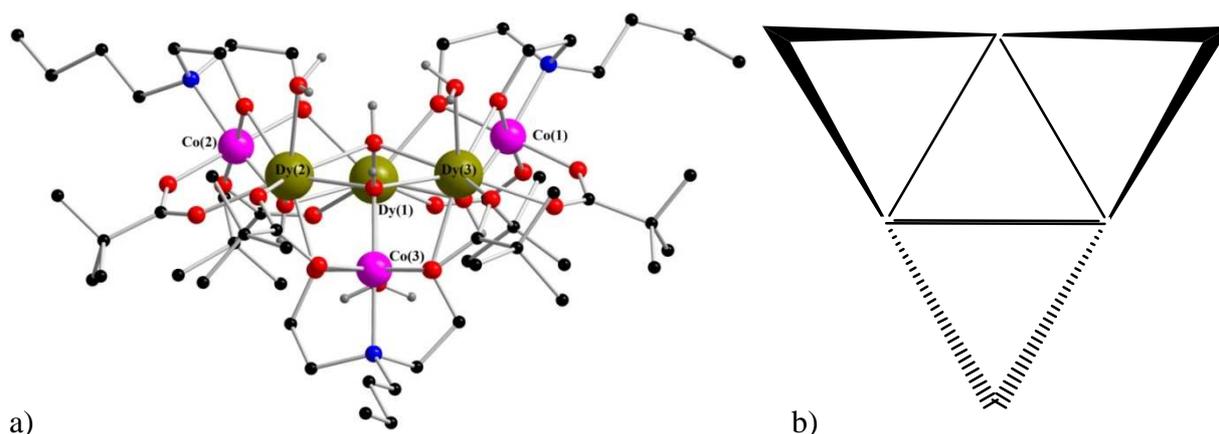


Abbildung 3.7: Anderer Ansichtswinkel der Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ **9** (a) und schematische Zeichnung der Struktur (b) zur Verdeutlichung der Positionierung der Metallatome zueinander.

Alle Lanthanoidatome sind antiprismatisch, die Cobaltatome verzerrt oktaedrisch koordiniert (O_8 - bzw. O_5N Koordinationsumgebung). Diese setzt sich für die voneinander isolierten und in keiner direkten Verbindung zueinander stehenden Cobaltatome aus einem η^2 : η^1 : η^2 : μ_3 -chelatisierenden bdea^{2-} Liganden, einem μ_3 -Hydroxoliganden und zwei Carboxylat-sauerstoffatomen zusammen. Die Lanthanoide sind von einem μ_3 -Hydroxo-, zwei μ_2 -Hydroxo- und einem Wasserliganden sowie von zwei Carboxylat- und zwei Alkoxy-sauerstoffatomen umgeben. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass von magnetischen Gesichtspunkten aus betrachtet das Verhalten von den Dy^{III} Ionen bestimmt wird, da die Co^{III} Ionen diamagnetische Zentren sind. Daher liegt ein Vergleich von **9** mit zuvor veröffentlichten homo- und trinuklearen Lanthanoidkomplexen nahe^[63]. Zum einen ist ein Dysprosiumkomplex bekannt^[63a], zum anderen eine Gadoliniumverbindung^[63b]. Im Falle der Dysprosiumverbindung handelt es sich um einen SMM, bei der Gadoliniumverbindung dominieren antiferromagnetische Wechselwirkungen, ein SMM Verhalten konnte nicht festgestellt werden. Es existiert des Weiteren auch eine Verbindung, in der ein trinukleares Dysprosiumfragment innerhalb eines heterometallischen $3d/4f$ Clusters vorhanden ist^[64]. Da in diesem Cu_6Dy_3 Cluster die $3d$ Atome jedoch nicht diamagnetisch sind und somit ebenfalls einen Beitrag zu den magnetischen Eigenschaften leisten, wird diese Verbindung hier nicht näher diskutiert.

In den in der Literatur bekannten trinuklearen Lanthanoidkomplexen sind jeweils zwei μ_3 -Hydroxoliganden als die Lanthanoide untereinander verbrückende Liganden anwesend. Da in **9** nur eine solche Verknüpfung existiert, hat dies direkten Einfluss auf die intramolekularen Ln-Ln-Abstände und Winkel. Die durchschnittlichen Dy-Dy-Abstände in **9** sind mit 3,9137 Å um mehr als 10 % länger als die des in der Literatur beschriebenen trinuklearen Dysprosium SMMs^[63a] (3,5231 Å). Dieser vergrößerte Abstand resultiert aus den verlängerten Dy- μ_3 -O-

Bindungen. Belaufen sich diese zu den zwei μ_3 -verbrückenden Sauerstoffatomen für das Dy₃^[63a] auf 2,331(4) - 2,376(4) Å, so sind die Bindungen der Dysprosiumatome zu dem einen μ_3 -verbrückenden O(1) in **9** größer und liegen in einem kleineren Bereich (2,387(8) Å, 2,383(7) Å und 2,389(7) Å). Ebenfalls nicht ohne Auswirkung ist dies für die Dy- μ_3 -O-Dy Winkel, die in **9** deutlich stumpfwinkliger als im Dy₃^[63a] sind. Während in **9** alle diese Winkel im Bereich des idealen Tetraederwinkels liegen (110,2(3)°, 109,6(3)° und 109,8(3)°), sind diese im Dy₃^[63a] mit 95,85(15)° - 97,32(16)° sehr viel spitzwinkliger.

Eine zu **9** analoge Reaktion mit Holmiumnitrat anstelle des Dysprosiumnitrats ergibt kein Produkt. Die zu **9** isostrukturelle Co₃Ho₃ Verbindung, [Co^{III}₃Ho₃(μ_3 -OH)₄(bdea)₃(piv)₆(OH₂)₃]Br_{0,9}(NO₃)_{1,1} · 2½ CH₂Cl₂ (**10**) (Abbildung 3.8) kann nur erhalten werden, indem in der Synthese ein anderes Cobaltsalz als Ausgangsmaterial verwendet wird (CoBr₂ · 6 H₂O anstatt Co(SCN)₂). Dies hat jedoch geringfügige Auswirkungen auf die Packung und Kristallstruktur. So kristallisiert **10** nicht wie **9** in der Raumgruppe *P*6₅, sondern in der Raumgruppe *P*2₁/*c*. Außer der Kristallisation in einer anderen Raumgruppe ist der einzige weitere Unterschied zwischen den beiden Strukturen die Substitution eines der beiden in **9** vorhandenen Nitratgegenanionen durch ein Bromidgegenanion. Somit sind in **10**, anstatt der zwei in **9** vorhanden Nitratanionen, ein Nitrat- und ein Bromidanion als Gegenanionen vorhanden. Dies spielt jedoch in Hinsicht auf die, für die magnetischen Wechselwirkungen entscheidende Konformation der Kernstruktur, eine unbedeutende Rolle. Die Kernstruktur an sich ist in **9** und **10** identisch.

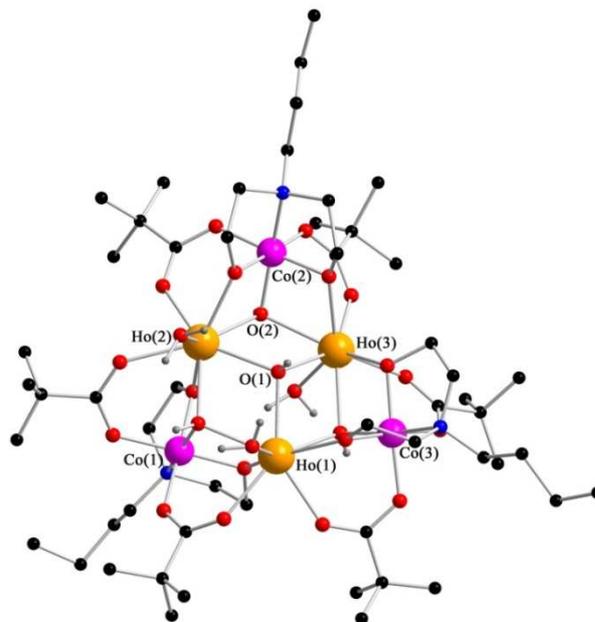


Abbildung 3.8: Molekülstruktur von [Co^{III}₃Ho₃] **10** im Kristall.

Daher werden im Folgenden die magnetischen Messungen von **9** und **10** miteinander verglichen. Generell gesagt ist das magnetische Verhalten der Co₃Dy₃ und Co₃Ho₃ Verbindung sehr ähnlich, auch wenn nur für Co₃Dy₃ langsame Relaxation anhand der ac Suszeptibilitätsmessungen festgestellt wird. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der zwei Verbindungen zeigt ein vergleichbares Verhalten der thermischen Entwicklung im Bereich von 1,8 K - 300 K (Tabelle 3.1). Bei abnehmender Temperatur z.B. sinkt das χT Produkt bei 0,1 T stetig von Raumtemperatur bis 1,8 K. Tatsächlich sind die Stark-Sublevels der Lanthanoidionen thermisch nicht besetzt, wenn die Temperatur abgesenkt wird, was zu einer Abnahme des χT Produktes führt^[65]. Aufgrund dieses Effektes und trotz der Abnahme des χT Produktes mit sinkender Temperatur ist es nicht möglich, das beobachtete thermische Verhalten zweifelsfrei mit dominierenden antiferromagnetischen Wechselwirkungen zwischen den Ln^{III} Ionen innerhalb des Komplexes zu assoziieren.

Die Verläufe der χT Produkte von Co₃Dy₃ und Co₃Ho₃ sind in Abbildung 3.9 dargestellt, wobei die experimentellen Werte in allen Fällen gut mit den theoretisch erwarteten übereinstimmen^[66] (Tabelle 3.1).

Verbindung	Theoretischer Wert für jedes Ln Ion bei RT ^[66] ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Erwarteter Wert für Co ₃ Ln ₃ bei RT ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Experimenteller Wert für Co ₃ Ln ₃ bei RT ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Experimenteller Wert für Co ₃ Ln ₃ bei 1,8 K ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)
[Co ₃ Dy ₃] 9	14,17	42,51	40,09	23,71
[Co ₃ Ho ₃] 10	14,07	42,21	41,50	16,00

Tabelle 3.1: Vergleich der theoretischen und experimentellen χT Werte für [Co^{III}₃Dy₃] **9** und [Co^{III}₃Ho₃] **10**.

Für Co₃Dy₃ beträgt das χT Produkt bei 300 K 40,09 cm³K/mol (Abbildung 3.9a). Auch in diesem Fall bleibt das χT Produkt bei abnehmender Temperatur und 0,1 T fast konstant, dieses Mal bis 50 K, bevor es unterhalb dieser Temperatur bis auf 23,71 cm³K/mol bei 1,8 K abnimmt.

Bei 300 K beläuft sich das χT Produkt für Co₃Ho₃ auf 41,5 cm³K/mol (Abbildung 3.9b). Im Unterschied zu Co₃Tb₃ und Co₃Dy₃ nimmt das χT Produkt bei 0,1 T kontinuierlich bis zu einem Wert von 16,0 cm³K/mol bei 1,8 K ab.

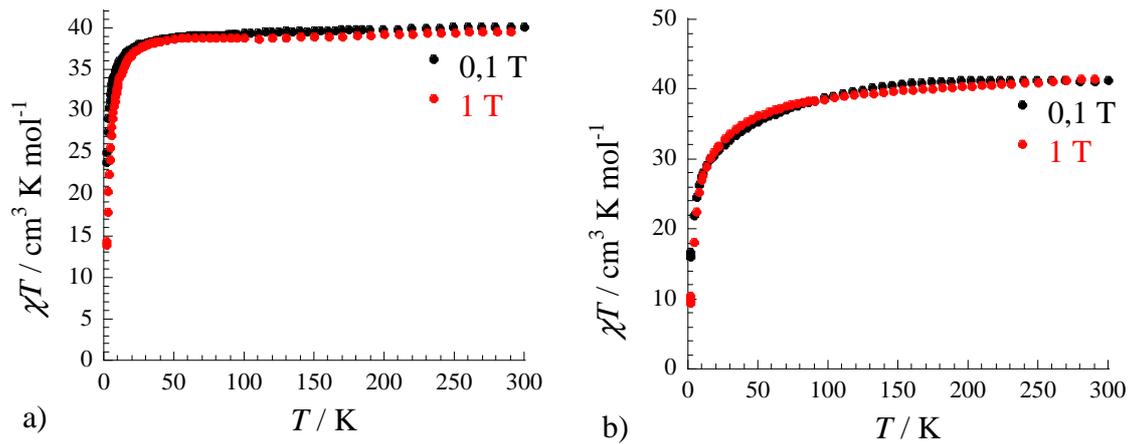


Abbildung 3.9: χT gegen T bei 0,1 T und 1 T für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ **9** (a) und $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3]$ **10** (b).

Die Magnetisierung steigt für Co_3Dy_3 und Co_3Ho_3 bei schwachem Feld relativ schnell an, oberhalb von 1 T verlangsamt sich die Zunahme jedoch drastisch (Abbildung 3.10). Eine Sättigung wird ebenfalls in keinem der Fälle erreicht, wobei die Magnetisierung bei 7 T $16,6 \mu_{\text{B}}$ bzw. $16,2 \mu_{\text{B}}$ beträgt.

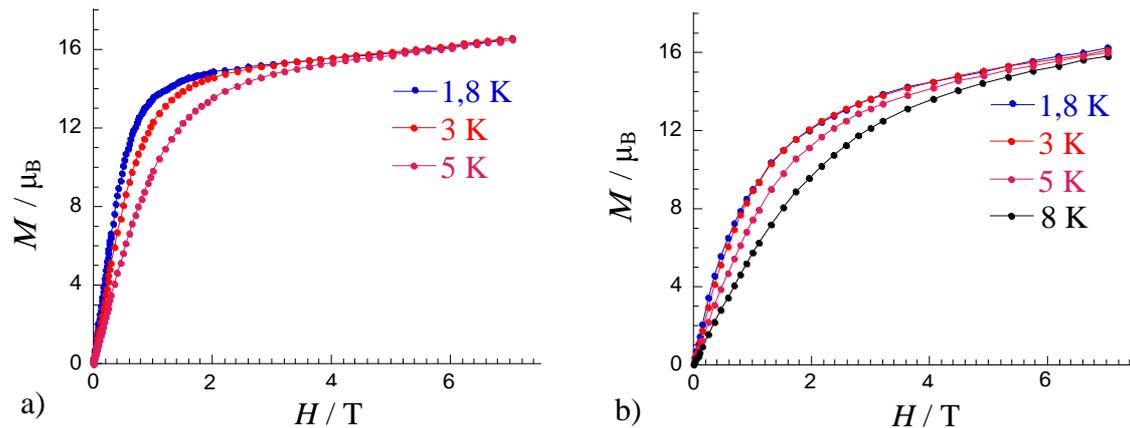


Abbildung 3.10: M gegen H für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ **9** (a) und $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3]$ **10** (b).

Bei hohen Feldern deutet die Steigung der Kurve auf die Anwesenheit von signifikanten Anisotropien oder tief liegenden angeregten Zuständen in diesen Verbindungen hin. Erkennbar wird dies bei der Auftragung von M gegen H/T bei verschiedenen Temperaturen (Abbildung 3.11). Die Kurven überlagern sich nicht, es resultiert keine Superposition, was man für isotrope Systeme mit ausschließlich besetztem Grundzustand erwartet.

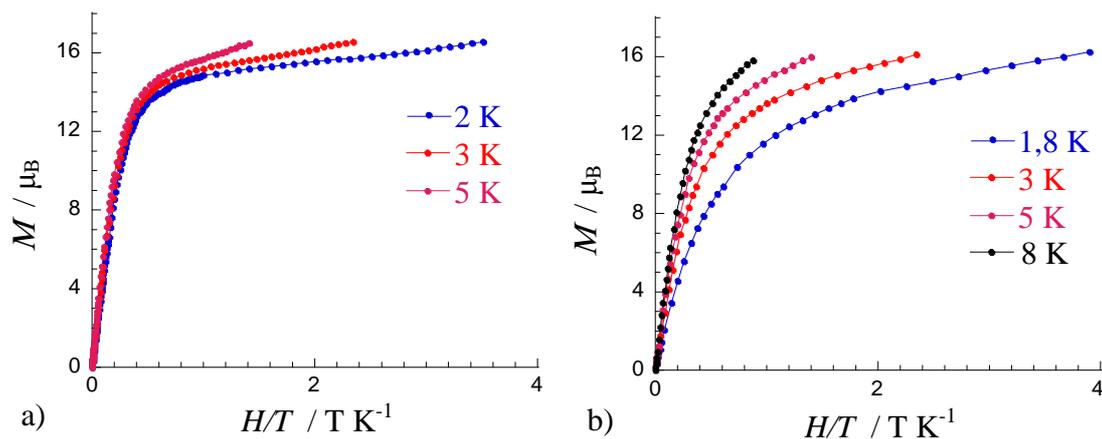


Abbildung 3.11: M gegen H/T für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ **9** (a) und $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3]$ **10** (b).

Vergleicht man die Ergebnisse der magnetischen Messungen der Co_3Dy_3 Verbindung mit denen des Dy_3 SMMs in der Literatur, so sind nur geringfügige Unterschiede feststellbar. Das χT Produkt des Dy_3 SMMs liegt mit $40,5 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ um etwa ein $\text{cm}^3\text{K/mol}$ unterhalb des Wertes von **9**, wobei der allgemeine Kurvenverlauf in beiden Fällen identisch ist. Ähnliches trifft auf die feldabhängige Magnetisierung zu, die $16,6 \mu_{\text{B}}$ bzw. $15,6 \mu_{\text{B}}$ im Co_3Dy_3 bzw. Dy_3 Komplex bei 7 T und 1,8 K beträgt. Der für **9** gemessene Wert ist hier jedoch weiter vom theoretisch berechneten Wert entfernt als in Dy_3 (für drei ungekoppelte Dy^{III} Ionen: $3 \cdot 5,23 \mu_{\text{B}} = 15,69 \mu_{\text{B}}$).

Aufgrund der möglichen Anwesenheit von magnetischen Anisotropien in diesen Clustern wurden ac Suszeptibilitätsmessungen im dc Nullfeld durchgeführt. Oberhalb von 1,8 K sind für den Co_3Ho_3 Cluster keine in-phase und out-of-phase Signale beobachtbar. Bei der Co_3Dy_3 Verbindung sind sowohl frequenzabhängige in-phase als auch out-of-phase ac Signale detektierbar (Abbildung 3.12). Besonders unterhalb von 10 K ist ein deutliches out-of-phase Signal beobachtbar, das ein Maximum bei einer Frequenz von 1500 Hz und 6,5 K besitzt. Diese Eigenschaft offenbart, dass die Magnetisierung der Verbindung langsam relaxiert. Abbildung 3.13 zeigt die Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für **9** in einem dc Nullfeld. Gleichet man die Frequenzmaxima unter Verwendung eines Arrhenius Ansatzes an, so kann die charakteristische SMM Energiebarriere (Δ) oberhalb von 5 K mit 71,3 K und einem präexponentiellen Faktor von $3,7 \cdot 10^{-10} \text{ s}$ bestimmt werden (Abbildung 3.14). Unterhalb von 5 K folgt die Relaxation dem Arrheniusgesetz nicht mehr und wird schließlich unterhalb von 2,5 K temperaturunabhängig. Dies bedeutet, dass nun die Relaxation ausschließlich durch Quantentunnelprozesse stattfindet, wobei sich die dafür charakteristische Quantentunnelzeit auf 0,045 s beläuft.

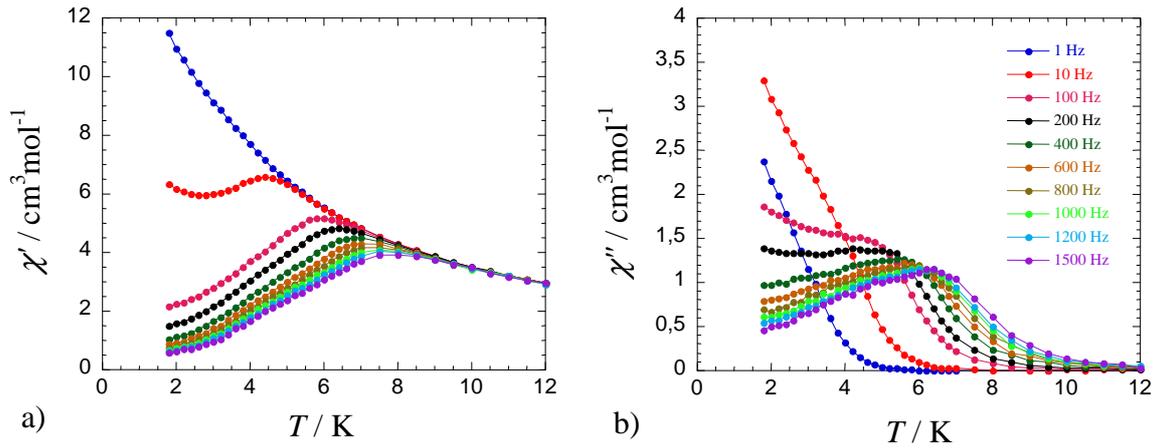


Abbildung 3.12: Temperaturabhängigkeit der in-phase (a) und out-of-phase (b) Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für [Co^{III}₃Dy₃] **9**.

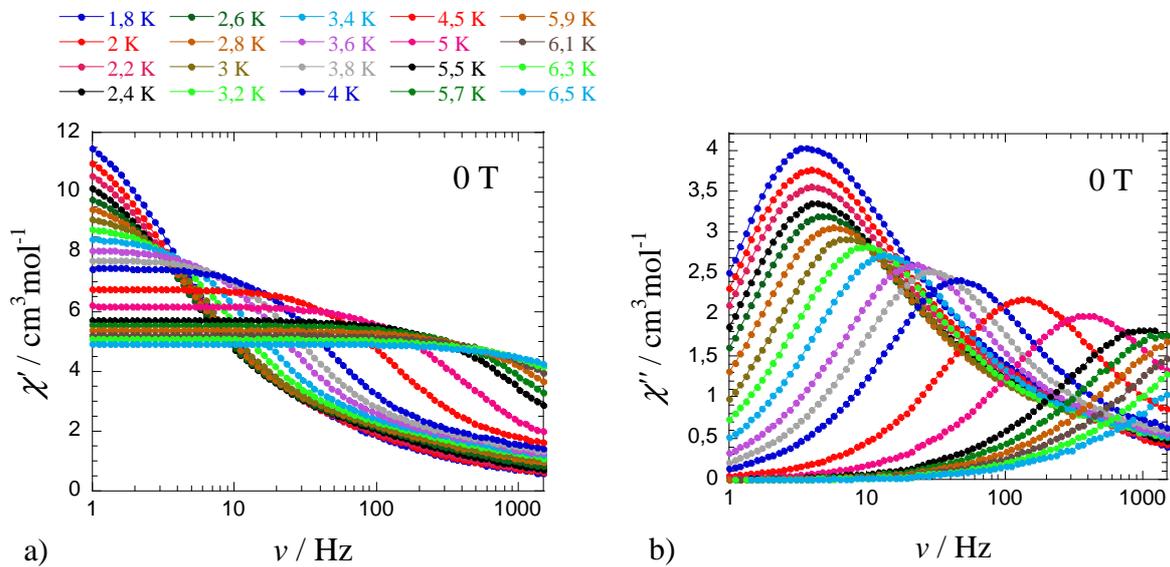


Abbildung 3.13: Frequenzabhängigkeit der in-phase (a) und out-of-phase (b) Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für [Co^{III}₃Dy₃] **9** in einem dc Nullfeld.

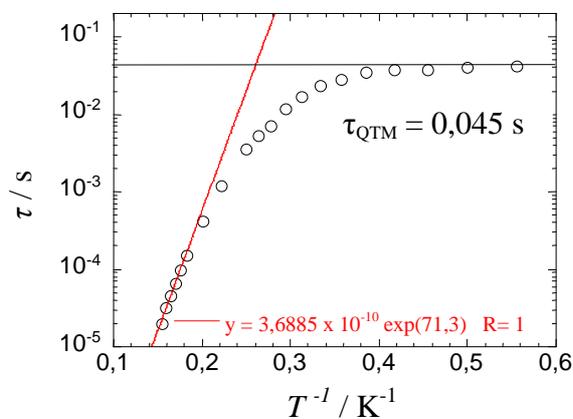


Abbildung 3.14: τ gegen $1/T$ Diagramm für [Co^{III}₃Dy₃] **9**, dass aus den temperatur- und frequenzabhängigen ac Suszeptibilitätsmessungen in einem dc Nullfeld erhalten wird.

Um den Beitrag der Quantenrelaxation im Nullfeld (was das Fehlen einer Hystereseschleife erklärt) zur beobachteten Relaxation oberhalb von 1,8 K zu bestimmen, wurde ein dc Feld angelegt und anschließend die ac Suszeptibilität gemessen (Abbildung 3.15). Wie erwartet verlangsamt sich die Relaxation, wenn Quantenrelaxation vorhanden ist:

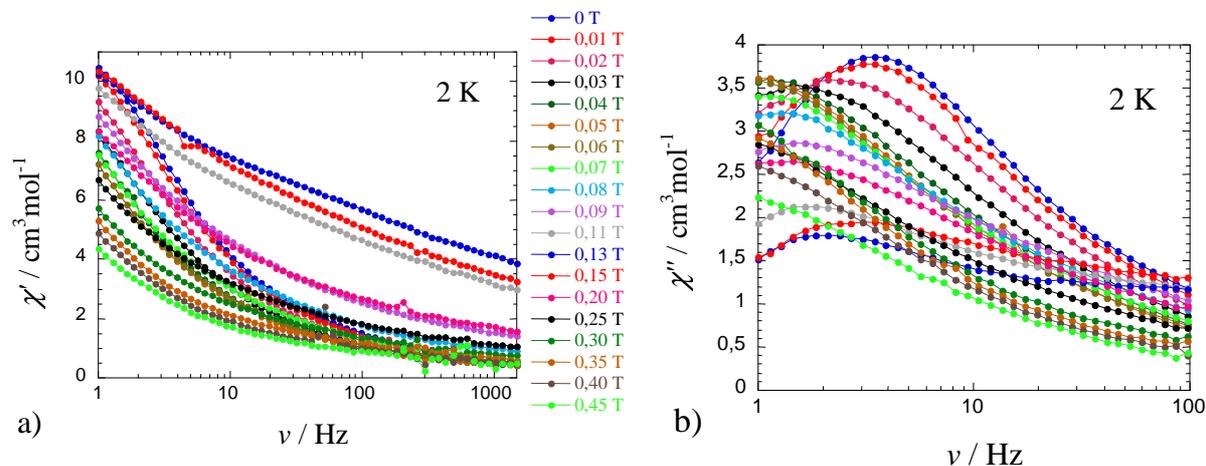


Abbildung 3.15: dc Feldabhängigkeit von χ' gegen ν (a) bzw. χ'' gegen ν (b) für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ **9**.

Anhand dieser Messungen kann die Relaxationszeit der Magnetisierung als Funktion des angelegten Feldes extrahiert werden, um das optimale dc Feld zu finden (Abbildung 3.16). Dieses beträgt 0,05 T für **9**:

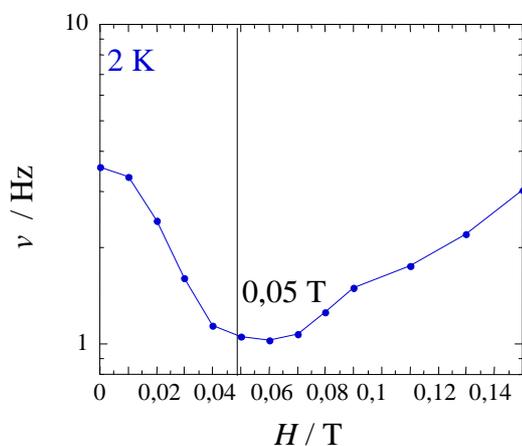


Abbildung 3.16: ν gegen H bei 2 K für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ **9**.

Infolge dessen werden die ac Daten als Funktion der Temperatur bei einem dc Feld von 0,05 T aufgenommen (Abbildung 3.17).

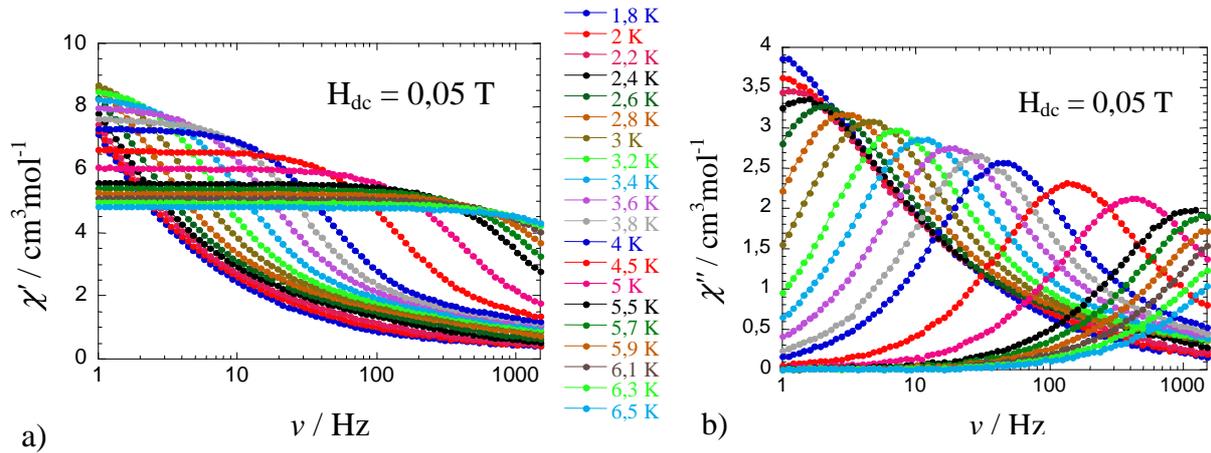


Abbildung 3.17: Frequenzabhängigkeit der in-phase (a) und out-of-phase (b) Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für [Co^{III}₃Dy₃] **9** bei optimalen dc Feld von 0,05 T.

Aus diesen Daten kann nun die charakteristische Zeit des Systems bei 0,05 T erhalten und gemeinsam mit den Daten bei 0 T als Arrhenius Diagramm aufgetragen werden (Abbildung 3.18).

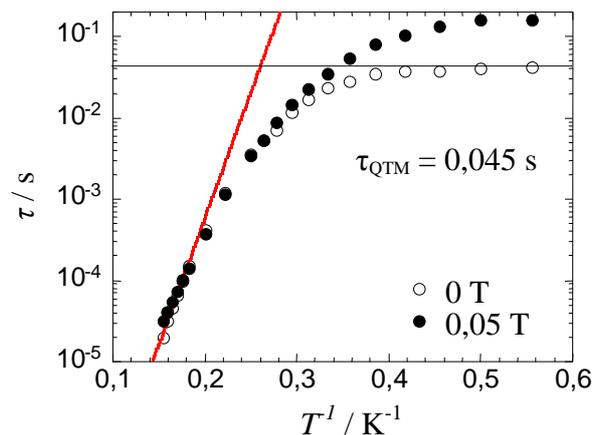


Abbildung 3.18: τ gegen $1/T$ Diagramm für [Co^{III}₃Dy₃] **9** in einem dc Nullfeld und optimalen Feld von 0,05 T.

Tatsächlich ändert das angelegte dc Feld die Relaxationszeit oberhalb von 3 K nicht besonders. Des Weiteren ist es nicht möglich, die Quanteneffekte effizient zu unterdrücken, so dass die Relaxationszeit dem Arrheniusgesetz unterhalb von 4,5 K folgt. Nichts desto trotz wird der Effekt des angelegten Feldes an der Quantentunnelrelaxationszeit deutlich, die mit 0,16 s bei 0,05 T 3,6 Mal größer ist als bei nicht angelegtem Feld. Auch bei dem in der Literatur beschriebenen Dy₃ Cluster folgt die Relaxation dem Arrheniusgesetz nur bei höheren Temperaturen und saturiert bei niedrigeren. Ein Vergleich der charakteristischen SMM Werte beider Verbindungen zeigt, dass sowohl die "blocking temperature" als auch die Relaxationszeit mit $2,2 \cdot 10^{-8}$ s im Dy₃ Cluster geringer als in **9** besitzen. Somit handelt es sich bei **9** um einen SMM mit optimierten Eigenschaften.

3.3 Co_4Ln_4 Reihe

Nach den erfolgreichen Synthesen von **9** und **10** sollten weitere Co_3Ln_3 Cluster mit anderen Lanthanoiden synthetisiert werden. Die Etablierung einer solchen Serie gelingt jedoch nicht. Überraschenderweise erhält man beim Einsatz von Gadolinium- und Terbiumsalzen, trotz ansonsten identischer Reaktionsführung zu Darstellung von **9**, keine Co_3Ln_3 Cluster, sondern jeweils einen $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Ln}_4$ Cluster, $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_9(\mu\text{-NO}_3)_3]$ (**11**) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_{10}(\mu\text{-NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**12**) (Abbildung 3.19). Interessanterweise besitzen auch diese Cluster wie alle zuvor erwähnten Co/Ln Verbindungen ein Co/Ln Verhältnis von 1:1.

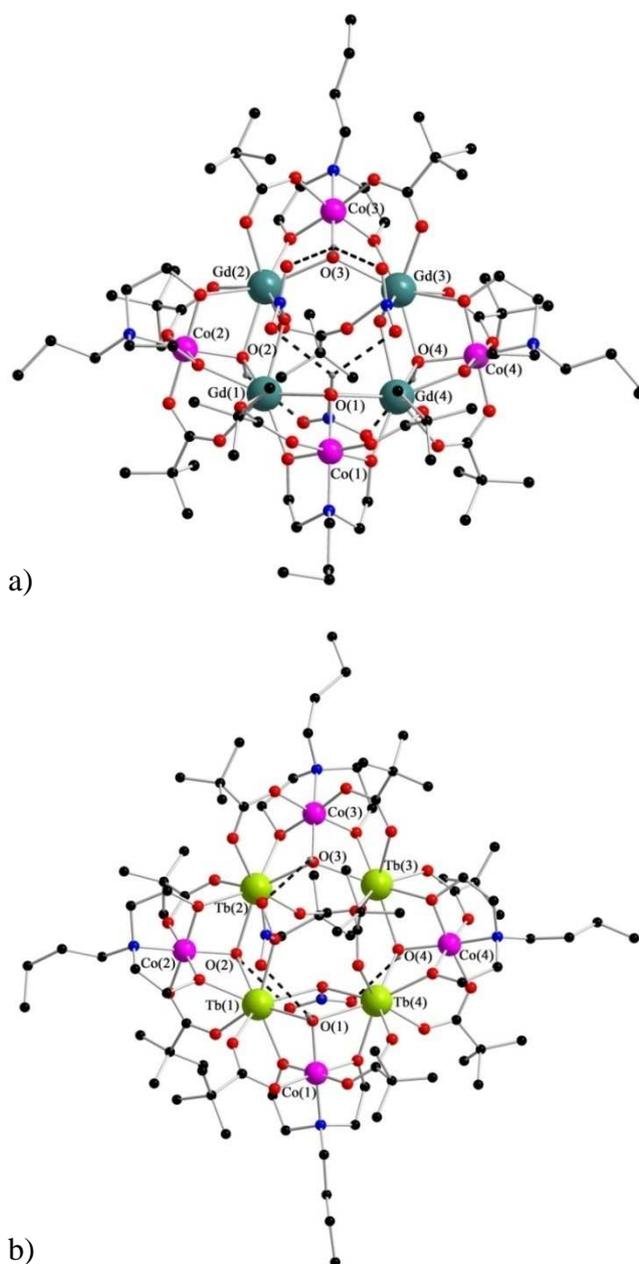


Abbildung 3.19: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4]$ **11** (a) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4]$ **12** (b) im Kristall.

In der Aufsicht können die Moleküle als "Quadrat im Quadrat" Strukturen bezüglich der Lage der Metallatome und somit als eine Erweiterung der zuvor beschriebenen "Dreieck im Dreieck" Strukturen angesehen werden. Hierbei kristallisieren die beiden Strukturen in unterschiedlichen Raumgruppen. **11** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/m$, **12** hingegen in $P\bar{1}$.

Betrachtet man die Lanthanoidatome in **11** und **12** als in einer Ebene liegend, so sind diese miteinander über Hydroxo-, Nitrat- und Pivalatliganden miteinander verbunden. In **11** sind oberhalb der Ebene sowohl Gd(1) und Gd(2) als auch Gd(3) und Gd(4) über O(1) bzw. O(3) per μ_3 -Hydroxoverbrückung miteinander verbunden. Gd(2) und Gd(3) hingegen sind von einem Nitratliganden verbrückt, dessen nicht koordinierenden Sauerstoffatome mit den beiden Wasserstoffatomen der Hydroxogruppen Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden (angedeutet durch die schwarz gestrichelten Linien in Abbildung 3.19). Gd(1) und Gd(4) sind über ein Pivalat miteinander verknüpft. Hier liegt der einzige strukturelle Unterschied der beiden Strukturen. Die zuvor erwähnte Pivalatverbrückung zwischen Tb(1) und Tb(4) oberhalb der Ebene in **11** ist in **12** durch einen weiteren Nitratliganden substituiert. Unterhalb der Ebene in **11** sind die Verbrückungen umgekehrt zu denen oberhalb der Ebene, d. h., dass sich dort die Hydroxoverbrückungen zwischen Gd(2) und Gd(3) sowie Gd(1) und Gd(4) befinden. Die Verbrückung über den Nitrat- bzw. Pivalatliganden befindet sich dementsprechend zwischen Gd(1) und Gd(2) bzw. Gd(3) und Gd(4). **12** unterscheidet sich in den Verbrückungen unterhalb der Ebene nicht von denen in **11**.

Da in den bisherigen untersuchten Serien die Dysprosiumverbindungen bereits zwei Mal SMM Verhalten aufwiesen (Fe_4Dy_2 und $\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3$), wurde auch die Synthese eines zu **11** oder **12** analogen $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4$ Clusters angestrebt. Die Darstellung konnte jedoch nicht analog zur Synthese von **11** und **12** verlaufen, da dies im Falle von Dysprosium die Darstellungsmethode für $\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3$ ist. Verändert man jedoch die Reaktionsparameter und wechselt den Liganden sowie das Cobaltsalz, so werden durch die Reaktion von tbdeaH_2 , $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ und Pivalinsäure in einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Gemisch Kristalle der Zusammensetzung $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{tbdea})_4(\text{piv})_8(\mu\text{-NO}_3)_4] \cdot \text{pivH} \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**13**, Abbildung 3.20) erhalten. Interessanterweise scheint die Reaktion unabhängig von der eingesetzten CoBr_2 Masse und somit vom molaren Co/Ln Verhältnis zu sein, da bei der Verwendung von verschiedenen CoBr_2 Einwaagen immer Kristalle von **13** entstehen. Die höchste Ausbeute erhält man jedoch entsprechend der späteren Zusammensetzung im Cluster, also unter Verwendung von einem halben mmol CoBr_2 und somit einem Co/Dy Verhältnis von ca. 1:1.

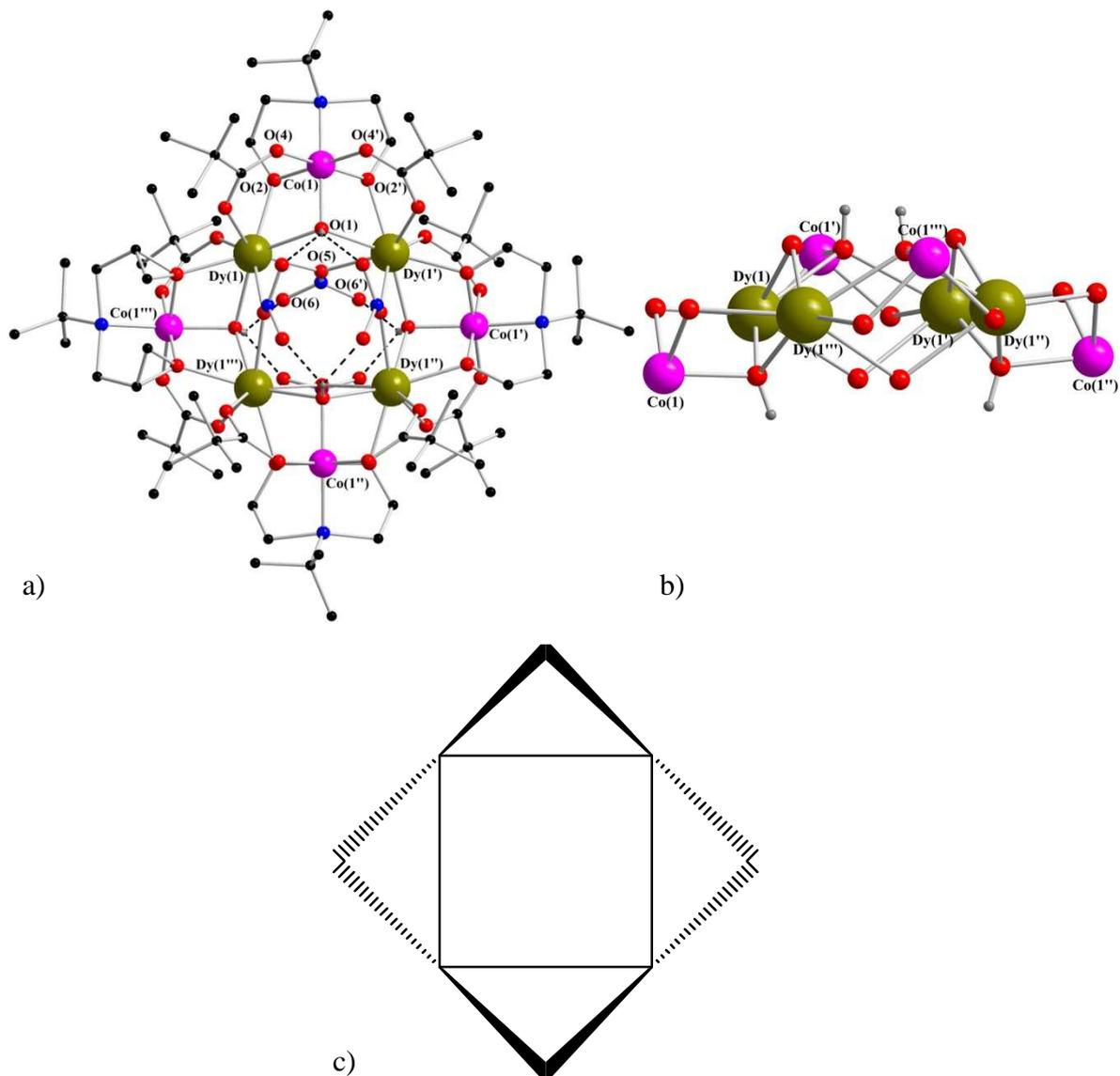


Abbildung 3.20: Molekül- (a) und Kernstruktur (b) im Kristall sowie schematische Zeichnung von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ **13**. Die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen wird durch die gestrichelten Linien angedeutet.

Auch in **13** sind die Cobaltatome voneinander isoliert und ohne direkte Verbrückung zueinander. Die vier Dysprosiumatome liegen in einer Ebene und bilden das erste Quadrat. Bei diesem handelt es sich aufgrund der Symmetrie des Moleküls um ein perfektes Quadrat mit jeweils rechtwinkligen Winkeln (Raumgruppe $\bar{I}4_2m$). Die Aufsicht auf das Molekül kann aber auch in **13** zur fälschlichen Annahme führen, dass die Cobaltatome ebenfalls in einer Ebene angeordnet sind. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie bei genauerer Betrachtung der Kernstruktur deutlich wird (Abbildung 3.20b). Zwei Cobaltatome, Co(1) und Co(1'') liegen $1,089(4)$ Å unterhalb der durch die Dysprosiumatome aufgespannten Ebene, Co(1') und Co(1''') befinden sich dementsprechend $1,089(4)$ Å oberhalb dieser. Der Dy-Co-Dy Winkel beträgt $73,460(19)^\circ$ und weicht stark von dem für eine Quadrat im Quadrat Struktur erwarteten Winkel von 45° ab. Die Co-Co-Co Winkel betragen auch nicht 90° , sondern nur

83,773(2)°. Eine genauere Beschreibung ist in diesem Fall also die Beschreibung des Moleküls als ein durch die Dysprosiumatome aufgespanntes ideales Quadrat, dass von den Cobaltatomen, die eine Schmetterlingsformation ausbilden, umschlossen wird. Die Cobalt- und Lanthanoidatome besitzen wie in **9** eine O₅N- bzw. eine O₈ Koordinationsumgebung, die Cobaltatome sind auch von den identischen Liganden koordiniert (ein η^2 : η^1 : η^2 : μ_3 -chelatisierender tbdea²⁻- und ein μ_3 -Hydroxoligand sowie zwei Carboxylatsauerstoffatome). Die in **9** noch an die Dysprosiumatome koordinierten Wasserliganden sind in **13** durch μ_3 -verbrückende Nitratliganden ersetzt worden. Die Dy-O-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2,306(3) - 2,435(3) Å, die Co-O-Bindungen zwischen 1,881(3) und 1,931(3) Å.

Dy(1) und Dy(1') sind durch einen Hydroxoliganden oberhalb und durch einen Nitratliganden unterhalb der durch die Dysprosiumatome aufgespannten Quadratebene miteinander verbunden, wobei die Reste dieser Liganden zur Flächenmitte hin ausgerichtet sind. Betrachtet man die verknüpfenden Liganden oberhalb der Ebene, so sind die μ_3 -verknüpfenden Nitrat- bzw. Hydroxoliganden alternierend. Begünstigt wird dies durch die Ausbildung eines Systems von Wasserstoffbrückenbindungen, in denen das Wasserstoffatom eines Hydroxoliganden mit je einem Sauerstoffatom zweier benachbarter Nitratliganden eine O-H-O-Bindung mit einem Winkel von 68,969(1)° bildet. Die beiden weiteren Sauerstoffatome der Nitratliganden formen mit dem zweiten Hydroxoliganden die zweite Wasserstoffbrückenbindung. Unterhalb der Ebene ist das gleiche Verbrückungsmotiv, jedoch um 45° gedreht, vorzufinden. Dort, wo sich oberhalb der Ebene Nitratliganden befinden, befinden sich unterhalb der Ebene Hydroxoliganden und umgekehrt.

Das magnetische Verhalten von **11**, **12** und **13** wird ebenfalls wie bei den Co₃Ln₃ Verbindungen ausschließlich durch die jeweils enthaltenen Lanthanoide dominiert. Aufgrund dessen werden im Folgenden die magnetischen Verhalten von Co₄Gd₄, Co₄Tb₄ und Co₄Dy₄ miteinander verglichen. Insgesamt gesehen ist das magnetische Verhalten dieser Verbindungen sehr ähnlich, jedoch zeigt erneut nur die Dysprosiumverbindung eine langsame magnetische Relaxation. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität dieser Verbindungen weist nahezu die gleiche thermische Entwicklung zwischen 1,8 K - 300 K auf (Tabelle 3.2).

Das χT Produkt ist bei sinkender Temperatur (300 K auf 30 K) und 0,1 T nahezu konstant, um anschließend unterhalb von 30 K relativ schnell das Minimum bei 1,8 K zu erreichen (Abbildung 3.21). Dieses magnetische Verhalten deutet auf vorwiegend antiferromagnetische Wechselwirkungen zwischen den Lanthanoiden hin. Besonders im Falle des Gd^{III}, das keinen Orbitalbeitrag besitzt, deutet die Abnahme der Suszeptibilität auf dieses

hin. In den anderen Fällen, in denen anisotrope Ionen vorliegen, kann die Depopulation der Stark Unterlevel der Lanthanoidionen auch teilweise für die Abnahme des χT Produktes verantwortlich sein^[59,65]. Nichts desto trotz sind die magnetischen $\text{Ln}^{\text{III}}\text{-Ln}^{\text{III}}$ Wechselwirkungen innerhalb dieser Serie vermutlich antiferromagnetisch.

Verbindung	Theoretischer Wert für jedes Ln Ion bei RT ^[66] ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Erwarteter Wert für Co_3Ln_3 bei RT ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Experimenteller Wert für Co_3Ln_3 bei RT ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)	Experimenteller Wert für Co_3Ln_3 bei 1,8 K ($\chi T/\text{cm}^3\text{K mol}^{-1}$)
$[\text{Co}_4\text{Gd}_4]$ 11	7,875	31,50	32,43	24,15
$[\text{Co}_4\text{Tb}_4]$ 12	11,82	47,28	51,12	18,59
$[\text{Co}_4\text{Dy}_4]$ 13	14,17	56,68	62,44	21,95

Tabelle 3.2: Vergleich der theoretischen und experimentellen χT Werte für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4]$ **11** (a), $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4]$ **12** (b) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ **13** (c) bei 0,1 T.

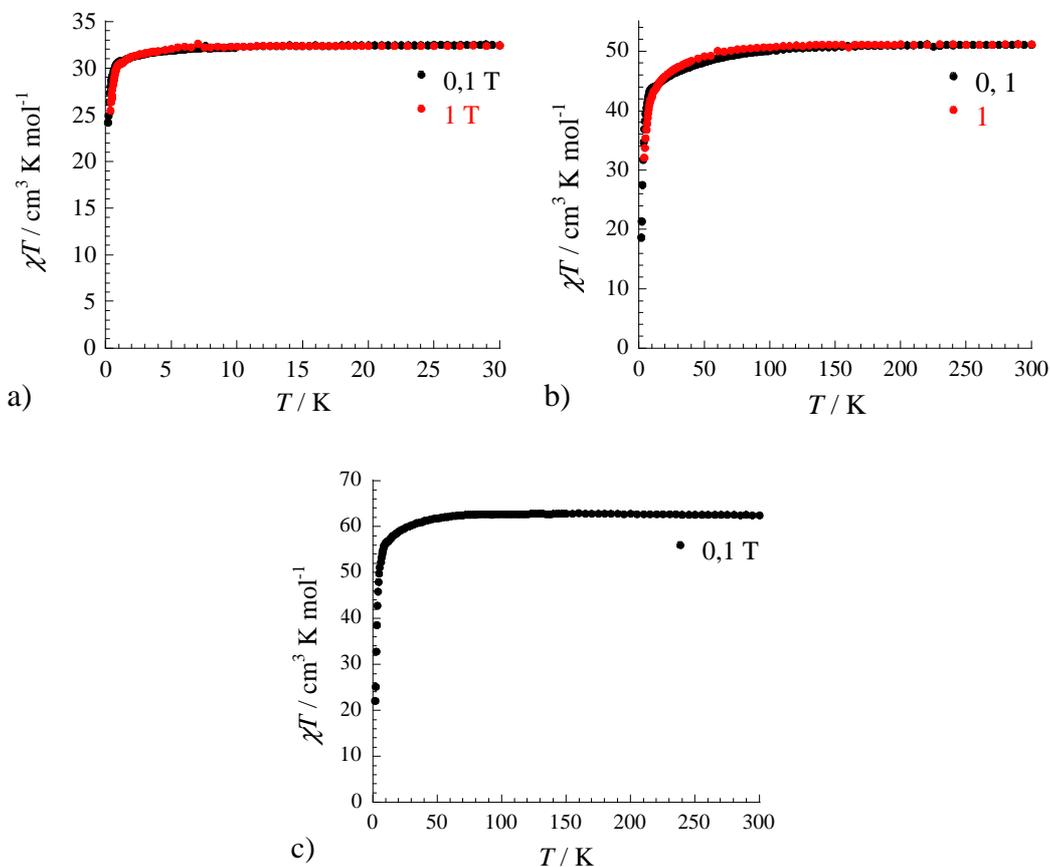


Abbildung 3.21: χT gegen T für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4]$ **11** (a), $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4]$ **12** (b) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ **13** (c).

Die Messung der Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei niedrigen Temperaturen wurde ebenfalls für alle Verbindungen durchgeführt (Abbildung 3.22). Für Co₄Tb₄ sowie Co₄Dy₄ zeigt sich dabei ein relativ schneller Anstieg der Magnetisierung bei schwachem Feld, bei stärkeren Feldern findet anschließend keine eindeutige Sättigung statt. Die Magnetisierung beläuft sich bei 7 T auf 22,6 μ_B bzw. 26,5 μ_B , wobei die Auftragung der reduzierten Magnetisierung auf das Vorhandensein von tief liegenden angeregten Zuständen und/oder magnetischer Anisotropie hinweist (Abbildung 3.23). Deutlich wird dies an der Auftragung der reduzierten Magnetisierung, da keine Superposition der einzelnen Isothermen stattfindet.

Co₄Gd₄ hingegen weist eine vollständige Sättigung oberhalb von 2 T auf, weshalb somit keine oder nur eine schwache magnetische Anisotropie vorhanden ist. Bestätigt wird dieses Ergebnis anhand des M gegen H/T Diagramms, in dem die Isothermen sich gegenseitig zu einer einzelnen resultierenden Kurve überlagern. Dies ist nicht weiter überraschend, da es sich bei Gd^{III} um sehr schwach anisotrope Ionen handelt, wie es auch schon im Falle des Co₃Gd₃ deutlich wurde. Mit 28,2 μ_B stimmt der Wert der Magnetisierung zusätzlich gut mit dem erwarteten Wert für vier schwach antiferromagnetisch gekoppelten oder ungekoppelten Gd^{III} Ionen überein. Daraus kann ebenfalls abgeleitet werden, dass die intramolekularen Wechselwirkungen sehr schwach werden, da diese durch ein angelegtes Feld sehr leicht überwunden werden können.

Aufgrund der Existenz der magnetischen Anisotropie in den Co₄Dy₄ und Co₄Tb₄ Komplexen wurden die dynamischen magnetischen Eigenschaften dieser Systeme erforscht. Dies geschah durch ac Suszeptibilitätsmessungen als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Frequenzen und durch Messungen bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Frequenz. Die Messungen wurden an "getrockneten" Kristallen durchgeführt. Damit sind Kristalle gemeint, zwischen deren Identifizierung und magnetischer Messung einige Tage vergingen, während die Kristalle in dieser Zwischenzeit in einem Plastik-Eppendorfreaktionsgefäß, jedoch ohne Kontakt zur Mutterlauge, gelagert wurden. Dies ist ein völlig typischer Ablauf, der normalerweise problemlos durchgeführt werden kann. So wurde z.B. für alle weiteren in der Arbeit diskutierten magnetischen Messungen verfahren. Im Folgenden wird gezeigt, dass dieser Ablauf jedoch nicht unerhebliche Auswirkungen auf die Resultate der magnetischen Messungen des Co₄Dy₄ Komplexes besitzt.

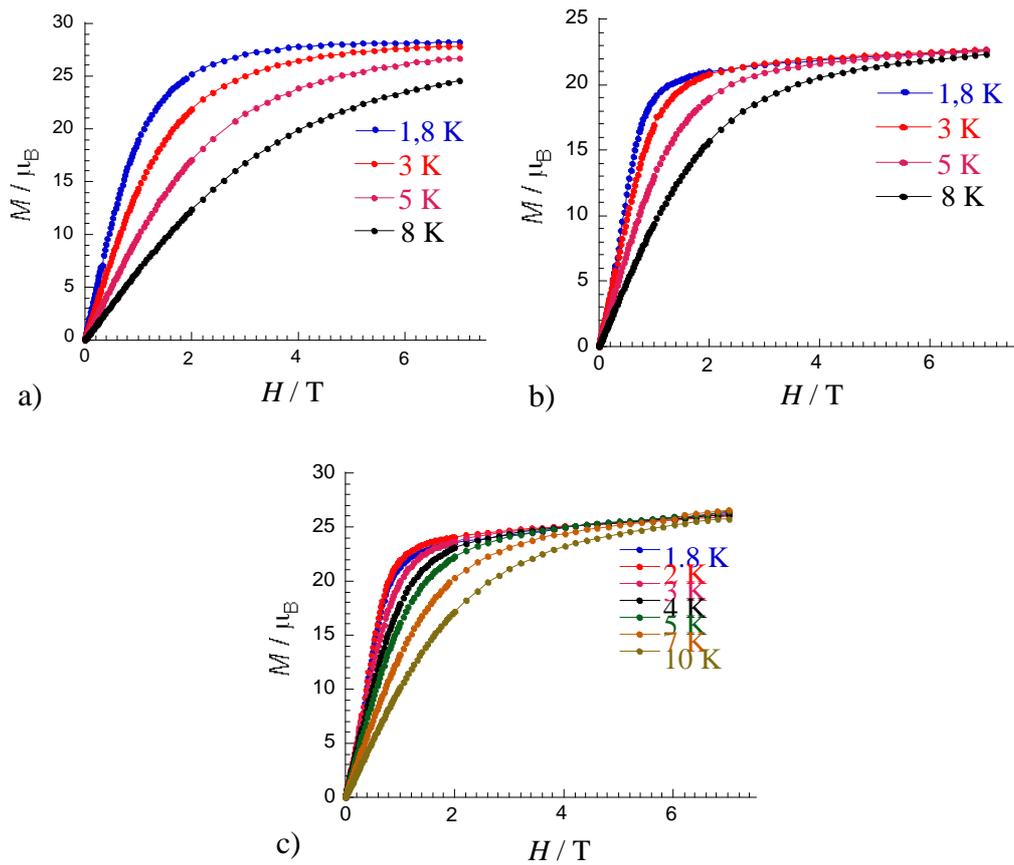


Abbildung 3.22: M gegen H bei verschiedenen Temperaturen für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4]$ **11** (a), $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4]$ **12** (b) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ **13** (c).

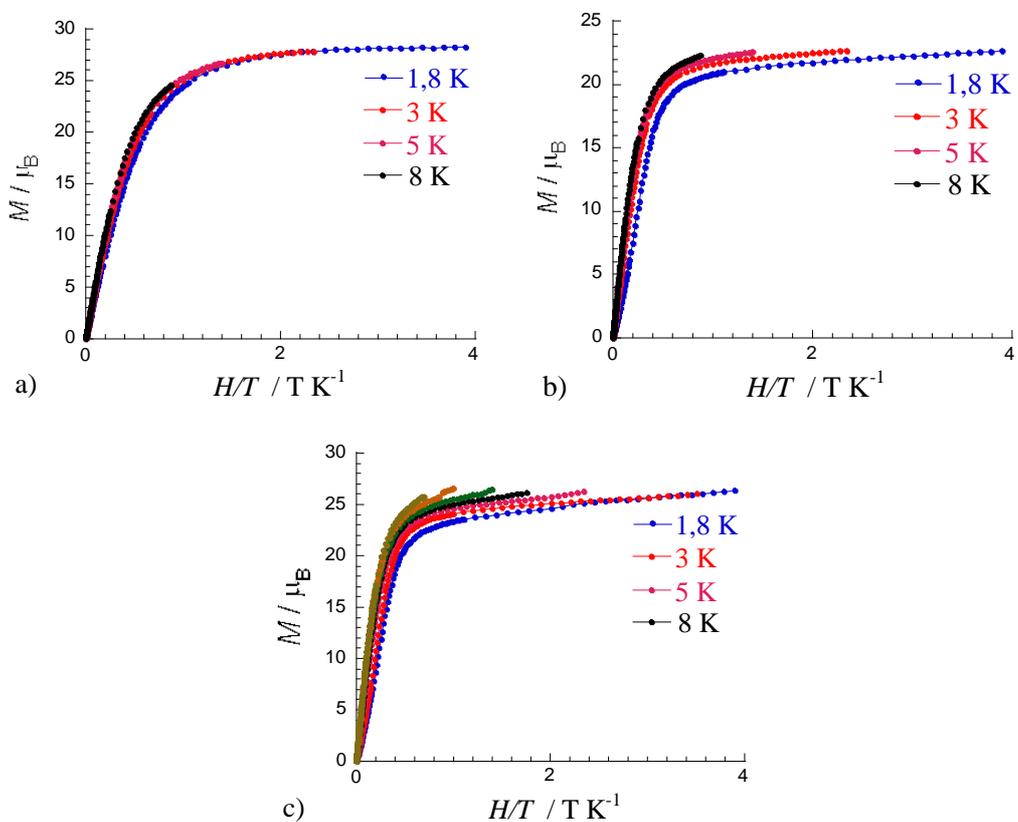


Abbildung 3.23: Reduzierte Magnetisierung für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4]$ **11** (a), $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4]$ **12** (b) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ **13** (c).

Die out-of-phase Komponente der ac Suszeptibilität ist wie erwartet für die Gadoliniumverbindung komplett abwesend, jedoch ebenfalls auch für den Terbiumkomplex. Dahingegen ist für den Dysprosiumkomplex sowohl ein frequenzabhängiges in-phase als auch out-of-phase Signal vorhanden (Abbildung 3.24). Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der ac Suszeptibilität, so sind bei 3,6 K und 8,2 K sowie einer Frequenz von 1500 Hz zwei Maxima erkennbar (Abbildung 3.25).

Anhand der Frequenzabhängigkeit der ac Suszeptibilität ist es schwierig abzuschätzen, ob die zwei Relaxationsmodi von der SQUID Probe stammen (die Intensität der zweiten Relaxation oberhalb von 7 K ist nicht vernachlässigbar und stammt daher aus einem signifikanten Teil der Probe) oder ob ein Wechsel der Relaxationszone im Cluster selbst stattfindet, da die beiden Maxima nicht eindeutig bei der simultanen Frequenz beobachtet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit, hergeleitet aus den frequenzabhängigen Daten, zeigt deutlich einen Übergang zwischen zwei Relaxationen (Abbildung 3.26). Trotz dieser Analyse der Relaxationszeit ist es nicht möglich, daraus herzuleiten, ob im Komplex zwei miteinander konkurrierende Relaxationswege (die eventuell von intermolekularen magnetischen Wechselwirkungen induziert sein könnten) oder ob in der SQUID Probe zwei unterschiedliche molekulare Objekte mit zwei verschiedenen Relaxationszeiten vorhanden sind.

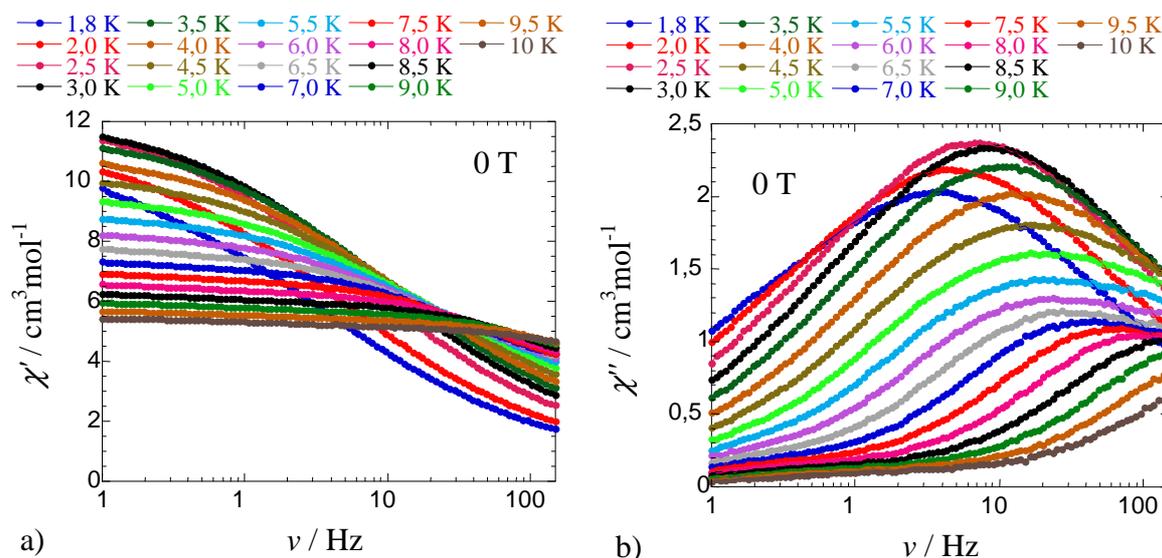


Abbildung 3.24: Frequenzabhängigkeit der in-phase (a) und out-of-phase (b) Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für [Co^{III}₄Dy₄] **13** in einem dc Nullfeld.

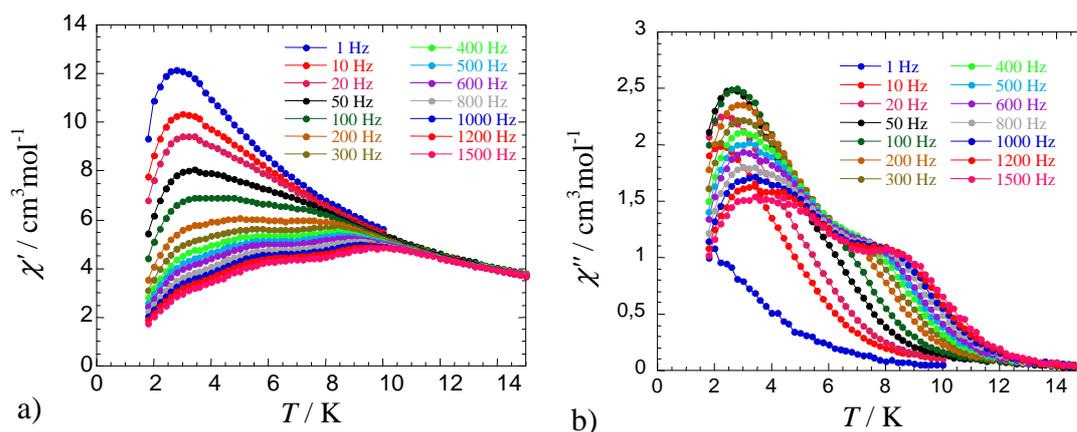


Abbildung 3.25: Temperaturabhängigkeit der in-phase (a) und out-of-phase (b) Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ **13** bei einem dc Feld von Null.

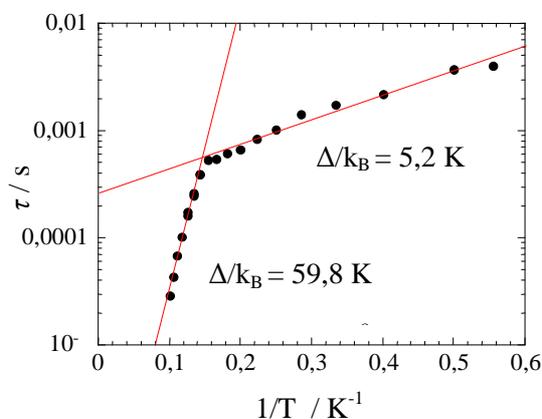


Abbildung 3.26: Temperaturabhängigkeit der Relaxation für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ **13**.

Jedoch verschwindet der bei der höheren Temperatur beobachtete Relaxationsweg, wenn der Dysprosiumkomplex sofort nach Entnahme aus dem Reaktionsgefäß magnetisch untersucht wird. Die dc Daten für diese "nasse" Verbindung sind in der Intensität und Abhängigkeit mit denen der "trockenen" Verbindung identisch (Abbildung 3.27). Dieses Resultat deutet stark darauf hin, dass die Verbindung nicht so stabil wie erwartet ist. Wahrscheinlich ist ein Verlust der CH_3CN Lösungsmittelmoleküle im "trockenen" Komplex für den zweiten Relaxationsprozess bei hohen Temperaturen verantwortlich. Ein Verlust der interstitiellen Lösungsmittelmoleküle fördert und verbessert die *intramolekularen* magnetischen Wechselwirkungen und stabilisiert so die kollektive dynamische Relaxation, vergleichbar mit dem Verhalten in den Single-Chain Magnets oder den 1D bzw. 2D schwach wechselwirkenden SMM Netzwerken^[67]. Die Elementaranalyse der "trockenen" Verbindung stimmt jedoch mit den erwarteten Werten für die "nasse" Verbindung überein, der Verlust der Lösungsmittelmoleküle scheint trotzdem die naheliegendste Annahme und die damit verbundenen Konsequenzen die vermutliche Ursache für das beschriebene Verhalten zu sein.

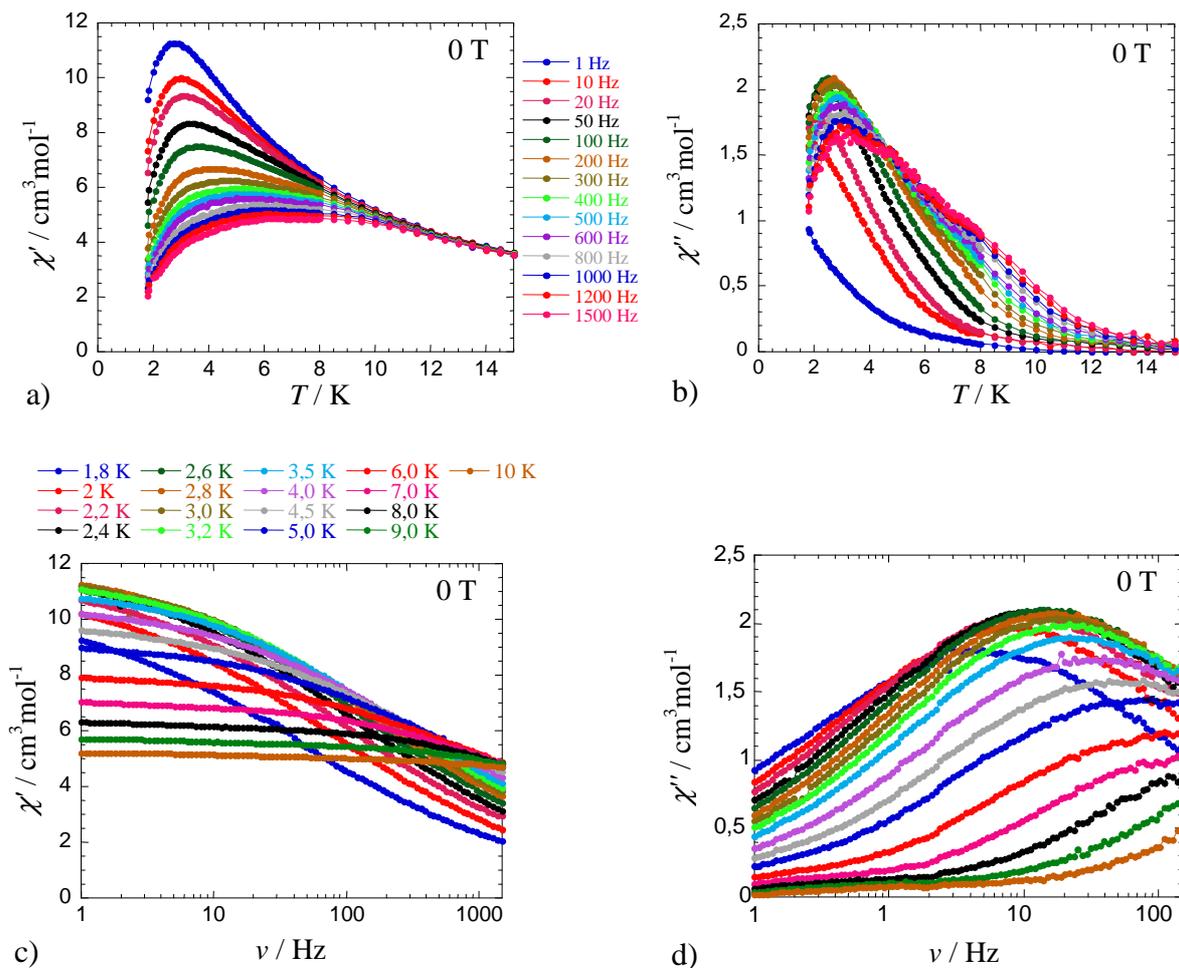


Abbildung 3.27: Temperaturabhängigkeit der in-phase (a) und out-of-phase (b) Komponenten sowie Frequenzabhängigkeit der in-phase (c) und out-of-phase (d) ac Suszeptibilität für die "nasse" Probe von [Co^{III}₄Dy₄] **13** in einem dc Nullfeld.

Trotz allem ist es offensichtlich, dass der Dysprosiumkomplex keine dramatische Modifizierung durch den Lösungsmittelverlust erfährt, da die dc Daten sowohl für die "trockene" als auch für die "nasse" Verbindung genau identisch sind. Auch die dynamischen Charakteristika (Form und Frequenzabhängigkeit) der Komplexe suggerieren SMM Verhalten. Die aus den frequenzabhängigen ac Daten hergeleitete Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit ist in Abbildung 3.28 dargestellt. Das Angleichen der Daten des "trockenen" Komplexes anhand von zwei Arrheniusgesetzen führt zu einer Energiebarriere von $\Delta_1 = 59,8$ K und einem präexponentiellen Faktor (τ_0) von $\tau_0 = 8,5 \cdot 10^{-8}$ s für den ersten Prozess (> 7 K). Für den zweiten Prozess (< 7 K) ergibt sich Δ_2 zu 5,2 K und τ_0 zu $2,6 \cdot 10^{-4}$ s.

Der Übergang zwischen zwei Relaxationsmodi verschwindet in der "nassen" Verbindung im Gegensatz zur "trockenen" Verbindung komplett, ein einzelner Relaxationsmode wird jedoch auch nicht für die "nasse" Verbindung beobachtet. Tatsächlich verlangsamt sich die Relaxationszeit stufenweise und nimmt nicht exponentiell zu, wenn die

Temperatur abnimmt. Diese Art von Verhalten wird für einen SMM in einer Temperaturdomäne erwartet, in der die thermische und die Quantenrelaxation in Konkurrenz zueinander stehen, in der thermisch aktivierten Quantentunnelzone.

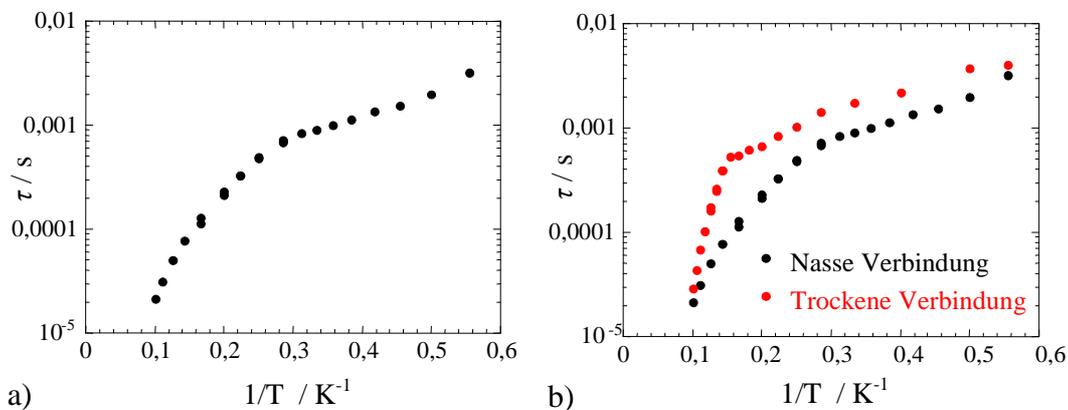


Abbildung 3.28: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit für die "nasse" Probe von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13 (a) und Vergleich der "nassen" und "trockenen" Probe von 13 (b).

Die durchgeführten micro-SQUID Messungen bestätigten endgültig das Vorhandensein einer langsamen magnetischen Relaxation (Abbildung 3.29). Unterhalb von 1 K können eindeutig Hystereseeffekte bei 0,002 T/s nachgewiesen werden. Das Koerzitivfeld ist dabei stark temperaturabhängig und nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Ebenso vergrößert es sich bei zunehmenden Felddurchlaufsraten, was für das in SMM erwartete superparamagnetische ähnliche Verhalten erwartet wird. Quantenrelaxationsprozesse oder intermolekulare SMM Wechselwirkungen können anhand der Stufen bei ca. 0,4 T beobachtet werden. Die detaillierte Erklärung der Hysteresekurven gestaltet sich momentan noch als sehr komplex und schwierig. Besonders interessant ist jedoch die langgezogene Hystereseschleife in Abbildung 3.29e, da eine vergleichbare in dem, in der Literatur erwähnten, Dy_3 Komplex^[63a] vorliegt, deren Ursprung ebenfalls noch nicht abschließend geklärt ist. Positiv ist jedoch, dass die $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4$ Verbindung problemlos reproduziert werden kann, so dass genauere Analysen des Hystereseverhaltens in zukünftigen Arbeiten angefertigt werden können.

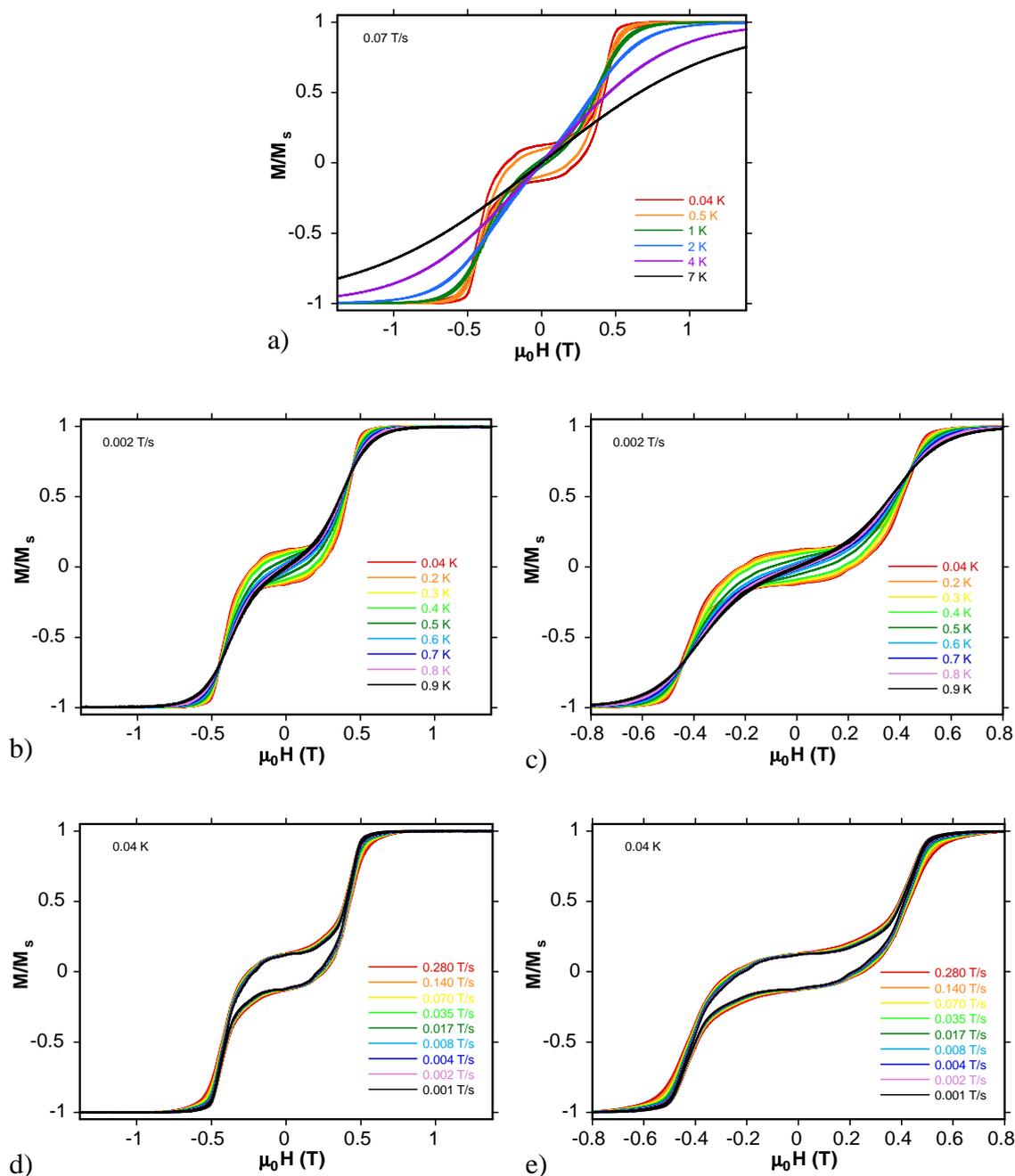


Abbildung 3.29: micro-SQUID Messungen für [Co^{III}₄Dy₄] **13**.

Auch für die Co₄Ln₄ Cluster sollte der Versuch der Substitution der Hydroxogruppen durch Azidliganden unternommen werden. Dies gelang auch mit Verbindung **14**, ([Co^{III}₄Pr₄(μ₃-N₃)₄(mdea)₄(piv)₈(μ-NO₃)₄], Abbildung 3.30), die in Raumgruppe $\bar{1}3d$ kristallisiert. Im Zusammenhang mit den zuvor genannten Ergebnissen dieser Arbeit stellt **14** sowohl eine Erweiterung der Co₄Ln₄ als auch der Co₂Ln₂ Reihe dar. Der Aufbau des Moleküls von **14** ist größtenteils identisch mit der Struktur der Co₄Ln₄ Moleküle. Einziger Unterschied zwischen den Verbindungen ist das Vorhandensein der Azidliganden in **14**. Diese

μ_3 -verknüpfenden Liganden ersetzen die in **13** vorhanden μ_3 -Hydroxoliganden. Dadurch ändert sich die Koordinationsumgebung für die Cobaltatome von O_5N_1 zu O_4N_2 , für die Praseodymatome von O_8 zu O_6N_2 . Ansonsten entspricht die Struktur der Co_4Ln_4 Verbindungen. Je ein mdea^{2-} Ligand und zwei Pivalate sind $\eta^2: \eta^1: \eta^2: \mu_3$ - bzw. $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ -verbrückend an ein Cobaltatom koordiniert. Die Praseodymatome besitzen je zwei $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ -koordinierte Pivalate, zwei $\eta^2: \eta^1: \eta^2: \mu_3$ -gebundene mdea^{2-} Liganden sowie zwei $\eta^1: \eta^1: \mu_2$ -verbrückende Nitratliganden.

Ein großer Einfluss der Koordinationsänderung sowie der Änderung des Lanthanoidions auf die Bindungslängen, verglichen mit denen in **13**, ist nicht beobachtbar. Die Co-O-Bindungen sind mit $1,869(4) \text{ \AA}$ - $1,924(4) \text{ \AA}$ nahezu identisch, die Pr-O-Bindungen erstrecken sich über einen Bereich von $2,356(4) - 2,565(5) \text{ \AA}$. Auch sie ähneln denen in **13**, einzig die Pr-O(4) Bindung ist etwas länger als die entsprechende Dy-O Bindung. Die Co-Azid- und die Pr-Azid Bindung betragen $1,976(5) \text{ \AA}$ bzw. $2,674(5) \text{ \AA}$ und sind damit erwartungsgemäß länger als die Co-O bzw. Pr-O Bindungen.

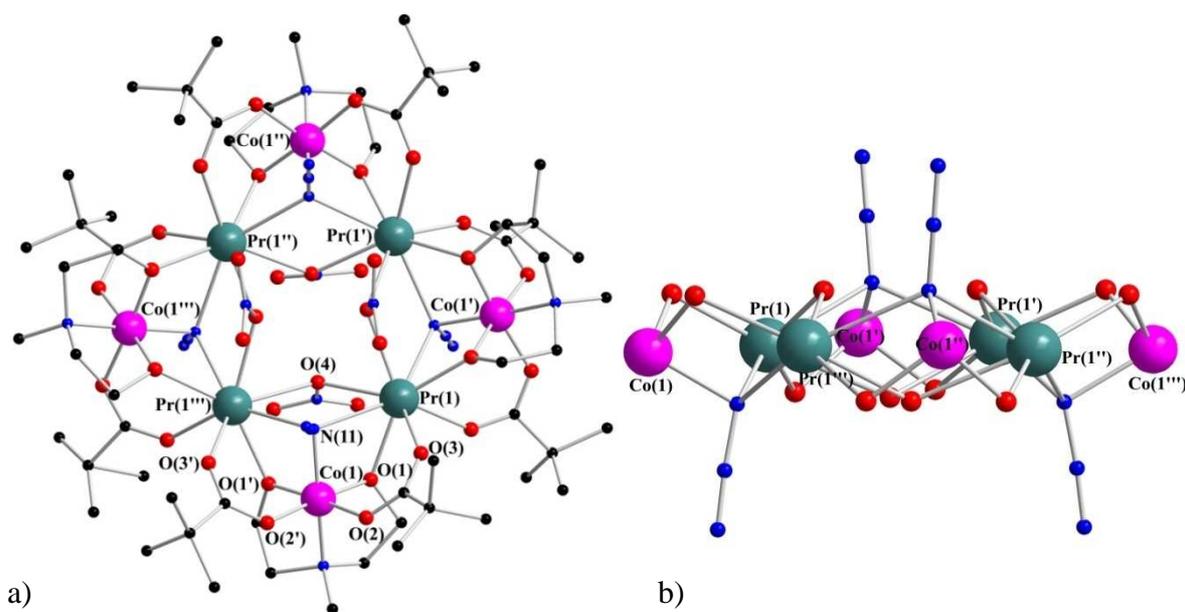


Abbildung 3.30: Molekül- (a) und Kernstruktur (b) von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Pr}_4]$ **14** im Kristall.

Ein enger Zusammenhang besteht des Weiteren auch zu **8**, dem $\text{Co}_2\text{Pr}_2(\text{N}_3)_2$ Cluster. Die Reaktionsdurchführung für **14** ist identisch mit der von **8**, nur die eingesetzte Masse an verwendetem $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ wird um 50 % erhöht. Alleine aus dieser Veränderung resultiert das neue, in **14** beobachtete Strukturmotiv. Eine weitere Erhöhung der eingesetzten $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ Menge führt zu keiner weiteren Veränderung des Strukturmotivs, eine Verringerung ergibt wieder den $\text{Co}_2\text{Pr}_2(\text{N}_3)_2$ Cluster. Im Gegensatz zur Synthese von **13**, bei der die eingesetzte Cobaltmasse zu keiner Veränderung des Produktes führt, ist hier die eingesetzte $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$

Masse von entscheidender Bedeutung, da in Abhängigkeit von dieser entweder **14** oder **8** als Produkt erhalten wird.

Die Koordinationssphären der Cobaltatome sind in **14** und **8** identisch. Die Praseodymatome hingegen besitzen eine unterschiedliche Koordinationsumgebung, da sie in **14** kubisch antiprismatisch, in **8** jedoch einfach überkappt, verzerrt kubisch antiprismatisch koordiniert sind. In beiden Fällen besitzen sie je zwei Pivalinsäure-, zwei mdea²⁻- sowie zwei μ_2 -verbrückende Azidliganden. Die Pr-Azid Bindungslängen sind in beiden Clustern nahezu identisch, wenn man die gemittelte Pr-Azid Bindungslänge in **8** (2,67 Å) und die Pr-Azid Bindung in **14** betrachtet (2,674(5) Å). Die Koordinationssphäre in **8** wird durch ein $\eta^1: \eta^1: \mu_1$ - und ein $\eta^1: \mu_1$ -koordiniertes Pivalat komplettiert. Im Gegensatz dazu besitzen die Praseodymatome in **14** anstatt dieser Moleküle zwei μ_2 -verbrückende Nitratliganden.

Das magnetische Verhalten von **14** ist mit dem von **8** vergleichbar. In **14** beläuft sich das χT Produkt bei 0,1 T und 300 K auf 5,15 cm³ K/mol (Abbildung 3.31a). Im Gegensatz zum Verhalten in **8** bleibt es von 300 K bis 150 K nicht konstant, sondern nimmt von Anfang an langsam ab. Ähnlichkeiten weist der Verlauf des χT Produktes jedoch unterhalb von 75 K auf, wo es wie in **8** stark abfällt (4,03 cm³ K/mol auf 0,35 cm³ K/mol bei 1,8 K). Dieser Wert entspricht dem von **8** bei 1,8 K. Auch in **14** dominieren somit antiferromagnetische Wechselwirkungen. Auch das Verhalten der Magnetisierung bei verschiedenen Feldern und Temperaturen ist identisch mit dem in **8** (Abbildung 3.31b). Die feldabhängige Magnetisierung steigt erneut mit zunehmendem Feld linear, aber unabhängig von der Temperatur an und weist erneut keine Sättigung auf. Die Magnetisierung beträgt bei 2 K und 7 T 1,64 μ_B .

Wie schon im Falle von **8** gelang es auch bei **14** nicht, isomorphe Verbindungen mit anderen Lanthanoiden darzustellen. Daher ist die Kombination mdeaH₂/Pr(NO₃)₃/Azid die bis jetzt erfolgsversprechendste Variante zur Darstellung heterometallischer, Azid verbrückter Co/Ln Cluster.

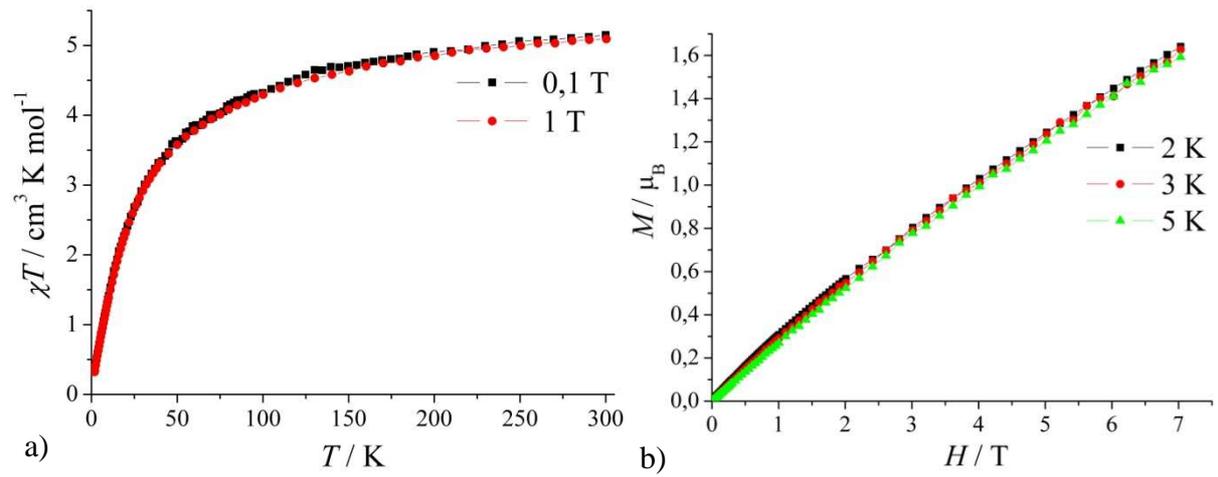


Abbildung 3.31: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Pr}_4]$ **14** bei 0,1 T und 1 T (a), Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (b).

3.4 Höhernukleare $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ln}_x$ bzw. $\text{Co}^{\text{II}}\text{Ln}_x$ Verbindungen?

Nach den Darstellungen der zuvor genannten Verbindungen wurden noch weitere Synthesen durchgeführt, in denen versucht wurde, die Nuklearität unter Beibehaltung des Co/Ln Verhältnisses von 1:1 weiter zu steigern. Dies gelang bis jetzt jedoch noch nicht und stellt somit für die Zukunft einer Herausforderung dar. Interessant könnten diese Verbindungen daher sein, da in den zuvor gezeigten $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ln}_x$ Serien die magnetischen Eigenschaften mit zunehmender Nuklearität besser werden und man sich eine Fortsetzung dieser Tendenzen bei höhernukleareren Verbindungen erhofft.

Abschließend wurden Reaktionen durchgeführt, in denen die Oxidation der Cobaltatome in den $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ln}_x$ Systemen verhindert werden sollte. Ein Ansatz war die identische Reaktionsdurchführung unter Inertgasatmosphäre, wobei jedoch keine Kristalle erhalten werden konnten. Eine andere Überlegung beinhaltete die Idee, die Oxidation unter Normalbedingungen durch Zugabe von Ascorbinsäure zu verhindern. Hierzu wurde die Co_4Dy_4 Reaktion erneut durchgeführt. In einem Versuch wurde die Ascorbinsäure zu Reaktionsbeginn im Lösungsmittel vorgelegt, um so die Oxidation direkt verhindern zu können. In einem zweiten Versuch wurde die Reaktion erst vollständig durchgeführt, um dem Co_4Dy_4 Komplex die Möglichkeit zu geben, sich in situ in der Lösung bilden zu können. Die Ascorbinsäure wurde dann erst nach Reaktionsbeendigung hinzugegeben.

Unabhängig von der gewählten Variante kristallisieren in beiden Fällen am Tag nach der Reaktionsdurchführung rosa Kristalle aus. Die Röntgenstrukturanalyse ergibt, dass es sich in beiden Fällen um dieselbe Verbindung handelt. Jedoch entsteht nicht das gewünschte $\text{Co}^{\text{II}}\text{Ln}_x$ Produkt, sondern ein homometallisches Co^{II}_5 Cluster.

So bleibt abschließend festzuhalten, dass es mit den zuvor verwendeten Reaktionsparametern nicht gelang, eine $\text{Co}^{\text{II}}\text{Ln}_x$ Verbindung darzustellen, jedoch der Einsatz von Ascorbinsäure zu einem viel versprechenden homometallischen Co^{II}_5 Cluster führt, dessen Struktur und magnetische Eigenschaften im nächsten Kapitel diskutiert werden.

4 Homonukleare Cobaltverbindungen

Wie in Kapitel 3.4 erwähnt, wurde beim Versuch einer $\text{Co}^{\text{II}}_x\text{Ln}_x$ Clustersynthese ein homometallischer Co^{II}_5 Cluster erhalten. Dies führte zur Fragestellung, ob dessen Synthese auch ohne Einsatz des ohnehin nicht in der Kristallstruktur enthaltenen $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ erfolgen kann. Im Folgenden wird gezeigt, dass der identische Cluster über einen vereinfachten Syntheseweg erhalten werden kann. Zudem konnten u.a. zwei dazu kernstrukturanaloge Co^{II}_5 Verbindungen synthetisiert werden und das magnetische Verhalten dieser drei Co^{II}_5 Cluster theoretisch modelliert werden.

4.1 Kernstrukturanaloge Co^{II}_5 Verbindungen

So erhält man Kristalle des μ_4 -Azid verbrückten Cluster $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ CH_3CN (**15**) anhand der Reaktion von $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{O}_2\text{piv})_4(\text{pivH})_4]$ mit NaN_3 und tbdeaH_2 in einem molaren Verhältnis von 1:1:1 in Acetonitril. Der zuvor in Kapitel 3.4 angesprochene Co^{II}_5 Cluster, der durch Zusatz von Ascorbinsäure bei der Co_4Dy_4 Synthese erhalten wird, kann mittels der vereinfachten Synthese von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tbdeaH_2 und Pivalinsäure in einem 1:1 Acetonitril/Dichlormethan-Gemisch dargestellt werden. Es entsteht ein μ_4 -Chlorid verbrückter Cluster $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (**16**). Um den Einfluss der einzelnen Liganden auf die magnetischen Wechselwirkungen untersuchen zu können ($\mu_4\text{-N}_3$ gegen $\mu_4\text{-Cl}$ bzw. Pivalat gegen Chlorid), sollte eine "Intermediatstruktur" zwischen **15** und **16** dargestellt werden. Dies gelingt bei analoger Synthesedurchführung zu **16** unter zusätzlicher NaN_3 Zugabe, woraus ein $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (**17**) Cluster resultiert. Diese drei Verbindungen sind kernstrukturanalog zueinander, wobei **17** den μ_4 -Liganden von **15**, jedoch den apikalen Liganden von **16** besitzt.

15 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und die Molekülstruktur ist in Abbildung 4.1 wiedergegeben. Die fünf Cobaltatome sind in einer leicht deformierten quadratisch-pyramidalen Konformation angeordnet, wobei der end-on μ_4 -Azidligand über die quadratische Fläche verbrückt. Die Deformation der Konformation spiegelt sich in der Koordinationsgeometrie des μ_4 -Azidliganden wider. Die zwei gegenüberliegenden *trans* Co(1)-N(11)- und Co(3)-N(11)-Bindungen sind mit 2,271(2) Å bzw. 2,280(2) Å signifikant kürzer als die Co(2)-N(11)- und die Co(4)-N(11)-Bindungen (2,571(2) Å bzw. 2,587(2) Å). Die vier *cis* Co-N-Co-Winkel befinden sich alle in einem Bereich von 80,60(6)° - 82,32(6)° und sind somit spitzwinklig. Die zwei *trans*-Winkel betragen 132,25(7)° und 137,25(9)°. Co(1) und Co(3) sind jeweils von einem vollständig deprotonierten tbdea^{2-} Liganden komplexiert, wodurch die jeweiligen Alkoxy-sauerstoffatome μ_3 -Verknüpfungen zwischen

zwei Cobaltatomen der quadratischen Basis und dem apikalen Co(5) bilden. Vier Pivalate verbrücken jeweils nebeneinander liegende Cobaltatome der Basis, ein fünftes Molekül chelatisiert Co(5). Die Koordinationssphären von Co(2) und Co(4) werden durch Acetonitrilliganden komplettiert, so dass alle vier Cobaltatome der Basis eine deformierte oktaedrische *trans*- O_4N_2 Geometrie besitzen.

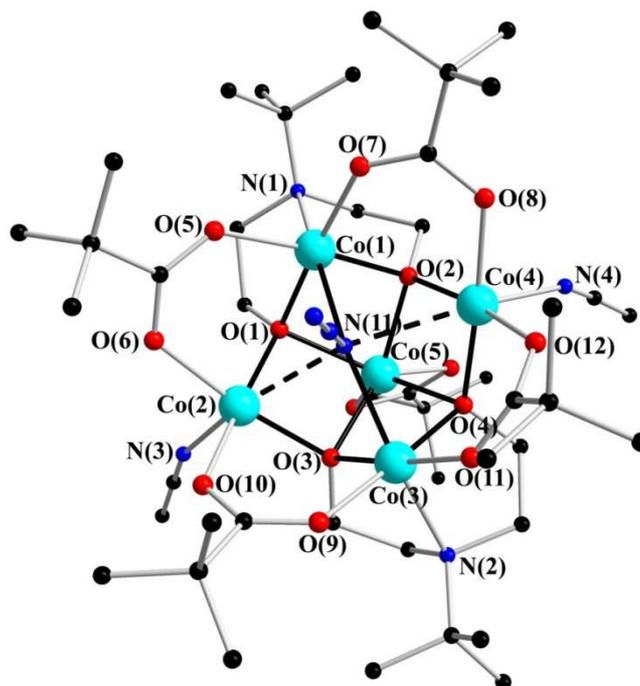


Abbildung 4.1: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})(\text{MeCN})_2] \cdot \text{MeCN}$ (**15**) im Kristall. Die längeren Co-N(11)-Bindungen sind durch die gestrichelten Bindungen angedeutet.

Perlepes et al.^[62] veröffentlichten mehrere kernstrukturanalogue Co^{II}_9 Cluster, darunter auch zwei μ_4 -Azid verbrückte Verbindungen, die jeweils die Topologie zweier quadratischer Pyramiden besitzen, die über eine gemeinsame Spitze miteinander verbunden sind (Abbildung 4.2). Beide quadratischen Cobaltatombasen sind von einem end-on μ_4 -Azidliganden überkappt. Halbiert man das Molekül gedanklich (angedeutet durch die eingezeichnete Fläche in Abbildung 4.2b), so ähnelt die Kernstruktur des Moleküls der Kernstruktur von **15** - **17**. In den Azid verbrückten Clustern von *Perlepes et al.* sind im Gegensatz zu **15** die Bindungslängen der Cobaltatome der Basis zum verbrückenden Azidliganden aufgrund der Kristallsymmetrie (Raumgruppe jeweils $P4/n$) innerhalb einer jeden quadratischen Fläche des Co^{II}_9 Clusters gleich (Co(2)-N(3) 2,378(1) Å; Co(3)-N(6) 2,362(1) Å für Co_9 Cluster aus Abbildung 4.2). Alle bisher veröffentlichten Co^{II}_9 Cluster von *Perlepes et al.* zeigten jedoch kein SMM Verhalten.

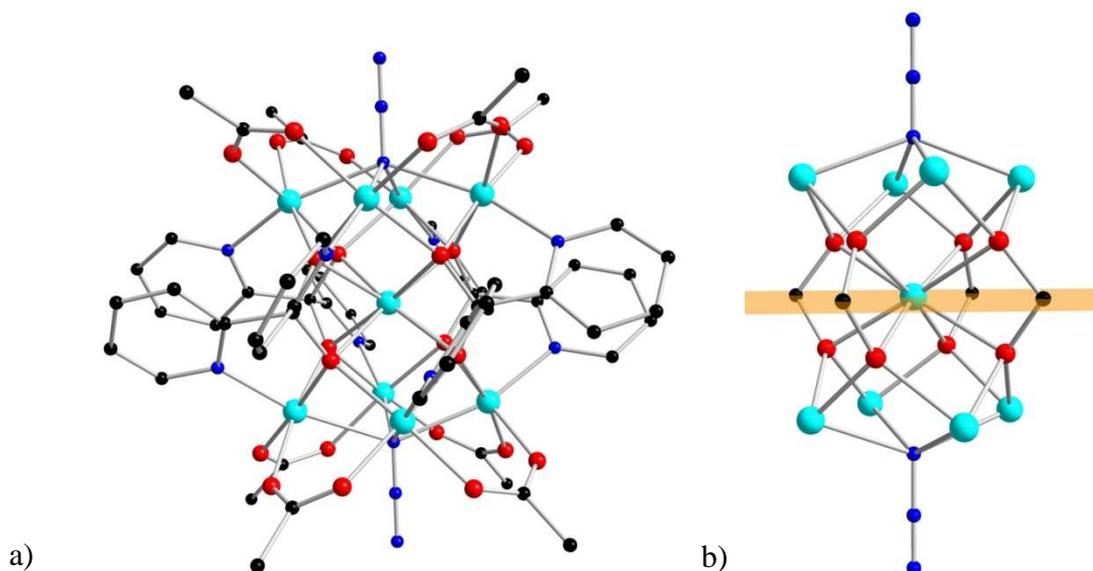


Abbildung 4.2: Struktur des $[\text{Co}_9\{(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}_2\}_4(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OH})_2]$ - Cluster (a), aus [62a], gemeinsame Kernstruktur aller von Perlepes et al.^[62] veröffentlichten Co_9 Verbindungen mit imaginärer Schnittfläche (b).

16 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die Struktur ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Strukturen von **15** und **16** sind ähnlich, beide besitzen zwei μ_3 -Alkoxobrücken formende tbdea^{2-} - sowie vier Pivalatliganden, die die Ecken der quadratischen Basen verknüpfen. Jedoch ist der in **15** vorhandene μ_4 -verbrückende Azidligand in **16** durch ein μ_4 -verbrückendes Chlorid, $\text{Cl}(1)$, ersetzt worden.

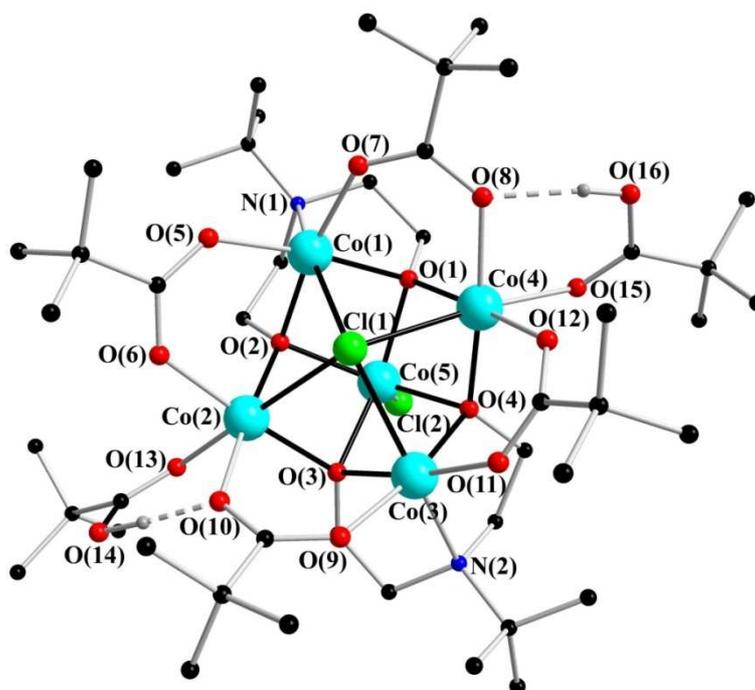


Abbildung 4.3: Molekülstruktur von $\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})\text{Cl}(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2$ **16** im Kristall.

Die Co-Cl(1)-Bindungslängen in **16** sind verglichen mit den stark unterschiedlichen Co-N(11)-Bindungslängen in **15** sehr viel einheitlicher. Sie bewegen sich alle in einem Rahmen von 2,5413(5) - 2,6402(6) Å. Die Co-Cl(1)-Co-Winkel in **16** betragen 77,688(16)° - 78,468(16)° für die *cis*-Winkel und 123,66(2)° bzw. 128,17(2)° für die *trans*-Winkel. Somit sind die Winkel in **16** alle kleiner als die entsprechenden Winkel für das Azid in **15**, was aufgrund der größeren Co-N-Bindungslängen verglichen mit den Co-Cl-Bindungen den Erwartungen entspricht. Ein weiterer Unterschied in den Strukturen besteht darin, dass der Pivalatligand, der Co(5) in **15** chelatisiert, in **16** durch einen monokoordinierenden Chloridliganden, Cl(2), ersetzt wurde. Dadurch ist Co(5) in **16** im Gegensatz zum verzerrt oktaedrisch umgebenen, Co(5) in **15** nur noch pentakoordiniert. Des Weiteren wurden die in **15** vorhandenen Acetonitrilliganden in **16** durch neutrale, monodentate Pivalinsäuremoleküle ausgetauscht, die nun in **16** die oktaedrische Koordinationsumgebung von Co(2) und Co(4) vervollständigen. Zusätzlich formt ein jedes dieser Pivalinsäuremoleküle eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Sauerstoffatom eines verbrückenden Pivalats. Somit besitzen Co(2) und Co(4) nun eine oktaedrische O₅Cl Geometrie, während Co(1) und Co(3) eine *trans*-O₄NCl Koordinationssphäre besitzen.

17 kann als Hybridstruktur von **15** und **16** (Abbildung 4.4) angesehen werden. Es besitzt den gleichen μ_4 -verbrückenden Liganden wie **15**, jedoch enthält es den gleichen apikalen Liganden sowie die identischen terminalen "Lösungsmittel"-Liganden an Co(2) und Co(4) wie **16**. Im Gegensatz zu **15** und **16** kristallisiert **17** in der Raumgruppe $P\bar{1}$. Die molekulare Zusammensetzung von **17** entspricht bis auf die Substitution des μ_4 -verbrückenden Chlorids in **16** durch das Azid in **17** vollständig der von **16**. Diese starke strukturelle Ähnlichkeit spiegelt sich z.B. auch in den Co(5)-Cl(2)-Bindungslängen wider, welche mit 2,2734(6) Å in **16** und mit 2,2574(7) Å in **17** sehr ähnlich sind.

Vergleicht man die durchschnittlichen Co_{basal}-N(11)-Bindungslängen in **15** und **17** miteinander, so ist der Unterschied gering. Die Differenz zwischen den zwei kürzeren und den zwei längeren Co_{basal}-N(11)-Bindungen ist in **17** jedoch weniger markant. Hier liegen alle vier Bindungslängen in einem Bereich von 2,309(2) - 2,515(2) Å, was wahrscheinlich auf den Austausch der terminalen Liganden *trans* zu den längeren Co-N(11)-Bindungen (Acetonitril in **15**, Pivalinsäure in **17**) zurückzuführen ist. Aus vermutlich demselben Grund ähneln sich die vier *cis*-Co-N(11)-Co-Winkel in **17** stärker als in **15**.

Die Änderung des apikalen und der μ_4 -verknüpfenden Liganden in den drei Komplexen beeinflusst ebenso die entsprechenden Co-O-Geometrien (Abbildung 4.5).

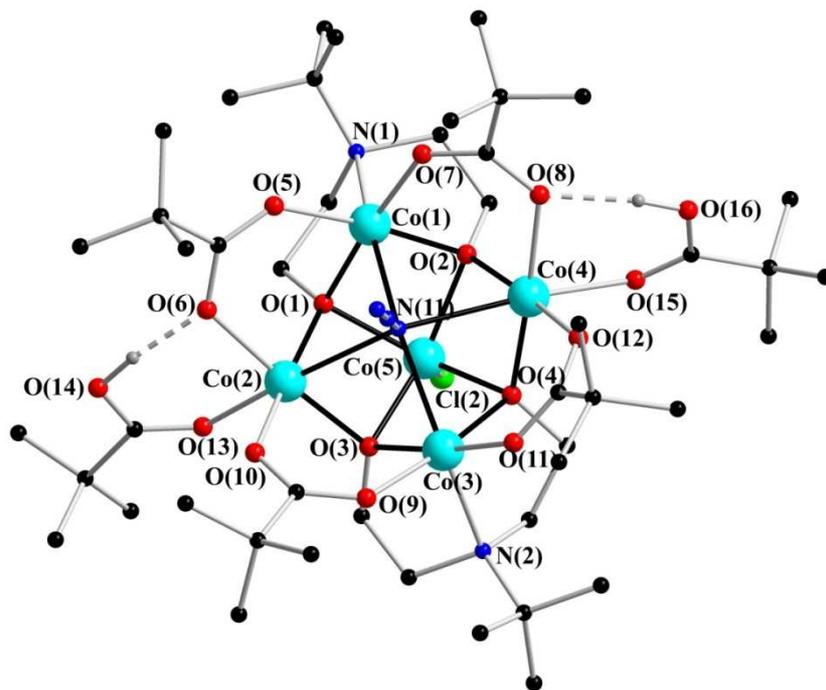


Abbildung 4.4: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ **17** im Kristall.

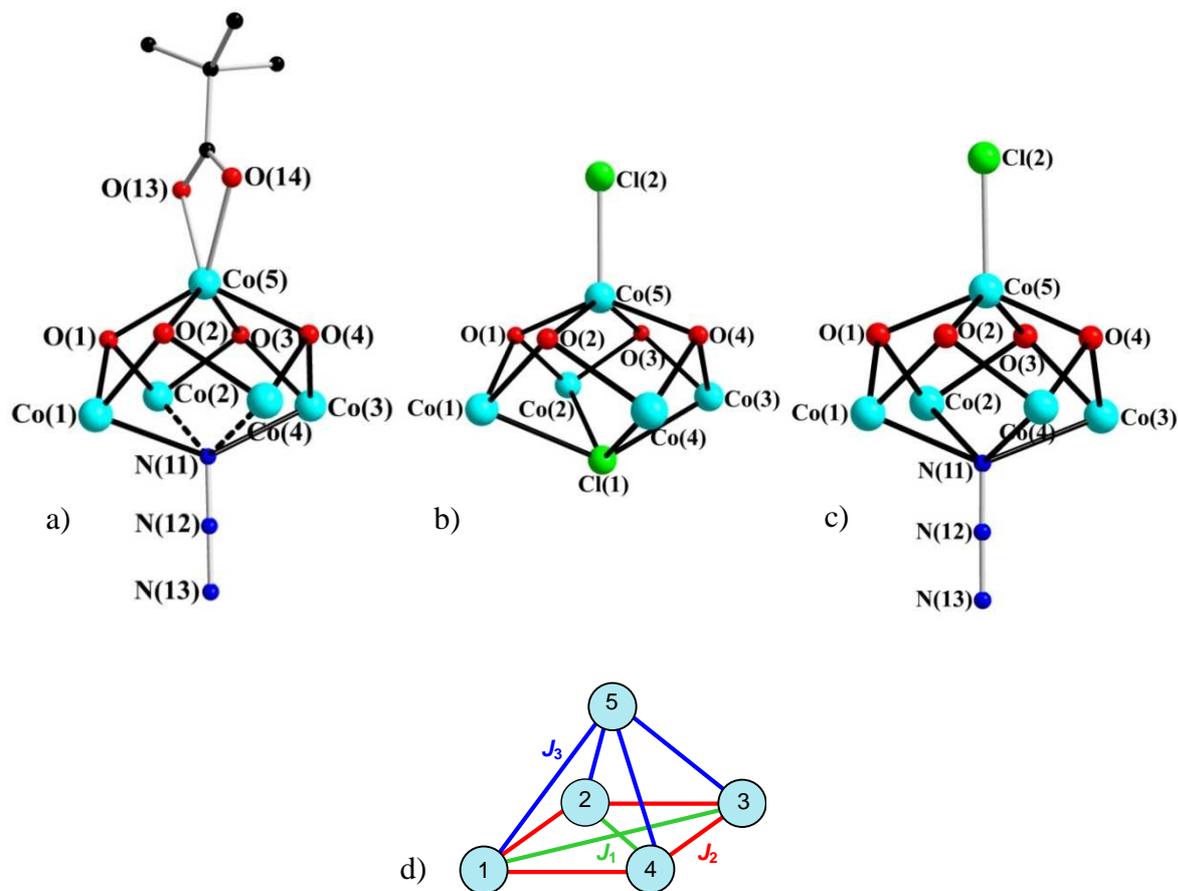


Abbildung 4.5: Kernstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** (a), $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})\text{Cl}]$ **16** (b), $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ **17** (c) sowie Schema der Austauschwechselwirkungswege (d).

Die Substitution des chelatisierenden Pivalats in **15** durch das terminale Chlorid in **16** und **17** führt mit einhergehender Änderung der Koordinationszahl für Co(5) (hexa- zu pentakoordiniert) zu den erwarteten Verkürzungen der vier Co(5)-(μ_3 -OR)-Bindungslängen in **16** und **17** verglichen mit **15** (Durchschnittswerte: 2,0723(13) Å, 2,0758(16) Å und 2,1082(15) Å). Betrachtet man die Co_{basal}-(μ_3 -O)-Co_{apikal}-Winkel, so sind diese ebenfalls von der Koordination des Co(5) abhängig. Für **16** und **17** liegen die Werte in einem ähnlichen Bereich, im Fall von **15** sind diese jedoch wesentlich stumpfwinkliger (Durchschnittswerte: 93,83(5)°, 94,03(7)° und 97,43(6)°). Umgekehrt sind die Co_{basal}-(μ_3 -O)-Co_{basal}-Winkel für gegenüberliegende Cobaltatome vom μ_4 -Liganden abhängig. Die Durchschnittswerte der Winkel sind in diesem Fall für **15** und **17** vergleichbar, für **16** jedoch wesentlich größer (101,99(6)°, 101,38(7)° und 104,61(6)°). Wie schon zuvor beobachtet, sind die Werte für **17** einheitlicher und liegen in einem kleineren Bereich als für **15**. Vergleicht man jedoch die Bindungslängen der vier basalen Cobaltatome zu den μ_3 -verbrückenden Alkoxosauerstoffatomen, bricht das bis hierhin beschriebene Muster zusammen. Die durchschnittlichen Co_{basal}-O-Bindungslängen steigen in der Reihenfolge **15** < **16** < **17** stetig an (Durchschnittswerte: 2,0447(15) Å, 2,0526(16) Å und 2,0654(13) Å), was möglicherweise kombinatorischen Effekten aus dem μ_4 -verbrückenden Liganden- und dem terminalen Ligandenaustausch an Co(2) und Co(4) zuzuschreiben ist.

Magnetische Messungen wurden für **15** - **17** durchgeführt. Das χT Produkt von **15** (Abbildung 4.6a) beträgt 15,0 cm³K mol⁻¹ bei 250 K, was für fünf ungekoppelte Co^{II}-Ionen charakteristisch ist^[68]. Es ist jedoch größer als das für fünf freie $S = 3/2$ Spins ($\chi T = 9,38$ cm³ K mol⁻¹ und $g = 2$), was auf den Orbitalbeitrag des high-Spin Co^{II} zum Magnetismus zurückzuführen ist. Im Temperaturbereich von 250 K bis 50 K ist χT entsprechend dem Curie Gesetz nahezu konstant. Unterhalb von 35 K nimmt es mit abnehmender Temperatur stark zu und saturiert bei niedrigen Temperaturen bei 25,3 cm³K mol⁻¹, was auf ferromagnetische Wechselwirkungen im Molekül hinweist. Die Magnetisierungskurven (Abbildung 4.6b-d) nehmen für alle drei Verbindungen bei schwachem Magnetfeld erst linear, anschließend nur noch langsam zu, ohne bei 7 T eine eindeutige Sättigung zu erreichen. Die Magnetisierung für **15** beträgt 11,6 μ_B bei 1,8 K und 7 T, was typisch für fünf ferromagnetisch gekoppelte Co^{II} Ionen ist^[68]. Ein signifikanter Anisotropieanteil und/oder tief liegende angeregte Zustände in dem Cluster werden anhand der Darstellung der reduzierten Magnetisierungskurven (M gegen H/T , Abbildung 4.7a) deutlich, da es zu keiner Überlagerung der Kurven bzw. einer starken Abweichung davon kommt.

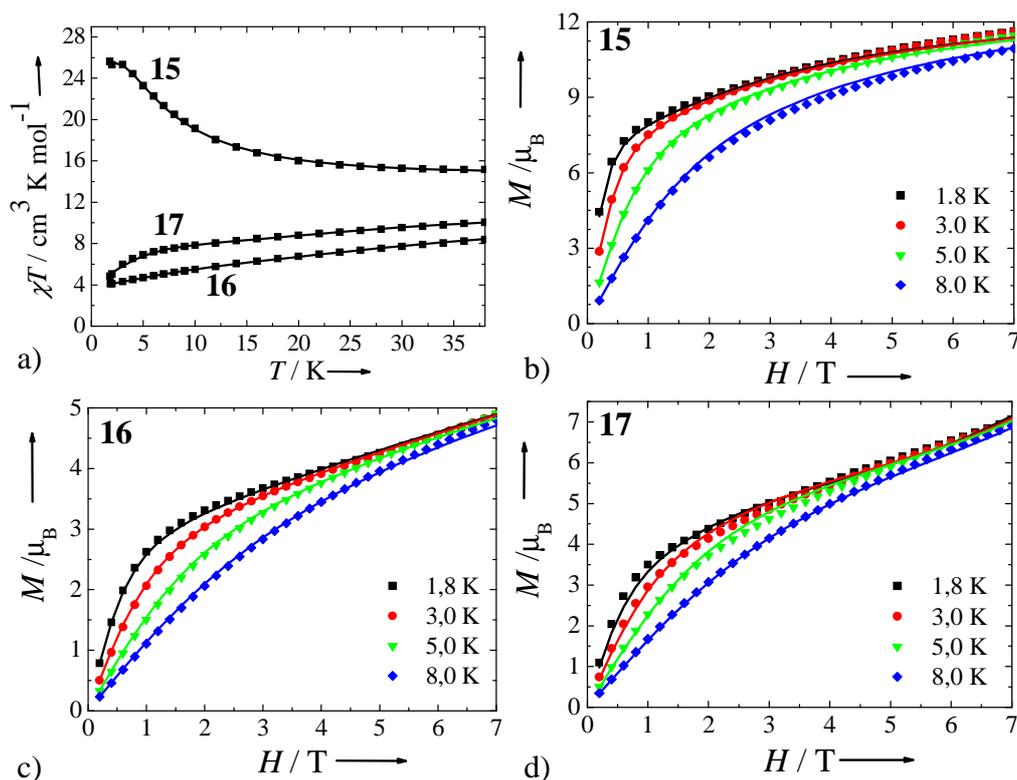


Abbildung 4.6: χT gegen T und Magnetisierungskurven von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** (a), $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})\text{Cl}]$ **16** (a und b), $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ **17** (a und c). Gepunktet: Experimentelle Daten, Linien: Best-Fit-Kurven.

Für **16** beträgt χT $13,4 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$ bei 250 K (Abbildung 4.6c), was geringer als in **15** ist und auf signifikante antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet. Mit abnehmender Temperatur nimmt auch χT in einer für antiferromagnetische Wechselwirkungen typischer Weise ab und beläuft sich auf $4,1 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$ bei 1,8 K. Erneut steigt die Magnetisierungskurve bei schwachem Magnetfeld linear an, zeigt aber bei größeren Feldern ein von **15** unterschiedliches Verhalten. Die Magnetisierung ist mit $4,8 \mu_{\text{B}}$ bei 1,8 K und 7 T sehr viel kleiner, was ebenfalls die Annahme antiferromagnetischer Wechselwirkungen unterstützt. Erneut weicht auch hier der M gegen H/T Graph stark von einer Überlagerung der Kurven ab (Abbildung 4.7b).

Die χT - und M gegen H/T Kurven für **17** zeigen ähnliches Verhalten und Tendenzen wie für **16** (Abbildung 4.6d und 4.7c). Der χT Wert beträgt $13,9 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$ bei 250 K und $5,6 \text{ cm}^3\text{K mol}^{-1}$ bei 1,8 K, die Magnetisierung liegt bei 1,8 K und 7 T bei $7,0 \mu_{\text{B}}$. Aufgrund dieser Daten erscheint es auf den ersten Blick, als würden in **17** ebenfalls wie in **16** signifikante antiferromagnetische Wechselwirkungen vorliegen. Der Ursprung dieses scheinbaren antiferromagnetischen Verhaltens in **17** wird im Folgenden genauer analysiert.

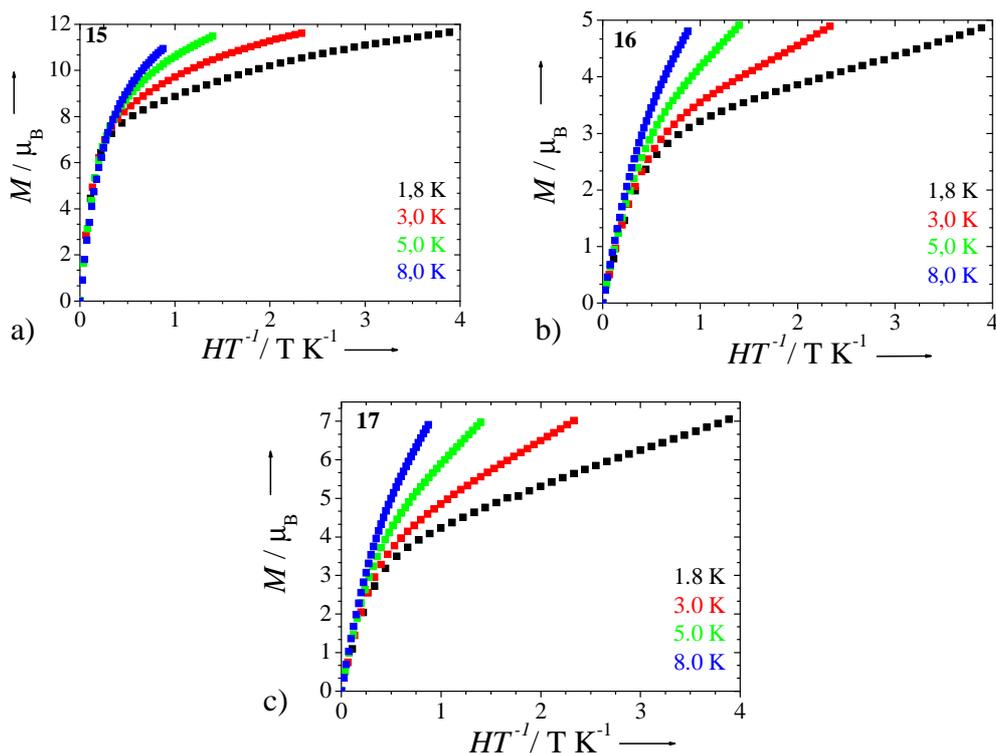


Abbildung 4.7: M gegen HT^{-1} für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** (a), $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})\text{Cl}]$ **16** (b) und $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ **17** (c).

Die dynamischen Eigenschaften von **15** - **17** wurden anhand von temperatur- und frequenzabhängigen ac Suszeptibilitätsmessungen untersucht. **15** zeigt deutlich ein in-phase (χ') und out-of-phase Signal (χ'') (Abbildung 4.8a und 4.8b), wohingegen für **16** kein Signal und für **17** nur ein sehr schwaches out-of-phase Signal detektiert werden (Abbildung 4.8c und 4.8d). Die Formen und Frequenzabhängigkeiten der in-phase und out-of-phase Signale von **15** und **17** lassen den Schluss zu, dass es sich bei beiden Verbindungen um SMMs handelt. In **15** findet eine langsame Relaxation der Magnetisierung oberhalb von 1,8 K statt und sowohl das in-phase- als auch das out-of-phase-Signal sind bis zu 4 K frequenzabhängig, wobei das Maximum des out-of-phase-Signals bei 2,15 K und einer Frequenz von 1500 Hz liegt.

Die Relaxationszeit, die für **15** aus den temperatur- und frequenzabhängigen Werten zwischen 1,8 K und 2,2 K hergeleitet wird (Abbildung 4.8 und 4.9), folgt einem Arrhenius Gesetz mit einer Energiebarriere (Δ) von 14,3 K und einem präexponentiellen Faktor (τ_0) von $1,7 \cdot 10^{-7}$ s (Abbildung 4.10). Das Cole-Cole-Diagramm (χ'' gegen χ' , Abbildung 4.11) besitzt bei tiefen Temperaturen eine fast perfekte Halbkreisform, was auf das Vorhandensein von nur einem dominanten Relaxationsprozess hindeutet. Bewiesen wird diese Annahme durch das Anpassen der Daten mittels eines verallgemeinerten Debye-Model^[69]. Hieraus resultiert ein kleiner α Wert von 0,08-0,13, der die Abweichung von der perfekten Halbkreisform angibt (Tabelle 4.1). Da ein perfekter Halbkreis einen α Wert von Null besitzt, was gleichbedeutend

mit ausschließlich einem vorhandenen dominanten Relaxationsprozess ist, belegt der experimentelle α Wert dies für **15**.

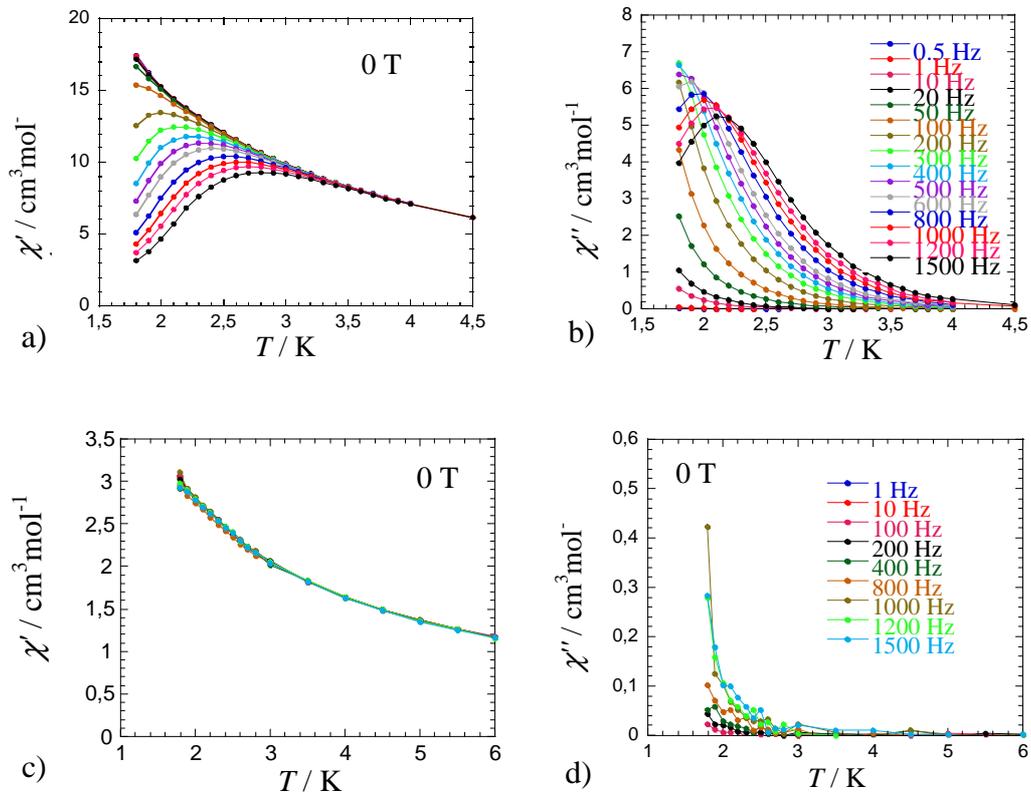


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** (a und b) und $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ **17** (c und d) in einem dc Nullfeld.

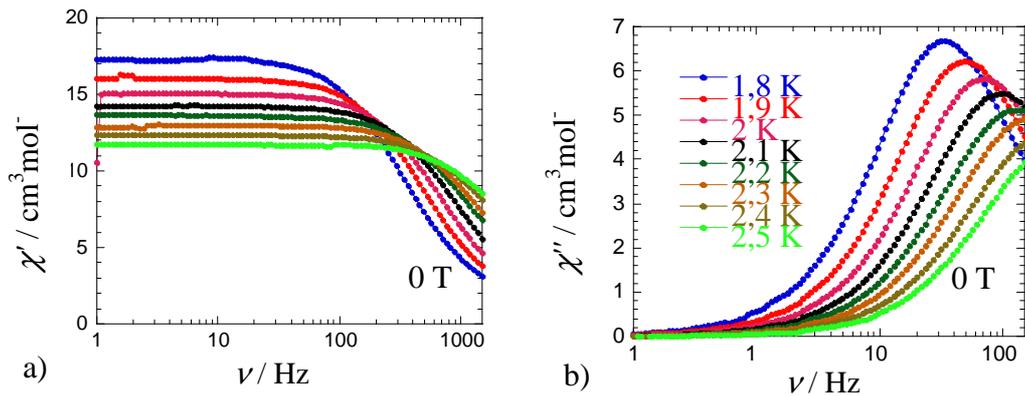


Abbildung 4.9: Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ' , a) und out-of-phase (χ'' , b) ac Suszeptibilitätskomponenten für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** in einem dc Nullfeld.

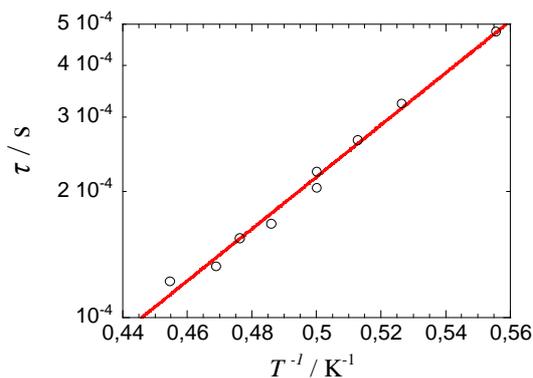


Abbildung 4.10: τ gegen $1/T$ für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** (erhalten aus den Temperatur- und Frequenzabhängigkeiten der ac Suszeptibilitätsmessungen in einem dc Nullfeld).

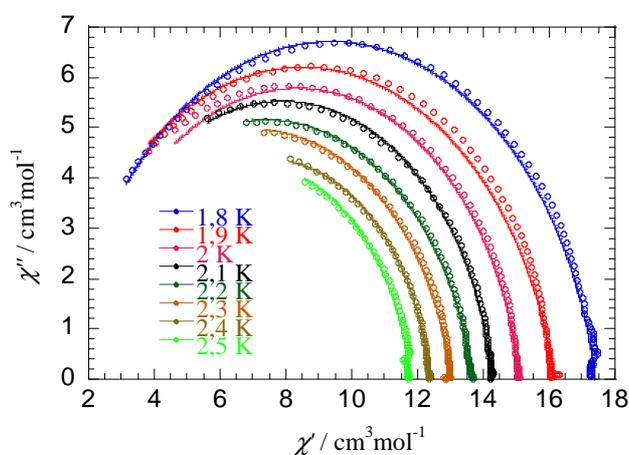


Abbildung 4.11: Cole-Cole Diagramm von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** bei unterschiedlichen Temperaturen. Die durchgezogenen Linien stellen den Fit der kleinsten Fehlerquadrate dar, der anhand eines verallgemeinerten Debye Modells erhalten wird.

T (K)	α	χ_0	χ_{inf}
1,8	0,11579	17,402	1,2912
1,9	0,13484	16,157	0,80105
2,0	0,097402	15,087	1,6036
2,1	0,090443	14,27	1,5224
2,2	0,12449	13,678	1,1211
2,3	0,11269	13,003	1,154
2,4	0,083262	12,368	2,3702
2,5	0,083776	11,752	1,9352

Tabelle 4.1: Aus den Anpassungen des Cole-Cole-Diagramms erhaltene Parameter von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15**.

Des Weiteren wurde die Frequenzabhängigkeit der ac Suszeptibilität bei 1,8 K und angelegtem dc Feld gemessen (Abbildung 4.12). Ausgehend von 360 Hz und ohne angelegtes Feld nimmt die Relaxationsrate $1/\tau$ zuerst bis zu einem Minimum von 150 Hz bei 0,075 T ab, anschließend jedoch wieder zu. Diese Verlangsamung der magnetischen Relaxation ist charakteristisch für Quantentunnelprozesse in SMMs. Das Anlegen eines kleinen dc Feldes hebt die Zustandsentartung auf und unterdrückt so die Relaxation durch Quantentunnelprozesse^[70].

Die aus den ac Suszeptibilitätsmessungen hergeleitete Relaxationszeit bei diesem optimalen Feld (Abbildung 4.13 und 4.14) folgt einem Arrheniusgesetz mit einer erhöhten Energiebarriere von $\Delta = 17,8$ K und einem präexponentiellen Faktor (τ_0) von $3,7 \cdot 10^{-8}$ s (Abbildung 4.15). Für Verbindung **17** ist bei bis zu 3 K (und einer Frequenz von 1500 Hz) ein out-of-phase Signal eindeutig erkennbar (Abbildung 4.8c und 4.8d), was auf einen SMM schließen lässt, wobei jedoch die "blocking temperature" selbst bei 1500 Hz noch unterhalb von 1,8 K liegen muss.

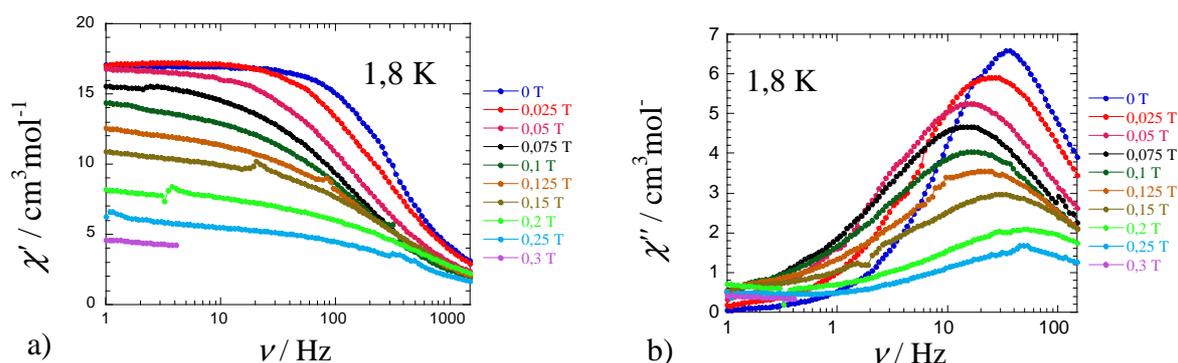


Abbildung 4.12: Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ' , a) und out-of-phase (χ'' , b) ac Suszeptibilitätskomponenten bei 1,8 K und verschiedenen dc Feldern für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15**.

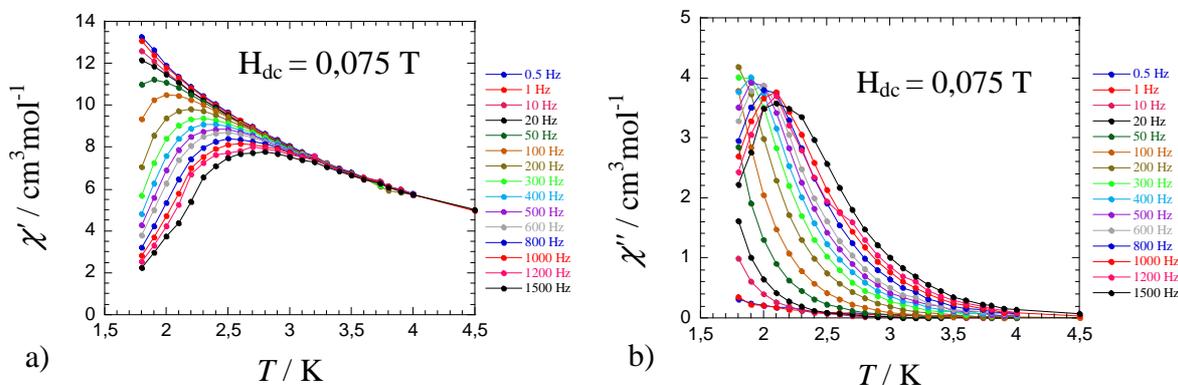


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der magnetischen in-phase (χ' , a) und out-of-phase (χ'' , b) ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** bei einem dc Feld von 0,075 T.

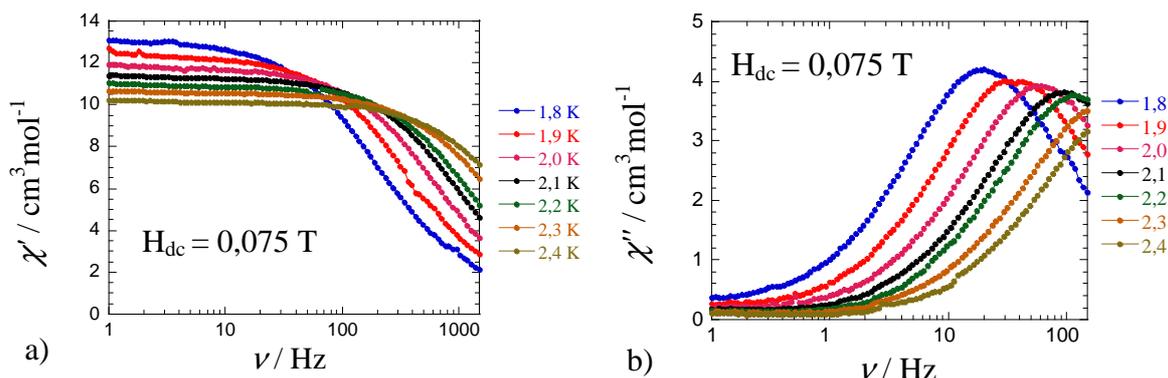


Abbildung 4.14: Frequenzabhängigkeit der in-phase (χ' , a) und out-of-phase (χ'' , b) ac Suszeptibilitätskomponenten für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ bei einem dc Feld von 0,075 T.

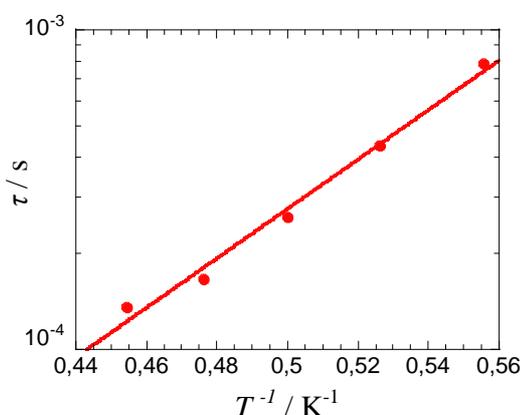


Abbildung 4.15: τ gegen $1/T$ für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ bei einem dc Feld von 0,075 T.

Die dc Daten wurden mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate analysiert und mit einem effektiven Spin-Hamilton-Operator angepasst, um die magnetischen Parameter zu erhalten. Dadurch sollte ein genauerer Einblick erhalten werden, weshalb Verbindung **15** ein SMM, **17** ein schwacher SMM und **16** keiner ist.

Bei niedrigen Temperaturen, unterhalb von ca. 40 K, kann jedes Co^{II} Ion mit einem effektiven Spin von $S' = 1/2$ und einem Hamilton-Operator ($\mu_{\text{B}} \cdot S'_i \cdot g_i \cdot B$) und typischerweise hoch anisotropen g Matrizen beschrieben werden^[71]. Die Austauschwechselwirkung zwischen zwei Co^{II} Ionen kann dann mit $-S'_i \cdot J_{ij} \cdot S'_j$ beschrieben werden, wobei die J Matrix sowohl die isotrope als auch die anisotrope Austauschwechselwirkung beinhaltet. Daraus ergeben sich für die Co^{II}_5 Verbindungen jeweils bis zu 90 magnetische Parameter, was zu viele sind, um sie aus den vorliegenden Daten zu gewinnen. Aufgrund dessen müssen vernünftige Näherungen und Annahmen vorgenommen werden. Für **15** führten selbst einfache Hamiltonmodelle mit wenigen Parametern zu guten Datenanpassungen unterhalb von 40 K, was jedoch für **16** und **17** nicht der Fall war. Zwar konnten gute, angepasste Kurven erhalten werden, aber im Allgemeinen mit einem ferromagnetischen Zustand als Grundzustand, was im klaren

Gegensatz zu den experimentellen Hinweisen auf antiferromagnetische Wechselwirkungen in **16** und **17** stand (mit ferromagnetischem Zustand ist das Kramer Dublett mit den zwei beteiligten Zuständen $|+1/2,+1/2,+1/2,+1/2,+1/2\rangle$ und $|-1/2,-1/2,-1/2,-1/2,-1/2\rangle$ gemeint). Diese Angleichungen bei 7 T und niedrigen Temperaturen konnten nur unter Verwendung von unverhältnismäßig kleinen g Werten durchgeführt werden. Um dieses Problem zu umgehen, wurden zunehmend anspruchsvollere Modelle und Anpassungsstrategien entwickelt und verwendet (insgesamt wurden mehr als 1500 Fits durchgeführt).

Als bestes Ergebnis erwies sich die Annahme von den drei Austauschwegen J_1 , J_2 und J_3 , ausgehend von der ungefähren C_4 Molekülsymmetrie (Abbildung 4.5). Dies unterstellt auch eine Ausrichtung der uniaxialen magnetischen Anisotropie mit den J und g Matrizen entlang z (der C_4 Achse). Zusätzlich wurde davon ausgegangen, dass die g Matrizen der basalen Cobaltatome identisch sind. Der daraus folgende Hamilton-Operator (Gleichung 12) beinhaltet sechs Austauschparameter ($J_1^{xy}, J_1^z, J_2^{xy}, J_2^z, J_3^{xy}, J_3^z$) sowie vier g Faktoren (g_{xy}, g_z für Co(1)-Co(4) und g'_{xy}, g'_z für Co(5)):

$$\hat{H}' = - \sum (J_{ij}^{xy} (S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y) + J_{ij}^z S_i^z S_j^z) + \mu_B (g_{xy}^{xy} (S_i^x B^x + S_i^y B^y) + g_z^z S_i^z B^z) \quad (12)$$

Gleichung 12 wurde zum Anpassen der χT Kurve unterhalb von 40 K und zum Fitten der M gegen H Kurven gleichzeitig für alle Verbindungen verwendet, um eventuelle Probleme der Überparameterisierung zu vermeiden. Des Weiteren wurde die Ähnlichkeit der Kernstrukturen von **15** - **17** zur Annahme benutzt, dass einige der magnetischen Parameter für zwei Verbindungen äquivalent sind, woraus sich folgende Werte ergeben:

	J_1^{xy}/K	J_1^z/K	J_2^{xy}/K	J_2^z/K	J_3^{xy}/K	J_3^z/K	g_{xy}	g_z	g'_{xy}	g'_z
1	22,0	-26,3	0,1	17,2	-2,6	41,0	4,31	7,56	6,84	-2,37
3			10,5	28,4	1,0	34,4	3,67	5,76	2,23	-11,8
2	60,1	-58,0	-8,4	50,4					-0,27	-10,9

Tabelle 4.2: Anpassungsparameter des am besten erhaltenen Fits für die J Faktoren und die g Matrizen.

Hierbei handelt es sich um das einzige Parameterset, das aus den 1500 Versuchen erhalten wird, in dem eine sehr gute Angleichung erhalten wird *und* der Grundzustand von **16** gleichzeitig nicht ferromagnetisch ist (Tabelle 4.2). Die Austauschwechselwirkung J_1 wurde für die μ_4 -Azid verbrückten Cluster **15** und **17** gleichgesetzt, da diese die stärkste Kopplung in der Basisebene besitzen sollte (was annähernd durch die Parameter bestätigt wird). J_3 wurde

für **16** und **17** gleichgesetzt, da die Substitution des Pivalatliganden, der $\text{Co}(5)$ in **15** chelatisiert, durch das Chlorid in **16** und **17** als der größte Einfluss auf die Austauschwechselwirkungen eingeschätzt wurde. Die berechneten besten Anpassungen für die χT - und M gegen H Kurven sind in Abbildung 4.6 dargestellt, wobei die hohe Qualität der Fits für alle drei Verbindungen sichtbar wird. Die gegensätzlichen Vorzeichen der xy und z Komponenten einiger Austauschwege und g Faktoren führten zur Spekulation, ob die uniaxialen Achsen der J und g Matrizen in Wirklichkeit doch nicht parallel zu der C_4 -Achse, sondern dagegen, unter Beibehaltung der C_4 Symmetrie, gekippt sind. Mehrfache Versuche mit solchen erweiterten Modellen verbesserten die Anpassungen jedoch nicht. Dies bedeutet nicht, dass die Matrizen nicht gekippt sind (was sie höchstwahrscheinlich sind), sondern, dass die Schräglage nicht auf einfachem Wege aus den verfügbaren Daten hergeleitet werden kann.

Die berechneten Energiespektren von **15**, **16** und $\mathbf{17}$ im Nullfeld sind in Abbildung 4.16 als Funktion von M_z aufgetragen (im Nullfeld gilt $S_z = \sum S_i^z$ für Gleichung 12 und die Level können anhand von $M_z = \langle S_z \rangle$ klassifiziert werden). Da das Kramer Theorem auch für die Co_5 Cluster gilt, besteht das Energiespektrum demzufolge aus Kramer Dubletts (in unserem Modell mit $\pm M_z$). Der für Verbindung **15** berechnete Grundzustand ist das Dublett $M_z = \pm 5/2$ bzw. der ferromagnetische Grundzustand. Die ersten zwei angeregten Zustände sind die Dubletts $M_z = \pm 1/2$ und $M_z = \pm 3/2$ mit Energien von ca. 10 K bzw. 14 K. Aus dem Energiespektrum ergibt sich eine Energiebarriere von ca. 14 K, was in guter Übereinstimmung mit der experimentellen Energiebarriere und dem in **15** beobachteten SMM Verhalten steht. Auch für **17** kann ein ferromagnetischer Grundzustand mit den angeregten Dubletts $M_z = \pm 3/2$ und $M_z = \pm 1/2$ bei ca. 11 K und 12 K hergeleitet werden. Somit ist die Energiebarriere kleiner als in **15**, was mit dem schwächeren beobachteten SMM Verhalten übereinstimmt. Für **16** ergibt sich ein $M_z = \pm 1/2$ Dublett als Grundzustand. Folglich existiert keine Energiebarriere, was ein SMM Verhalten ausschließt.

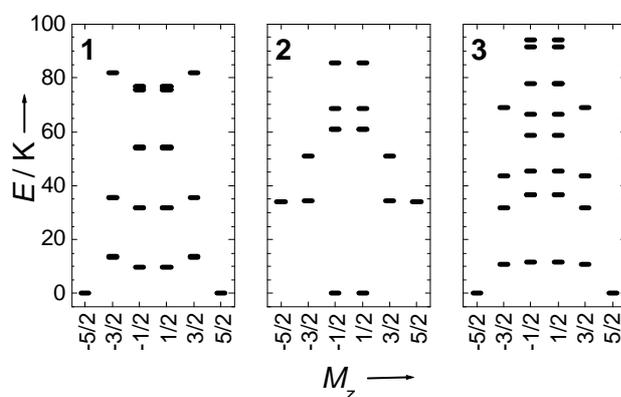


Abbildung 4.16: Ausgehend von Gleichung 12 und den im Text erwähnten Parametern berechnetes Energiespektrum als Funktion der magnetischen Quantenzahl M_z für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ **15** (links), $\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})\text{Cl}$ **16** (Mitte) und $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ **17** (rechts).

Somit bestätigt und reproduziert das Energiespektrum, das anhand der besten Anpassungen erstellt wird, die experimentell beobachteten Tendenzen hinsichtlich des SMM Verhalten der Verbindungen **15** - **17**.

Ein Aspekt von besonderem Interesse sind die Tendenzen der dc Daten in den Clustern **15**, **17** und **16** (ferromagnetisch zu zunehmend antiferromagnetisch), die sich nicht offensichtlich in den Austauschkonstanten widerspiegeln. Besonders auffallend ist dies für **17**, für das sich ein ferromagnetischer Grundzustand herleiten lässt, was jedoch intuitiv unvereinbar mit einer scheinbar antiferromagnetischen χT gegen T Kurve ist. Die Erklärung hierfür liegt im Zusammenspiel der hoch anisotropen J und g Matrizen. Die besten Anpassungsparameter für **17** ergeben ein ferromagnetisches Kramer Dublett mit $M_z = \pm 5/2$ als Grundzustand bei Abwesenheit eines magnetischen Feldes. Da es sich dabei um die Zustände mit den maximalen Werten für M_z handelt und unter der Berücksichtigung, dass fünf der sechs Austauschkonstanten positiv und somit ferromagnetisch sind, würde man eine ferromagnetische Tendenz der χT gegen T Kurve erwarten. Dies ist im offensichtlichen Gegensatz zu der für **17** simulierten Kurve, die in Abbildung 4.6a dargestellt und in Abbildung 4.17 reproduziert ist. Erkennbar ist dabei eine deutliche Temperaturabhängigkeit, die normalerweise mit einem antiferromagnetischen Verhalten assoziiert wird.

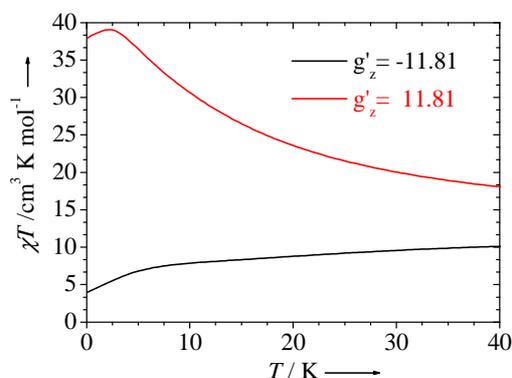


Abbildung 4.17: Simulationen der χT gegen T Kurve für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ **17** mit den besten Fit-Parametern (schwarze Kurve) und mit $g'_z = 11,81$ (rote Kurve).

Der Grund für diese scheinbare Unstimmigkeit beruht auf der Tatsache, dass in Anwesenheit von anisotropen Austauschwechselwirkungen die relative Orientierung der J und g Matrizen von größter Bedeutung ist. Im Fall von **17** mag eingewendet werden, dass einer der g Faktoren negativ ist ($g'_z = -11,81$). Wiederholt man nun die Berechnung der χT gegen T Kurve, indem g'_z künstlich positiv gesetzt und kein anderer Parameter geändert wird, so erhält man die rote Kurve in Abbildung 4.17, die das erwartete ferromagnetische Verhalten widerspiegelt. Demzufolge ist das anscheinende antiferromagnetische Verhalten der χT Kurve

dem negativen g'_z Wert von -11,8 zuzuordnen.

Erklärt werden kann dies dadurch, dass das Kramer Theorem auch für einen Cluster mit ungerader Anzahl an Co^{II} Ionen gilt, weshalb der Grundzustand eines Co₅ Cluster im Nullfeld ebenfalls ein Kramer Dublett ist. Verwendet man die gleiche Argumentation für ein einzelnes Co^{II} Ion, so kann der Co₅ Cluster bei niedrigen Temperaturen mit einem effektiven Spin von $\frac{1}{2}$ beschrieben werden. Zur besseren Kennung wird $S'' = \frac{1}{2}$ bzw. der effektiven Hamiltonoperator $\hat{H}'' = \mu_B S'' \cdot g'' \cdot B$ verwendet. Die g Matrix g'' ist nun in dem Zeeman-ähnlichen Teil unserer Modellgleichung (12) mit der g_i Matrix verknüpft

$$\hat{H}_z = \mu_B \sum_{i=1}^5 S'_i \cdot g_i \cdot B \quad (13)$$

Für die oben beschriebenen ferromagnetischen Kramer Dubletts erhält man (in erster Näherung und unter Annahme von diagonalen g Matrizen), dass

$$g''_x = g''_y = 0 \text{ und } g''_z = \sum_{i=1}^5 g_i^z = 4g_z + g'_z$$

sind. Daran wird der Effekt der negativen g Werte deutlich. Da der effektive g Faktor g''_z mit der Summe der g Faktoren der individuellen Co^{II} Ionen verknüpft ist, führt ein negatives Vorzeichen für einen der g Faktoren zu einer Reduzierung des Gesamtwertes des effektiven g''_z Faktor. Für **17** erhält man $g''_z = 4 \cdot 5,76 - 11,8 = 11,24$.

Berücksichtigt man die folgende Gleichung

$$\chi T = \frac{1}{8} \frac{g_x^2 + g_y^2 + g_z^2}{3} S(S+1) \quad (14)$$

und berechnet den χT Wert, so ergibt sich dieser zu $\chi T = 3,95 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ und entspricht dem für niedrige Temperaturen simulierten von **17**. Bei höheren Temperaturen setzt sich der χT Wert aus der Summe der Curiekonstanten der einzelnen Co^{II} Ionen zusammen. Diese belaufen sich in unserem Modell für Co(1) bzw. Co(4) auf $1,879 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ und für Co(5) auf $4,662 \text{ cm}^3\text{K/mol}$, weshalb der χT Wert bei höheren Temperaturen $12,18 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ erreicht. Dieser Wert ist größer als der Wert bei niedrigeren Temperaturen, woraus das scheinbare antiferromagnetische Verhalten resultiert. Verwendet man zum Vergleich $g'_z = +11,8$, erhält man für g''_z $34,84$ ($4 \cdot 5,76 + 11,8$) sowie einen χT Wert von $37,93 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ bei niedrigen Temperaturen. Dieser liegt verglichen mit den $12,18 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ bei höheren Temperaturen höher, woraus sich das erwartete ferromagnetische Verhalten ergibt.

Es mag zuerst seltsam erscheinen, dass der g Faktor negativ sein kann. Dies ist jedoch durchaus in effektiven Spinmodellen möglich^[72]. Häufig wird argumentiert, dass das

Vorzeichen irrelevant sei, da die g Faktoren quadratisch in die Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsformeln eingehen. Diese Situation ändert sich jedoch für einen Ionencluster in der Weise, dass die g Faktoren des *Clusters* zwar quadratisch in die Gleichungen eingehen, aber das relative Vorzeichen der *individuellen* g Faktoren trotz allem eine entscheidende Rolle, wie in dem beschriebenen Fall, spielen können.

Im Folgenden wird gezeigt, dass nicht nur negative g Faktoren zu einem scheinbaren antiferromagnetischen Verhalten eines Clusters mit ferromagnetischen Wechselwirkungen führen können. Um dies zu verdeutlichen, gehen wir von einem Clustermodell aus, dass aus einer Kette von drei Co^{II} Ionen besteht. Jedes Ion soll Ising-Wechselwirkungen erfahren und durch einen effektiven Spin von $S' = 1/2$ beschreibbar sein. Daraus ergibt sich folgender Hamilton-Operator:

$$\hat{H} = -J_z(S_1^z S_2^z + S_2^z S_3^z) + \mu_B \sum_{i=1}^3 (S_i^x \cdot g_i^x \cdot B^x + S_i^y \cdot g_i^y \cdot B^y + S_i^z \cdot g_i^z \cdot B^z) \quad (12)$$

Wir betrachten nun drei Fälle, in denen die g Faktoren mit $g_i^x + g_i^y + g_i^z = 13$ für die Co^{II} Ionen angemessen gewählt sind.

A) Ferromagnetische Ising-Wechselwirkungen mit identisch orientierten individuellen g Matrizen:

Gewählt wurden: $J_z = 50$ K, $g_i^x = g_i^y = 1$ und $g_i^z = 11$ für alle drei Co^{II} Zentren $i = 1,2,3$.

B) drei ungekoppelte Co^{II} Ionen mit gleichen g Matrizen:

Gewählt wurden: $J_z = 0$ K, $g_i^x = g_i^y = 1$ und $g_i^z = 11$ für alle drei Co^{II} Zentren $i = 1,2,3$.

C) ferromagnetische Ising-Wechselwirkungen mit unterschiedlichen orientierten individuellen g Matrizen:

Gewählt wurden: $J_z = 50$ K sowie

$$g_1^x = 1, g_1^y = 1, g_1^z = 11$$

$$g_2^x = 1, g_2^y = 11, g_2^z = 1$$

$$g_3^x = 1, g_3^y = 1, g_3^z = 1$$

Im Fall **C** sind die individuellen g Matrizen notwendigerweise äquivalent, aber unterschiedlich zueinander orientiert.

Die χT Kurven für alle drei Fälle sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Für den Fall **A** wird das erwartete ferromagnetische Verhalten beobachtet, **B** ist mit der Temperatur konstant, da ungekoppelte Ionen vorliegen, während für **C** ein antiferromagnetisches Verhalten trotz der eindeutig ferromagnetischen Kopplungen in diesem Beispiel deutlich wird. Der Grund hierfür ist erneut, dass die effektiven g Faktoren, die den χT Wert bei niedrigen Temperaturen bestimmen, unterschiedlich von der relativen Orientierung der g Matrizen abhängen. Für das vorliegende Beispiel findet man

$$g_x'' = g_y'' = 0 \text{ und } g_z'' = \sum_{i=1}^3 g_i^z = g_1^z + g_2^z + g_3^z,$$

so dass sich g_z'' für die Fälle **A** und **C** zu $g_z''=33$ und $g_z''= 13$ berechnet, was bei niedrigen Temperaturen zu χT Werten von $34,0 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ bzw. $5,3 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ führt (vgl. mit χT Wert von $11,5 \text{ cm}^3\text{K/mol}$ bei niedrigen Temperaturen).

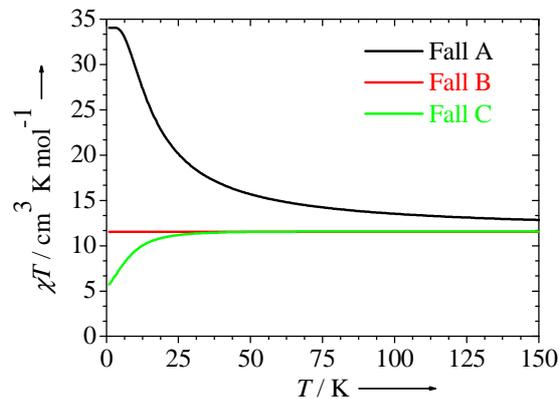


Abbildung 4.18: χT gegen T für die drei Fälle der Spin-Kette.

Dieses Beispielmodell zeigt, dass für hoch anisotrope Systeme das Zusammenspiel der J und g Matrizen, im Besonderen die relativen Orientierungen zueinander, von entscheidender Bedeutung ist. Im Falle der Co_5 Cluster ist der negative g Faktor beträchtlich und in der Tat für die scheinbar antiferromagnetische χT Kurve von **17** verantwortlich. Anpassungen, in denen das Vorzeichen von g gezwungen wird, positiv zu sein, scheitern und unterstreichen damit die Signifikanz des negativen Vorzeichens. Demzufolge kann "antiferromagnetisches" dc Verhalten im Gegensatz zu den bekannten Erkenntnissen aus den Details der g Matrizen und nicht aus den Austauschkonstanten resultieren.

4.2 Lösungsmiteleinfluss bei der Co^{II}_5 Clustersynthese

Um die erhaltenen Cluster **15** - **17** zu modifizieren, wurden weitere Reaktionen durchgeführt. Hierzu gibt es aufgrund der Molekülstrukturen und Reaktionsbedingungen von **15** - **17** verschiedene Ansatzpunkte.

Eine Möglichkeit ist die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses auf die resultierenden Cluster. **15** weist im Vergleich zu **17** die besseren SMM Eigenschaften auf, wird jedoch im Gegensatz zu diesem ausschließlich in CH_3CN und nicht in einem 1:1 Gemisch aus CH_3CN und CH_2Cl_2 synthetisiert. Führt man nun die Reaktion von **17** ebenfalls ausschließlich in CH_3CN durch, so resultiert daraus erneut ein pentanuklearer Cluster **18**, der aber nicht isostrukturell zu **15** - **17** ist.

In Verbindung **18**, $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$, die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisiert, liegt keine quadratisch-pyramidale Anordnung der Cobaltatome vor (Abbildung 4.19). Stattdessen befinden sich alle Cobaltatome in einer Ebene. Zusätzlich handelt es sich nicht mehr um einen Co^{II}_5 Cluster, sondern um einen gemischtvalenten $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2$ Cluster.

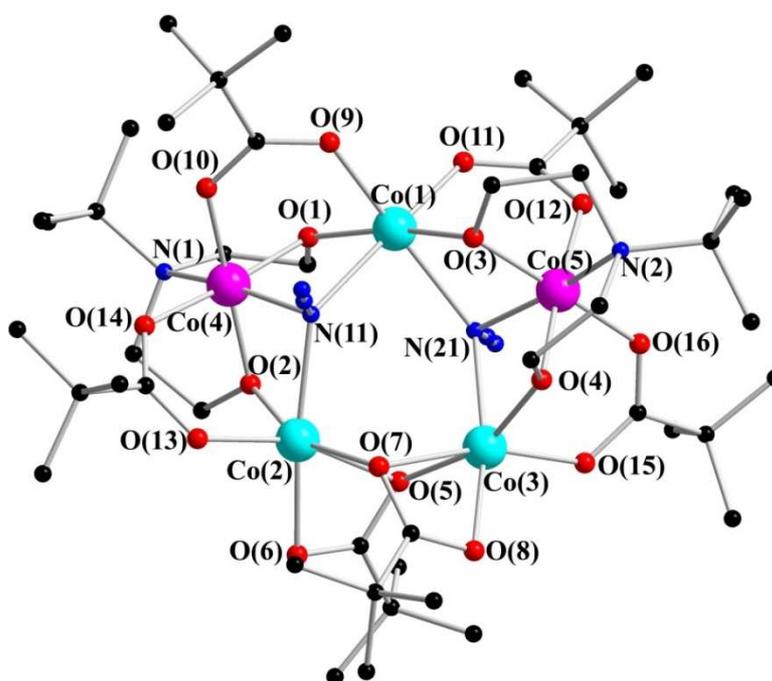


Abbildung 4.19: Struktur von $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2] \mathbf{18}$ im Kristall.

Allgemein sind gemischtvalente $\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}^{\text{III}}$ Cluster keine Seltenheit und wurden schon häufiger in der Literatur erwähnt^[73]. Die dreiecksförmige Anordnung von Co^{II} Ionen ist jedoch sehr selten und bislang nur drei Mal, davon zwei Mal in homovalenten Co^{II}_3 Clustern, beobachtet worden^[74]. Die homovalenten Co^{II}_3 Cluster weisen jedoch keine besonderen magnetischen

Eigenschaften auf. Die einzige weitere dreiecksförmige Anordnung von Co^{II} Ionen existiert in einem ebenfalls gemischtvalenten Co^{II}₃Co^{III}₂ Cluster, der von *Zheng et al.* veröffentlicht wurde^[75]. Die magnetischen Messungen dieser Verbindung offenbarten das Vorhandensein von intramolekularen ferromagnetischen Kopplungen und ferromagnetischen Fernordnungen.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Anzahl und Art der in **17** und **18** beteiligten Liganden ist gering, aber vorhanden. Formal betrachtet sind die einzigen Unterschiede die Deprotonierung der zwei in **17** nicht deprotonierten Pivalinsäureliganden sowie die Substitution des Chlorids durch einen weiteren Azidliganden. Aufgrund dieser Veränderungen und des Wechsels des Lösungsmittels resultiert daraus aber ein völlig neues Strukturmotiv. Die drei Co^{II} Ionen formen ein Dreieck und sind linker- bzw. rechterhand des Dreiecks von je einem Co^{III} Ion flankiert. Aufgrund dieser geometrischen Anordnung verhindern die Co^{III} Ionen die magnetischen Wechselwirkungen der Co^{II} Ionen untereinander nicht und führen auch nicht zu einzelnen, magnetisch isolierten Co^{II} Ionen im Cluster. Unter magnetischen Gesichtspunkten betrachtet handelt es sich daher um eine trinukleare Co^{II} Verbindung. Alle Cobaltionen im Kristall sind oktaedrisch koordiniert, wobei die zwei Co^{III} Ionen jeweils durch einen tbdea²⁻- und einen Azidliganden sowie durch je ein Carboxylatsauerstoffatom zweier Pivalate chelatisiert sind. Co(1) besitzt wie Co(4) und Co(5) eine recht regelmäßige oktaedrische Koordinationssphäre, bei Co(2) und Co(3) ist diese hingegen jedoch stark deformiert. Co(1) ist von zwei Azidliganden, zwei Alkoxo- und zwei Carboxylatsauerstoffatomen koordiniert, wobei die zuletzt genannten jeweils von unterschiedlichen Ligandenmolekülen stammen. Co(2) und Co(3) sind von einem Azidliganden, einem Alkoxo- und vier Carboxylatsauerstoffatomen, wovon zwei μ_2 -verbrückend sind, umgeben. Die Pivalate am Co(2) und Co(3) weisen einen anderen Verknüpfungsmodus als den typischerweise vorhandenen und für die restlichen im Kristall befindlichen Pivalatliganden auf (η^2 : η^1 : μ_2 im Vergleich zu η^1 : η^1 : μ_2), was zu zwei unterschiedlichen Co(2)- bzw. Co(3)- μ_2 -Carboxylatsauerstoffatombindungslängen führt (Co(2)-O(5): 2,288(2) Å, Co(3)-O(5): 2,050(2) Å, Co(2)-O(7): 2,057(2) Å, Co(3)-O(7): 2,346(2) Å).

Die beiden μ_3 -verbrückenden Azidliganden stehen *trans* zueinander, wobei sich eines unterhalb, das andere oberhalb der Molekülebene befindet. Generell sind die Co(1)-N₃-Bindungen mit 2,260(3) Å und 2,274(3) Å (Co(1)-N(11) und Co(1)-N(21)) etwas länger als die Co(2)-N₃- bzw. Co(3)-N₃ Bindungen (2,219(3) Å bzw. 2,243(3) Å). Die Co^{II}-N₃-Co^{II} Winkel betragen 126,20(11)° und 128,08(11)° (Co(1)-N(11)-Co(2) bzw. Co(1)-N(21)-Co(3)). Erwartungsgemäß wesentlich kürzer sind die Co^{III} Azidbindungen (Co(4)-N(11): 1,993(2) Å,

Co(5)-N(21) 1,986(3) Å), wobei sich die Co^{III}-N₃-Co^{II} Winkel alle in einem Bereich um die 90° befinden (Co(4)-N(11)-Co(1): 89.45(10)°, Co(4)-N(11)-Co(2): 91.30(10)°, Co(5)-N(21)-Co(1): 90.70(9)°, Co(5)-N(21)-Co(3): 88.88(10)°) und damit ideal für die Unterstützung von ferromagnetischen Wechselwirkungen wären, was aber durch den Diamagnetismus der Co^{III} Ionen ausgeschlossen ist.

Die magnetische Suszeptibilität von **18** wurde zwischen 1,8 K und 300 K bei einem Feld von 0,1 T bzw. 1 T untersucht (Abbildung 4.20a). Bei 1 T beträgt das χT Produkt bei Raumtemperatur 9,26 cm³K/mol. Es nimmt mit abnehmender Temperatur bis zu 50 K langsam auf 10,24 cm³K/mol zu, um anschließend stark bis zum Maximum von 12,01 cm³K/mol bei 11 K anzusteigen, was auf überwiegende ferromagnetische Wechselwirkungen im Cluster hinweist. Antiferromagnetische Wechselwirkungen dominieren erst unterhalb von 11 K, wenn der χT Wert bis auf 5,45 cm³K/mol bei 1,8 K abfällt. Ein vergleichbarer Verlauf ist bei 0,1 T beobachtbar, das Maximum ist jedoch im Vergleich zu 1 T leicht verschoben und befindet sich mit 12,99 cm³K/mol bei 6,5 K.

Der Verlauf ähnelt somit in einem gewissen Grad dem von *Zheng et al.* beschriebenen Co^{II}₃Co^{III}₂ Cluster^[75], weist jedoch auch einige Unterschiede auf. Das χT Produkt des Co^{II}₃Co^{III}₂ Clusters beträgt bei Raumtemperatur 9,98 cm³K/mol, was leicht unterhalb des Wertes von **18** liegt, und nimmt dann kontinuierlich bis zu einem Minimum von 7,83 cm³K/mol bei 18 K ab. Erst unterhalb dieser Temperatur steigt das Produkt bis zu einem Maximum von 12,87 cm³K/mol bei 3,5 K an. Dieses befindet sich somit ca. 3 K unterhalb des bei **18** detektierten Minimums, welches jedoch einen vergleichbaren Wert besitzt. Bei 2 K sind jedoch die antiferromagnetischen Wechselwirkungen kaum ausgeprägt. Das χT Produkt beläuft sich dann noch auf 10,39 cm³ K/mol, womit es ca. doppelt so groß wie in **18** ist.

Die M gegen H Messungen für **18** wurden von 2 K bis 5 K durchgeführt (Abbildung 4.20b), das magnetische Moment beläuft sich dabei bei 7 T auf einen Wert von 6,65 μ_B . Vergleicht man die Messungen mit denen von *Zheng et al.*, so sind sowohl die Form der Kurve als auch die μ_B Werte nahezu identisch. Eine vollständige Sättigung ist in **18** nicht vorhanden, worin sich die magnetische Anisotropie und/oder niedrig liegende angeregte Zustände widerspiegeln. Die nicht vorhandene Superposition der Kurven bei verschiedenen Temperaturen unterstützt diese Annahmen.

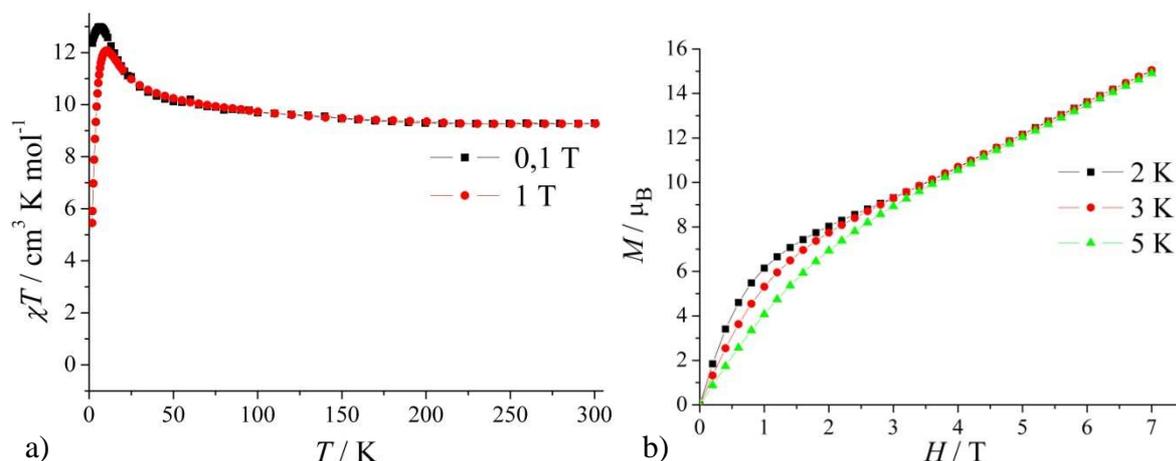


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2]$ **18** bei 0,1 T und 1 T (a), Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (b).

Ein out-of-phase Signal kann jedoch nicht oberhalb von 1,8 K detektiert werden, langsame Relaxationsprozesse der Magnetisierung sind somit nicht vorhanden, weshalb es sich bei **18** um keinen SMM handelt. Im Gegensatz zum $\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2$ Cluster bedeutet die Abwesenheit jeglicher ac Signale jedoch auch, dass in **18** keine ferromagnetischen Fernordnungen vorhanden sind.

Um den Lösungsmiteleinfluss eingehender zu untersuchen, wurden weitere Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Synthesen werden analog zu **17** jeweils in Methanol und in DMF als Lösungsmittel durchgeführt. Bei ansonsten identischen Reaktionsparametern kristallisieren in Methanol nur tbdeaH_2 Kristalle aus, weitere Kristalle oder amorpher Niederschlag entsteht nicht. In DMF hingegen entstehen nach zwei Tagen rosa Kristalle. Dabei handelt es sich um eine fast zu **17** isostrukturelle Verbindung (Abbildung 4.21a), der einzige Unterschied besteht in der Substitution der in **17** jeweils an Co(2) und Co(4) monokoordinierten Pivalinsäureliganden durch je ein DMF Molekül in **19**. Die Reaktion von **16** in DMF liefert dasselbe Resultat (Abbildung 4.21b). Auch hier sind die zwei monokoordinierten Pivalinsäureliganden durch DMF Liganden ersetzt. Die magnetischen Messungen von **19** sind in Abbildung 4.22 wiedergegeben und entsprechen in ihren allgemeinen Tendenzen denen von **17**. So zeigt **19** genau wie **17** ein scheinbar antiferromagnetisches χT gegen T Verhalten (Abbildung 4.22a). Die Magnetisierungskurven überlagern sich jedoch im Gegensatz dazu ab Feldern von 3 T (Abbildung 4.22b), d.h., dass die Anisotropie in **19** nicht so groß wie in **17** ist. Bestätigt wird diese Annahme durch den Vergleich der in-phase (Abbildung 4.22c) und out-of-phase Komponenten beider Verbindungen. Diese sind in **19** kleiner als die entsprechenden in **17**. Eine weitere Gemeinsamkeit ist, dass beide Verbindungen zwar jeweils in-phase und out-of-phase Signale aufweisen, ohne jedoch jeweils ein Maximum bis 1,8 K zu erreichen.

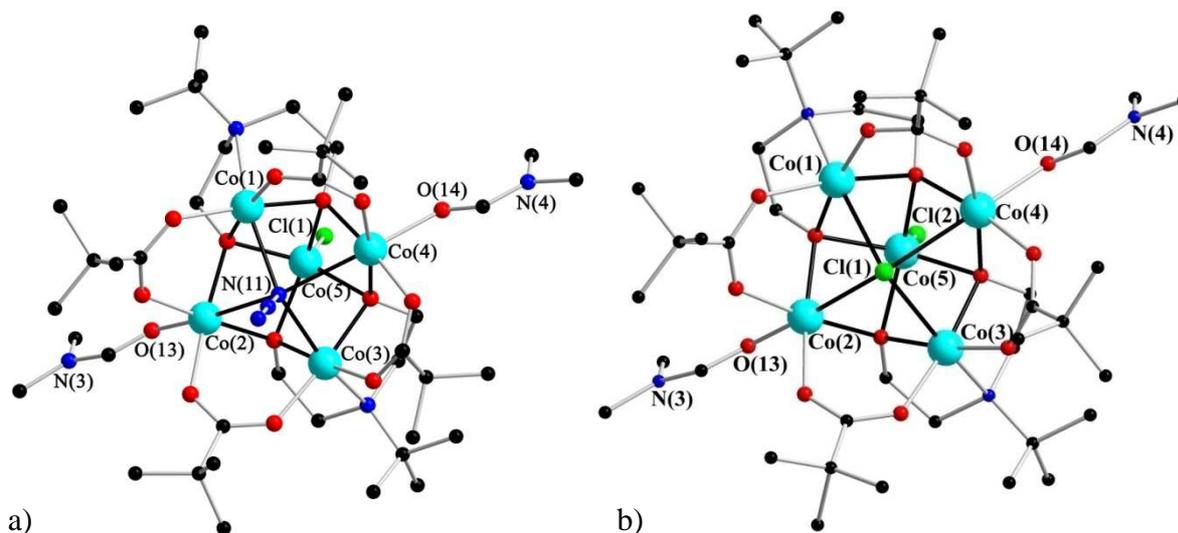


Abbildung 4.21: Strukturen von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ **19** (a) und $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ **20** (b).

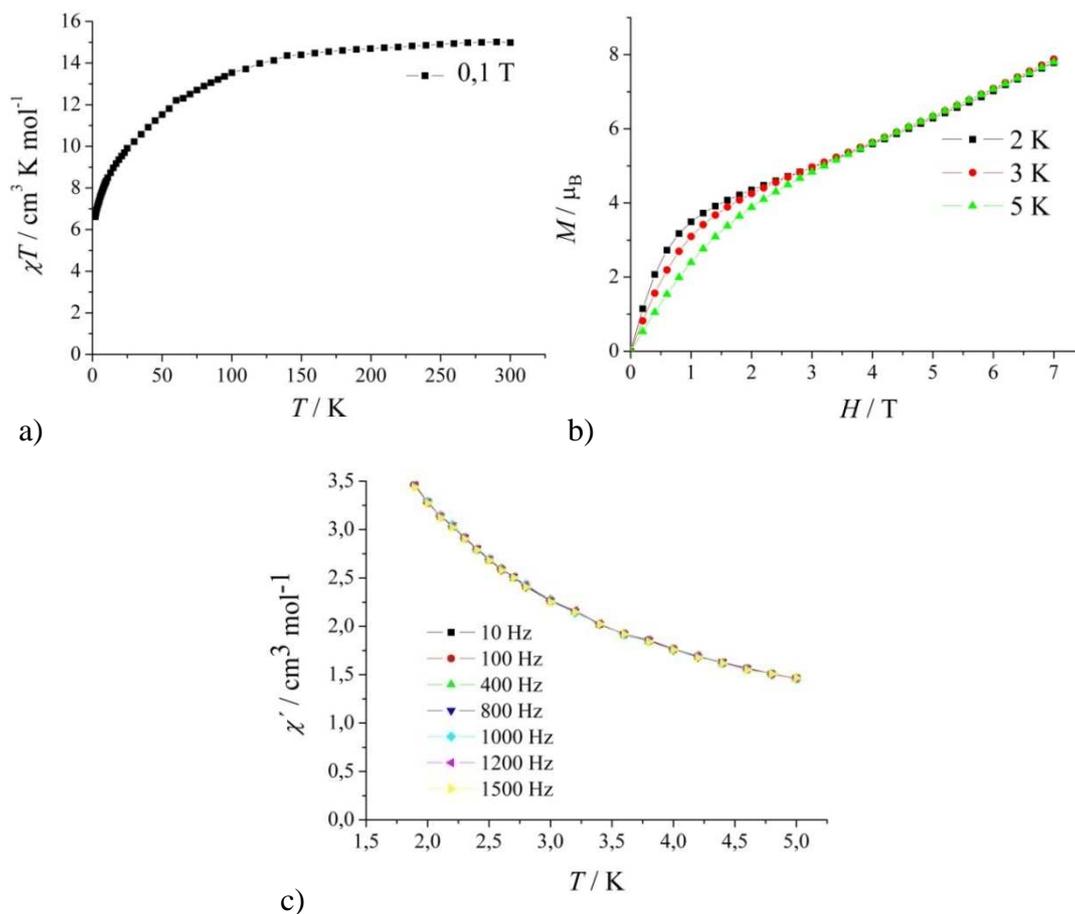


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit von χT bei 0,1 T (a), Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (b) sowie Temperaturabhängigkeit der in-phase Komponente der magnetischen ac-Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ **19** bei einem dc Feld von Null.

Aufgrund der Anwesenheit der Signale ist somit auch **19** als SMM einzustufen. Der Einfluss der monodentaten organischen Liganden auf die magnetischen Eigenschaften ist gering, aber vorhanden. Im vorliegenden Beispiel führt die Substitution der Pivalinsäure durch DMF-Liganden zu einer geringfügigen Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften.

Der Wechsel des Lösungsmittels kann somit für eine selektive Entfernung der nicht chelatisierenden Pivalinsäureliganden unter Beibehaltung des Strukturmotivs und der damit verbundenen magnetischen Eigenschaften von **16** und **17** verwendet werden, was zu den Verbindungen **19** und **20** führt. Dieser Aspekt ermöglicht für die Zukunft neue Syntheseansätze, z.B. die Verwendung von Linkermolekülen bei der Synthese von **19** und **20**, die anstelle des DMF die Pivalinsäure ersetzen und dadurch zu 1D Molekülketten führen könnten.

4.3 Substitution des apikalen Liganden im Co^{II}_5 System

Das monodentate Chlorid führt in **17** zu einer Pentakoordination am $\text{Co}(5)$, wohingegen das $\text{Co}(5)$ in **15**, der Verbindung mit den besseren SMM-Eigenschaften, durch eine bidentate Pivalinsäure hexakoordiniert ist. Um den Einfluss der Koordinationssphäre des apikalen $\text{Co}(5)$ auf die magnetischen Eigenschaften näher untersuchen zu können, sollte das apikale, monodentate Chlorid in **17** durch einen bidentaten Liganden ersetzt werden.

Zu diesem Zweck wird eine zur Synthese von **17** identische Reaktion durchgeführt. Nach Filtration dieser werden jedoch zusätzlich 2,2'-Bipyridin und wässrige Silbernitratlösung hinzugegeben, um das Chlorid als Silberchlorid auszufällen und durch das Bipyridin als bidentaten Liganden zu ersetzen. Aus dieser Lösung kristallisieren nach einem Tag braune Kristalle aus. Hierbei handelt es sich um einen gemischtvalenten $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)_6(\text{piv})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ Cluster **21**, der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert (Abbildung 4.23). Zwar ist in der Struktur kein Chlorid mehr enthalten und das 2,2'-Bipyridin konnte erfolgreich inseriert werden, jedoch findet eine partielle Oxidation der Cobaltatome und eine Umwandlung des Strukturmotivs statt. Anstelle des pentanuklearen Komplexes entsteht ein linearer, trinuklearer Komplex, in dem alle Cobaltatome verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. Das zentrale Co^{II} Ion ist von vier μ_2 -verknüpfenden Azidliganden und zwei Carboxylatsauerstoffatomen umgeben, die Co^{III} Ionen von einem Carboxylatsauerstoffatom, drei μ_2 -verbrückenden Azid-, und einem 2,2'-Bipyridinliganden. Aufgrund dessen handelt es sich unter magnetischen Gesichtspunkten um ein isoliertes Co^{II} Ion, weshalb keine magnetische Messung durchgeführt wurde.

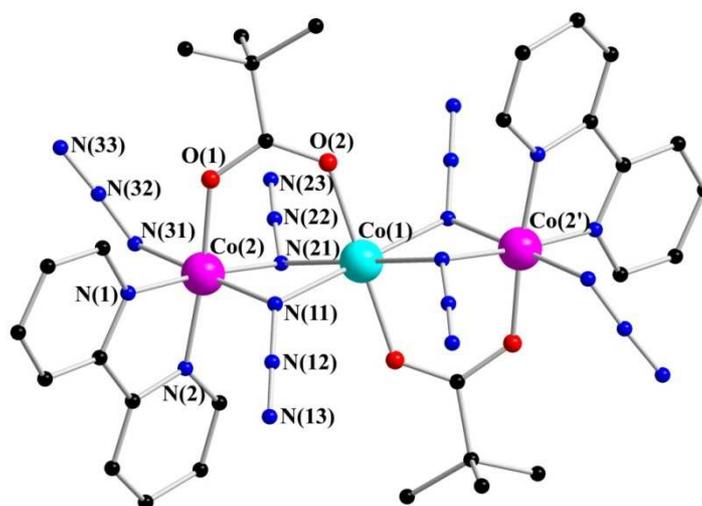


Abbildung 4.23: Struktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)_6(\text{piv})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**).

Zwar gelang es auch in weiteren Versuchen bis jetzt nicht, das monodentate Chlorid unter Beibehaltung des Strukturmotivs von **17** durch einen bidentaten Liganden zu ersetzen. Aus der erfolgreichen Chloridentfernung entstand jedoch die Idee, dieses in weiteren Versuchen zu nutzen, um zwei oder mehrere Cluster über die dabei frei werdenden Koordinationsstellen an den $\text{Co}(5)$ Atomen durch Linkermoleküle miteinander zu verbrücken. Die Linkermoleküle werden nach Beendigung und Filtration der Synthese von **17** zum Filtrat gegeben und zur anschließenden Chloridfällung wird keine wässrige AgNO_3 -Lösung, sondern in CH_3CN gelöstes AgNO_3 zugetropft. Folgt man dieser Synthesestrategie und benutzt Natriumdicyanamid als Linkermolekül, so kristallisieren Kristalle der Zusammensetzung $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aus (Abbildung 4.24). Hierbei handelt es sich um den Dimerkomplex einer Co_5 Verbindung.

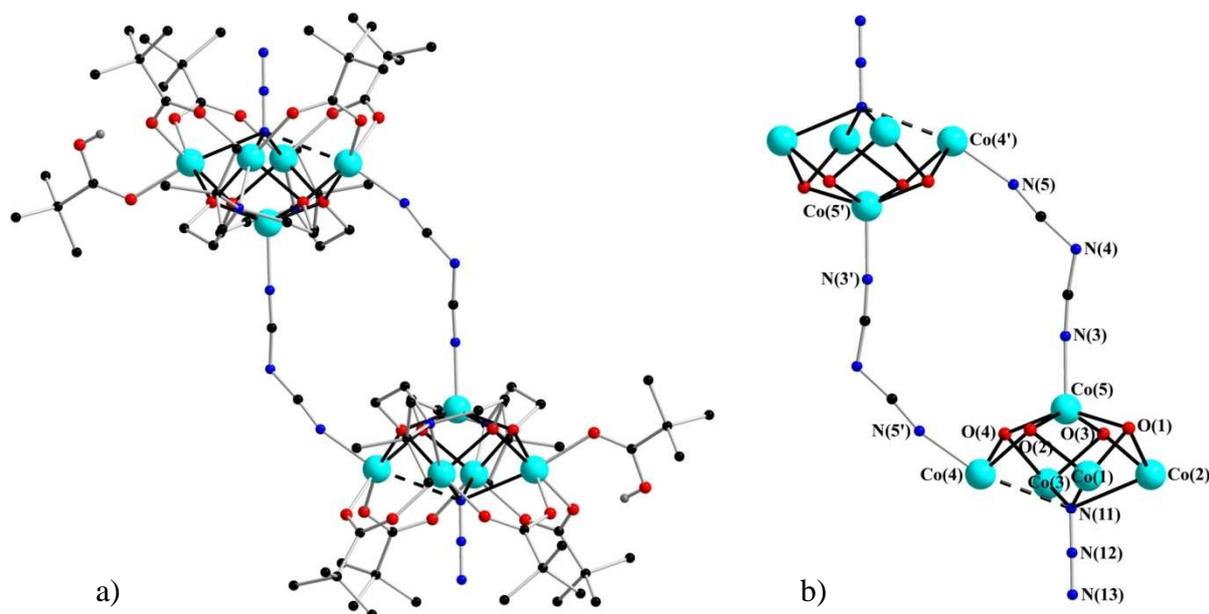


Abbildung 4.24: Struktur im Kristall (a) und Kernstruktur (b) von $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2]$ **22**.

Der Syntheseweg führt zum gewünschten Produkt, in dem die Molekülstruktur von **17** trotz Chlorideliminierung beibehalten und zwei Cluster durch Linkermoleküle miteinander verbunden werden. Entgegen den Syntheseüberlegungen verbindet jedoch nicht *ein* Linker die beiden Co^{II}_5 Fragmente über die frei gewordenen Koordinationsstellen an den beiden $\text{Co}(5)$ Atomen miteinander, sondern *zwei*. Dadurch werden die Cluster in einer anderen Weise miteinander verknüpft als angenommen. Das Dicyanamidmolekül koordiniert, wie erwartet, mit einer Cyanogruppe an ein $\text{Co}(5)$ eines Co^{II}_5 Fragmentes. Die zweite Gruppe jedoch koordiniert nicht an das $\text{Co}(5')$ des zweiten Fragmentes, sondern verdrängt in diesem die in **17**

monodentate Pivalinsäure am Co(4'). Das Co(5') des zweiten Fragmentes besitzt nun noch immer eine freie Koordinationsstelle, welche von einer Cyanogruppe eines zweiten Dicyanamidliganden eingenommen wird. Die Verknüpfung der Co^{II}_5 Dimere untereinander wird durch die Koordination der zweiten Cyanogruppe an das Co(4) des ersten Fragmentes vervollständigt.

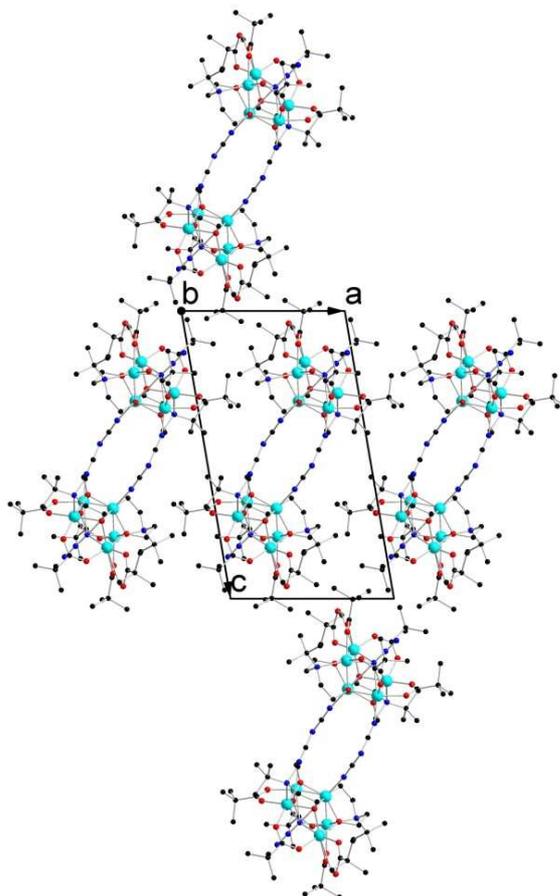


Abbildung 4.25: Packungsdiagramm von $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2]$ **22** mit Blickrichtung entlang der b-Achse.

Die Koordination der Dicyanamidliganden an die Co(4) Atome führt zu einer Verlängerung der Co(4)-N(11) Bindung verglichen mit der Co(4)-N(11) Bindung in **17** (2,690(2) Å bzw. 2,5032(19) Å). Gleichzeitig verkürzt sich die *trans* dazu liegende Co(2)-N(11)-Bindung verglichen mit der in **17** von 2,515(2) Å auf 2,410(2) Å. Die beiden weiteren Co-N(11)-Bindungen bewegen sich in **22** in einem engeren Bereich als in **17** (Co(1)-N(11): 2,343(2) Å und Co(3)-N(11): 2,322(2) Å verglichen mit Co(1)-N(11): 2,3091(19) Å und Co(3)-N(11): 2,3503(19) Å). Insgesamt gesehen werden durch die Co(4)-N(11)-Bindungsverlängerung die restlichen drei Co-N(11)-Bindungslängen homogener. Markante Veränderungen der Co-N(11)-Co Winkel im Vergleich zu **17** sind trotz den Änderungen in den Bindungslängen kaum vorhanden, einzig die Co(2)-N(11)-Co(3) und Co(2)-N(11)-Co(4) Winkel sind um 4° stumpfer als in **17**, die restlichen sind nahezu identisch (Tabelle 4.3).

$\text{Co}_x\text{-N(11)-Co}_y$ Winkel	22	17
Co(1)-N(11)-Co(2)	84,00(7)°	82,76(6)°
Co(1)-N(11)-Co(3)	140,75(10)°	138,45(10)°
Co(1)-N(11)-Co(4)	81,23(7)°	81,72(6)°
Co(2)-N(11)-Co(3)	85,16(7)°	81,72(6)°
Co(2)-N(11)-Co(4)	137,29(9)°	133,59(9)°
Co(3)-N(11)-Co(4)	81,61(7)°	81,68(6)°

Tabelle 4.3: Vergleich der $\text{Co}_x\text{-N(11)-Co}_y$ Winkel in $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2]$ **22** und in $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ **17**.

Bei 1 T und Raumtemperatur beläuft sich das χT Produkt auf 28,56 $\text{cm}^3\text{K/mol}$ (Abbildung 4.26a), das sich mit abnehmender Temperatur kontinuierlich bis auf 6,45 $\text{cm}^3\text{K/mol}$ bei 1,8 K verringert, was eventuell auf überwiegende antiferromagnetische Wechselwirkungen hindeutet. Die Feldabhängigkeit der Magnetisierung (Abbildung 4.26b) erreicht bei 2 K und 7 T einen Wert von 15,05 μ_B , ohne dabei zu saturieren. Im Bereich von 0 T bis 3,5 T überlagern sich die einzelnen Kurven nicht, erst bei höheren Feldern kommt es zur Superposition.

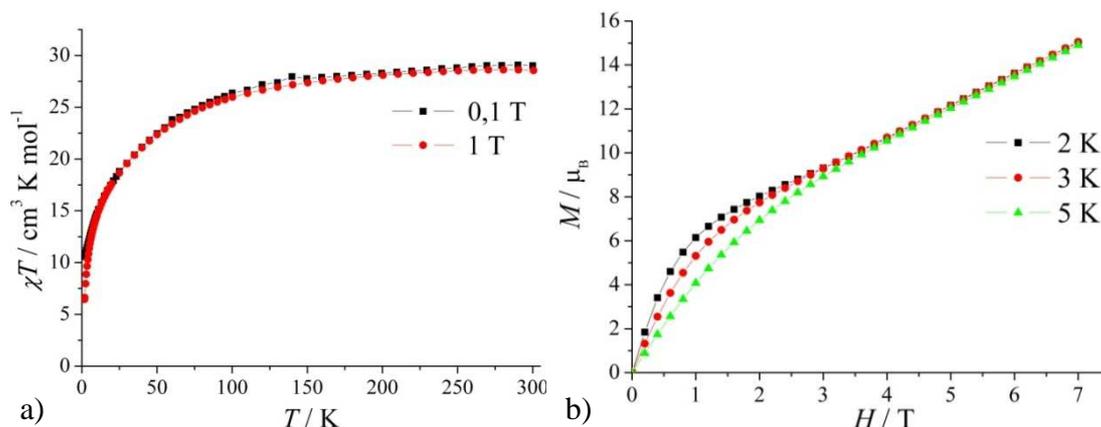


Abbildung 4.26: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2]$ **22** bei 0,1 T und 1 T (a), Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen (b).

Genau wie in **17**, um dessen Dimer es sich bei **22** handelt, beobachtet man eine Abnahme des χT Produkts. Im Gegensatz zu **17** handelt es sich bei **22** jedoch um keinen SMM, da keine in-phase und/oder out-of-phase Signale beobachtet werden. Da die Verknüpfung mehrerer identischer SMMs miteinander zu deutlich besseren SMM Eigenschaften als nur der reinen Summe dieser führen kann^[76], liegt in der Synthese von **22** der Ansatz zur Darstellung zukünftiger Verbindungen. Zwar können sich auch die magnetischen Eigenschaften der einzelnen Cluster kompensieren bzw. gegenseitig auslöschen (wie in **22**), durch Variation der Linkermoleküle sollte es jedoch auch möglich sein, eine Verstärkung der Wechselwirkungen und somit eine Verbesserung der SMM Eigenschaften zu erreichen.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit gelingt die systematische Darstellung, Charakterisierung und magnetische Analyse neuer $3d/4f$ Cluster und homometallischer Cobaltverbindungen unter Verwendung verschiedener *N*-Alkyldiethanolaminliganden. In Kapitel 2 ist die Darstellung einer Serie von Fe_4Ln_2 Aggregaten sowie deren magnetische Eigenschaften beschrieben. Des Weiteren wird der Einfluss der Alkylkette der Liganden auf das resultierende Strukturmotiv diskutiert. Die Adaption der Fe_4Ln_2 Synthesemethode und deren Verwendung zur Darstellung von $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ln}_x$ Clustern ist in Kapitel 3 gezeigt. Die Co^{III} Ionen bilden in diesen Verbindungen eine "anorganische, diamagnetische Ligandenhülle", die zusammen mit den organischen Liganden aufgrund des großen sterischen Anspruchs zu magnetisch gut isolierten Lanthanoidverbindungen führen und die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Clustern verhindern. Kapitel 4 behandelt homonukleare Cobaltverbindungen und deren theoretische Untersuchungen.

In Kapitel 2 sind die Darstellung der $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (**1**) Verbindung und der dazu isomorphen Cluster, $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Tb}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (**2**), $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Dy}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (**3**) und $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ho}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (**4**), die per Pulverdiffraktometrie charakterisiert werden, gezeigt. Komplettiert wird die Serie durch einen $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Er}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) \cdot \frac{1}{2} \text{pivH}$ (**5**) Cluster, der jedoch leichte strukturelle Unterschiede zu **1** - **4** aufweist. Die magnetischen Messungen dieser Verbindungen offenbaren, dass sowohl **3** als auch **5** SMMs sind, wobei für **3** zusätzlich Mößbauer Messungen durchgeführt werden.

Kapitel 3 behandelt die Übertragung der für die Darstellung von **1** - **5** verwendeten Synthesestrategie auf Cobalt/Lanthanoid Systeme, woraus drei $\text{Co}^{\text{III}}\text{Ln}_x$ Serien, Co_2Ln_2 , Co_3Ln_3 und Co_4Ln_4 , resultieren. Eine systematische Erhöhung der Nuklearität ist somit bei gleich bleibenden Co/Ln Verhältnis möglich. Da in diesen Verbindungen Cobalt immer als Co^{III} Ion und somit diamagnetisch vorliegt, resultieren alle eventuell vorhanden magnetischen Eigenschaften der Cluster nur aus den Wechselwirkungen der Lanthanoidionen untereinander. Innerhalb der Co_2Ln_2 Serie ist besonders die fast vollständige Beibehaltung des Kernstrukturmotivs unter sukzessiver Einführung von Azidliganden interessant. Da der ursprünglich erhaltene $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bdea})_2(\text{piv})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 1 \frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{CH}_3\text{CN}$ (**6**) Cluster keine SMM Eigenschaften besitzt, wird Azid als potentiell ferromagnetischer Vermittler eingesetzt. In $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-N}_3)_{1,38}(\mu_3\text{-OH})_{0,62}(\text{bdea})_2(\text{piv})_6(\text{pivH})_2]$ (**7**) findet nur eine partielle Substitution der μ_3 -verbrückenden Hydroxogruppen durch Azid statt, eine

vollständige Substitution gelingt auch durch Variation der Reaktionsparameter nicht. Einzig der Wechsel des Liganden und Lanthanoids (mdeaH₂ und Pr(NO₃)₃ · 6 H₂O anstelle von Dy(NO₃)₃ · 6 H₂O und bdeaH₂) ermöglicht in [Co^{III}₂Pr₂(μ₃-N₃)₂(mdea)₂(piv)₆(pivH)₂] (**8**) die vollständige Substitution. SMM Verhalten weist jedoch auch dieser Cluster nicht auf. Somit ist es möglich, in diesen Strukturen gezielt Hydroxoverbrückungen durch Azidliganden zu ersetzen und damit die magnetischen Eigenschaften optimieren zu können. Leider war die Darstellung einer Co₂Dy₂(N₃)₂ Verbindung und somit eine abschließende Beurteilung über die Bedeutung des Azids in dieser Serie nicht möglich.

Die Erhöhung der Nuklearität, und somit die Darstellung zweier Co^{III}₃Ln₃ Verbindungen, [Co^{III}₃Dy₃(μ₃-OH)₄(bdea)₃(piv)₆(OH₂)₃](NO₃)₂ · CH₃CN (**9**) und [Co^{III}₃Ho₃(μ₃-OH)₄(bdea)₃(piv)₆(OH₂)₃][Br_{0,9}(NO₃)_{1,1}] · 2½ CH₂Cl₂ (**10**), gelingt durch Refluxieren der entsprechenden Reaktionslösung. Wie in der Fe₄Ln₂ Serie weist auch hier nur die Dysprosiumverbindung SMM Eigenschaften auf, **10** hingegen besitzt keine.

Die Darstellung einer kompletten Serie analog zur Fe₄Ln₂ Serie gelingt nicht, da die Synthese mit Gd(NO₃)₃ · 6 H₂O bzw. Tb(NO₃)₃ · 6 H₂O, bei ansonsten zur Darstellung von **9** und **10** identischen Reaktionsbedingungen, nicht zu einer Co^{III}₃Ln₃ Struktur führt. Es resultiert jeweils eine Co^{III}₄Ln₄ Struktur [Co^{III}₄Gd₄(μ₃-OH)₄(nbdea)₄(piv)₉(μ-NO₃)₃] (**11**) bzw. [Co^{III}₄Tb₄(μ₃-OH)₄(bdea)₄(piv)₁₀(μ-NO₃)₂] · CH₂Cl₂ · CH₃CN. Die Synthese einer Co^{III}₄Dy₄ Verbindung, [Co^{III}₄Dy₄(μ₃-OH)₄(tbdea)₄(piv)₈(μ-NO₃)₄] · pivH · 4 CH₃CN (**13**), lässt sich durch Modifikation der Reaktionsbedingungen realisieren. Erneut liefern die magnetischen Ergebnisse die Erkenntnis, dass ausschließlich der Co^{III}₄Dy₄ Cluster ein SMM ist. Interessanterweise sind die Eigenschaften von **9** abhängig von der Zeitdifferenz zwischen Probenentnahme und SQUID Messung. Die Messung einer "trockenen" Probe, bei der Zeit zum Entweichen der Lösungsmittelmoleküle aus dem Kristall gegeben ist, führt zu scheinbar zwei parallel zueinander existierenden Relaxationsmodi. Dies kann jedoch anhand einer sofortigen Messung nach Entnahme der Kristalle aus der Mutterlauge widerlegt und ausgeschlossen sowie die SMM Eigenschaften von **9** genauer untersucht werden. Micro-SQUID Messungen an **9** zeigen die für SMMs charakteristischen Hysteresekurven.

Eine Azidinsertion in diese Co^{III}₄Ln₄ Verbindungen gelingt erneut nur unter Verwendung von mdeaH₂ und Pr(NO₃)₃ · 6 H₂O. Bei [Co^{III}₄Pr₄(μ₃-N₃)₄(mdea)₄(piv)₈(μ-NO₃)₄] (**14**) handelt es sich um eine zu **8** verwandte Struktur, die jedoch genau wie diese kein SMM Verhalten aufweist. Eine Gemeinsamkeit aller Co^{III}_xLn_x Verbindungen ist, dass sich in diesen Clustern das Co/Ln Verhältnis immer auf 1:1 beläuft. Eine experimentelle Erkenntnis, die anhand der in Kapitel 3 vorgestellten Ergebnisse gewonnen wird, ist, dass der Einsatz von

Dysprosium bei der Verwendung von Lanthanoidsalzen die erfolgversprechendste Variante zur Darstellung neuer SMMs zu sein scheint. Obwohl Co_2Dy_2 kein SMM ist, sind dies hingegen Co_3Dy_3 und Co_4Dy_4 . Alle weiteren isostrukturellen Verbindungen der Co_3Ln_3 und der Co_4Ln_4 Serie zeigen kein SMM Verhalten. Die genauen Gründe sind bislang noch nicht bekannt.

Die Synthese einer $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{Ln}_4$ Verbindung gelingt weder unter Inertbedingungen noch unter Zusatz von Ascorbinsäure als Antioxidans zur $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4$ Darstellung. Die Zugabe von Ascorbinsäure führt jedoch unabhängig vom Zeitpunkt des Zusatzes zu einem Co^{II}_5 Cluster.

Durch Modifikation und Simplifizierung der $\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4$ Reaktion können insgesamt drei kernstrukturanaloge Co^{II}_5 Cluster, $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**15**), $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (**16**) sowie $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (**17**) dargestellt werden. Diese und mit weitere, ihnen verwandte, homonukleare Cobaltverbindungen sind in Kapitel 4 diskutiert.

Die Cobaltatome in **15** - **17** bilden alle eine quadratisch-pyramidale Konformation als gemeinsames Strukturmotiv aus, in dem die basalen Cobaltatome von einem μ_4 verbrückenden Liganden miteinander verknüpft sind. Die Wahl dieses verbrückenden Liganden beeinflusst die resultierenden magnetischen Eigenschaften in erheblicher Weise. So handelt es sich bei den beiden μ_4 Azid verbrückten Clustern **15** und **17** um SMMs, wohingegen der μ_4 Chlorid verbrückte Cluster **16** kein SMM ist. Zusätzlich beeinflusst die Koordinationszahl des apikalen Co(5) im jeweiligen Cluster die magnetischen Eigenschaften ebenfalls entscheidend. **15**, in dem ein hexakoordiniertes apikales Cobaltatom vorliegt, besitzt bessere SMM Eigenschaften als **17**, in dem das apikale Cobaltatom pentakoordiniert ist. Bemerkenswerterweise weist **17** einen, gemeinhin mit antiferromagnetischen Verhalten assoziierten Verlauf der χT gegen T Kurve auf, was im Gegensatz zum beobachteten SMM Verhalten steht. Infolgedessen werden zur Klärung dieses Phänomens theoretische Berechnungen für **15** - **17** durchgeführt, in deren Verlauf ein theoretisches Modell etabliert werden konnte, dass sowohl die χT gegen T und M gegen H Kurven als auch das beobachtete SMM Verhalten wiedergibt. Dabei wird deutlich, dass die geringfügigen Modifikationen der Ligandenhüllen nicht nur die Stärke der Austauschwechselwirkungskonstanten, sondern auch die J und g Matrizen in einer nicht trivialen Weise beeinflussen. Insbesondere die g Matrizen können in diesen hoch anisotropen Systemen von äußerster Wichtigkeit sein und führen letztendlich zum scheinbaren Gegensatz vom beobachteten SMM Verhalten und dem "antiferromagnetischen" Verlauf der χT gegen T Kurve. Für solche hoch anisotrope Verbindungen stellt ein Rückschluss aus dem Verlauf der χT gegen T Kurve auf die

resultierenden magnetischen Eigenschaften eine zu starke Vereinfachung dar.

Infolge weiterer Untersuchungen wurde ebenfalls der Einfluss des Lösungsmittels auf die Kristallstrukturen untersucht. In Abhängigkeit vom Lösungsmittel entsteht entweder eine gemischtvalente Verbindung $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**18**) oder es erfolgt die Substitution zweier, gegenüberliegender basaler Liganden in den Co^{II}_5 Systemen unter Beibehaltung des Strukturmotivs, $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ (**19**) bzw. $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ (**20**).

Die versuchte Verknüpfung zweier Co^{II}_5 Cluster mit 2,2'-Bipyridin führt zu einem $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)_6(\text{piv})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**) Cluster, in dem sich ein magnetisch isoliertes Co^{II} Ion befindet. Zwar besitzt auch der $\text{Co}^{\text{II}}_{10}$ Cluster, $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) keine SMM Eigenschaften, jedoch gelingt in diesem Fall, unter Verwendung von AgNO_3 und $\text{NaN}(\text{CN})_2$, die gewünschte Verlinkung zweier Co^{II}_5 Cluster.

Insgesamt lassen sich durch diese Arbeit die magnetischen Eigenschaften der Cobaltverbindungen besser verstehen. Hierdurch werden die Grundlagen für zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet gelegt, in welchen die Cobaltcluster durch entsprechende Linkermoleküle zu 1D, 2D und 3D Netzwerken erweitert und die magnetischen Eigenschaften optimiert werden sollen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Die experimentelle Durchführung der Versuche findet unter Normalatmosphäre in einem unverschlossenen Schnappdeckelglas statt. Nach den in den Reaktionsvorschriften angegebenen Rührdauern für den jeweils letzten Syntheseschritt werden die Lösungen filtriert. Eventuell vorhandene Niederschläge werden verworfen und die Produktgefäße mit einem Plastikdeckel verschlossen. Um dennoch eine langsame Verdunstung des Lösungsmittels zu gewährleisten, werden mittels einer Nadel fünf kleine Löcher in den Plastikdeckel gestochen.

Die Lanthanoidnitrat-Hexahydrate werden nach der in der Literatur beschriebenen Methode aus den jeweiligen Oxiden dargestellt^[77]. Alle weiteren Chemikalien werden bei kommerziellen Anbietern gekauft und ohne weitere Reinigung oder Aufarbeitung eingesetzt.

6.2 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der beschriebenen Verbindungen

6.2.1 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$ (1)

Zu 15 mL CH_3CN werden 0,198 g (1,00 mmol) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, 0,107 g (1,65 mmol) NaN_3 und 0,360 g (3,00 mmol) mdeaH_2 gegeben und die Lösung 75 Minuten gerührt. Danach werden 15 mL CH_2Cl_2 hinzu getropft, weitere 40 Minuten gerührt und die Lösung anschließend 7 Minuten lang bei 50 °C gerührt. Zu der erwärmten Lösung werden 0,225 g (0,50 mmol) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,189 g (2,00 mmol) Phenol und 0,360 g (3,53 mmol) Pivalinsäure gegeben und weitere 10 Minuten bei 50 °C gerührt.

Ausbeute: 0,180 g (47,78 % bezogen auf Fe)

Elementaranalyse für $\text{C}_{56}\text{H}_{106}\text{Fe}_4\text{Gd}_2\text{N}_{10}\text{O}_{23}$ (%): Berechnet: C: 36,85, H: 5,85, N: 7,67; Gefunden: C: 36,93, H: 5,78, N: 7,72.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2959,0$ (s); 2923,0 (s); 2870,2 (m); 2061,8 (s); 1600,1 (s); 1550,8 (s); 1481,9 (s); 1459,3 (w); 1404,3 (m); 1371,7 (m); 1355,4 (m); 1331,1 (w) 1287,5 (w); 1268,8 (w); 1225,5 (m); 1164,9 (w); 1144,1 (w); 1083,5 (m); 1058,4 (m); 1049,4 (m); 1025,0 (m); 998,9 (w); 937,3 (w); 902,0 (w); 889,8 (w); 876,2 (w); 815,9 (w); 785,3 (w); 753,4 (w); 697,7 (w); 629,8 (w); 607,6 (w); 586,0 (m); 549,5 (w); 512,9 (w); 472,4 (w); 427,7 cm^{-1} (w).

6.2.2 - 6.2.5 [Fe^{III}₄Tb₂](2) - [Fe^{III}₄Er₂](5)

Die Darstellung von [Fe^{III}₄Tb₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] · (C₆H₅OH) (2), [Fe^{III}₄Dy₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] · (C₆H₅OH) (3), [Fe^{III}₄Ho₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] · (C₆H₅OH) (4) sowie [Fe^{III}₄Er₂(μ₃-OH)₂(mdea)₄(piv)₆(N₃)₂] · (C₆H₅OH) · ½ pivH (5) erfolgt analog zur Synthese von **1**, jedoch mit jeweils 0,50 mmol des entsprechenden Ln(NO₃)₃ · 6 H₂O Salzes anstelle des Gd(NO₃)₃ · 6 H₂O.

	2	3	4	5
Ausbeute (% bezogen auf Fe):	0,191 g (49,55 %)	0,173 g (44,71 %)	0,252 g (64,95 %)	0,209 g (44,08 %)
Elementaranalyse in %, berechnete Werte:	C: 36,78 H: 5,84 N: 7,65	C: 36,64 H: 5,82 N: 7,63	C: 36,54 H: 5,80 N: 7,61	C: 37,05 H: 5,90 N: 7,39
Elementaranalyse in %, gefundene Werte:	C: 36,47 H: 5,79 N: 7,41	C: 36,73 H: 5,90 N: 7,56	C: 36,73 H: 5,78 N: 7,45	C: 37,62 H: 6,15 N: 7,27

Anmerkung: Die IR-Spektren von **2** - **5** sind identisch mit dem von **1**.

6.2.6 [Co^{III}₂Dy₂(μ₃-OH)₂(bdea)₂(piv)₄(NO₃)₂] · 1 ½ CH₂Cl₂ · ½ CH₃CN (6)

0,213 g (0,65 mmol) CoBr₂ · 6 H₂O und 0,454 g (2,82 mmol) bdeaH₂ werden zu 15 mL CH₃CN gegeben und die Lösung eine Stunde gerührt. Nachdem 15 mL CH₂Cl₂ zugegeben sind, wird eine weitere Stunde gerührt, anschließend die Lösung auf 50 °C erwärmt, sieben Minuten bei dieser Temperatur gerührt, danach 0,222 (0,49 mmol) Dy(NO₃)₃ · 6 H₂O und 0,360 g (3,53 mmol) Pivalinsäure in die Lösung gegeben und nochmals sieben Minuten gerührt. Nach ca. einem Monat kristallisiert Verbindung **6** aus.

Ausbeute: 0,162 g (33,78 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für C_{38,5}H_{76,5}Cl₃Co₂Dy₂N_{4,5}O₂₀ (%): Berechnet: C: 31,42, H: 5,24, N: 4,28; Gefunden: C: 31,17, H: 5,42, N: 4,36.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3643,1 (m); 2959,4 (m); 2925,2 (m); 2866,9 (m); 1554,1 (s); 1482,3 (m); 1456,1 (m); 1445,5 (m); 1412,0 (m); 1371,7 (m); 1359,8 (m); 1314,4 (m); 1269,5 (w); 1226,8 (s); 1173,0 (w); 1153,6 (w); 1101,7 (s); 1081,0 (m); 1033,3 (m); 1015,6 (m); 983,8 (w); 968,8 (w); 923,6 (m); 896,9 (w); 896,9 (w); 829,1 (w); 800,3 (w); 786,9 (m); 759,0 (w); 735,9 (w); 677,8 (w); 633,2 (w); 603,7 (w); 549,0 (w); 515,5 (w); 490,4 (w); 437,7 (w) cm⁻¹.

6.2.7 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-N}_3)_{1,38}(\mu_3\text{-OH})_{0,62}(\text{bdea})_2(\text{piv})_6(\text{pivH})_2]$ (7)

Die Synthese erfolgt analog zur Darstellung von **6**, jedoch werden vor Start der Reaktion zusätzlich 0,130 g (2,00 mmol) NaN_3 eingewogen. Nach beendeter Reaktion muss die Lösung aufgrund wiederholten Auftretens amorpher Niederschläge filtriert werden. Nach der vierten Filtration und zwei Wochen nach Reaktionsdurchführung kristallisiert **7** aus.

Ausbeute: 0,108 g (19,7 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{56}\text{H}_{108,62}\text{Co}_2\text{Dy}_2\text{N}_{6,14}\text{O}_{20,62}$ (%): Berechnet: C: 40,99, H: 6,67, N: 5,24; Gefunden: C: 42,08, H: 6,80, N: 5,10.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2965,2$ (s); 2928,6 (s); 2867,0 (m); 2103,3 (s); 1693,3 (m); 1586,2 (s); 1566,9 (s); 1481,5 (s); 1457,3 (w); 1406,9 (s); 1370,1 (m); 1357,9 (m); 1309,9 (w); 1226,4 (m); 1204,1 (m); 1103,6 (w); 1085,5 (w); 1029,3 (w); 924,2 (w); 897,4 (w); 870,8 (w); 807,2 (w); 760,9 (w); 670,4 (w); 629,0 (w); 605,0 (w); 525,0 (w); 500,3 (w) cm^{-1} .

6.2.8 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{mdea})_2(\text{piv})_6(\text{pivH})_2]$ (8)

Eine Stunde lang wird eine Lösung aus 15 mL CH_3CN , 0,162 g (0,50 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 0,063 g (0,97 mmol) NaN_3 und 0,364 g (3,05 mmol) mdeaH_2 gerührt. Danach werden 15 mL CH_2Cl_2 zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt, sieben Minuten gerührt, 0,223 g (0,51 mmol) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,368 g (3,60 mmol) Pivalinsäure zugegeben und weitere zehn Minuten gerührt.

Ausbeute: 0,099 g (17,19 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{64}\text{H}_{110}\text{Co}_2\text{Pr}_2\text{N}_{12}\text{O}_{20}$ (%): Berechnet: C: 43,50, H: 6,27, N: 9,51; Gefunden: C: 43,63, H: 6,30, N: 9,74.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2956,9$ (m); 2922,9 (m); 2867,5 (m); 2092,4 (s); 1675,2 (m); 1583,6 (s); 1568,8 (s); 1557,5 (s); 1480,9 (s); 1458,0 (w); 1403,1 (s); 1369,0 (s); 1354,8 (s); 1308,8 (w); 1278,7 (w); 1266,9 (w); 1224,9 (m); 1203,7 (m); 1145,3 (w); 1089,8 (m); 1071,5 (w); 1016,2 (w); 998,6 (w); 938,4 (w); 895,9 (m); 871,6 (w); 805,9 (w); 789,8 (w); 760,8 (w); 691,2 (w); 651,2 (w); 622,7 (w); 605,7 (m); 579,0 (w); 535,8 (w); 514,7 (w); 463,1 (w); 421,3 (w) cm^{-1} .

6.2.9 $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**9**)

Zu 30 mL CH_3CN werden 0,179 g (1,02 mmol) $\text{Co}(\text{SCN})_2$, 0,488 g (3,03 mmol) bdeaH_2 , 0,381 g (3,73 mmol) Pivalinsäure und 0,258 g (0,57 mmol) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die Lösung wird fünf Stunden refluxiert, anschließend eine halbe Stunde lang abkühlen gelassen und dann filtriert. Kristalle entstehen nach 13 Tagen.

Ausbeute: 0,056 g (7,52 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse in % für $\text{C}_{54}\text{H}_{113}\text{Co}_3\text{Dy}_3\text{N}_5\text{O}_4$, bei dem die zwei koordinierten MeCN-Moleküle aufgrund durch Luftkontakt durch Wasser ersetzt werden: Berechnet: C: 32,00, H: 5,72, N: 3,46; Gefunden: C: 32,07, H: 5,78, N: 3,58.

6.2.10 $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3]\text{Br}_{0,9}(\text{NO}_3)_{1,1} \cdot 2\frac{1}{2} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**10**)

Analog zu **9**, jedoch mit 0,162 g (0,50 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und (0,57 mmol) $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Ausbeute: 0,082 g (22,29 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{56,5}\text{H}_{116}\text{Br}_{0,9}\text{Cl}_5\text{Co}_3\text{Ho}_3\text{N}_{4,1}\text{O}_{28,3}$ (%): Berechnet: C: 30,48, H: 5,25, N: 2,58; Gefunden: C: 31,06, H: 5,52, N: 2,386.

6.2.11-6.2.12 $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_9(\mu\text{-NO}_3)_3]$ (**11**) und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_{10}(\mu\text{-NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**12**)

Jeweils analog zu **9**, jedoch mit jeweils 0,57 mmol des entsprechenden Lanthanoids.

	11	12
Ausbeute (% bezogen auf Co):	0,113 g (34,51 %)	0,104 g (29,57 %)
Elementaranalyse in %, berechnete Werte:	C: 34,68 H: 5,78 N: 3,68	C: 35,98 H: 5,93 N: 3,46
Elementaranalyse in %, gefundene Werte:	C: 35,27 H: 6,09 N: 3,41	C: 35,54 H: 6,20 N: 3,59

6.2.13 $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{tbdea})_4(\text{piv})_8(\mu\text{-NO}_3)_4] \cdot \text{pivH} \cdot 4 \text{CH}_3\text{CN}$ (**13**)

Für 75 Minuten wird eine Lösung aus 15 mL CH_3CN , 0,162 g (0,50 mmol) $\text{CoBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,650 g (4,03 mmol) tbdeaH_2 gerührt, anschließend 15 mL CH_2Cl_2 zugegeben und eine weitere Stunde gerührt. Die Lösung wird auf 50 °C erwärmt und für 10 Minuten gerührt. Nach Zugabe von 0,258 (0,57 mmol) $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,358 g (3,51 mmol) Pivalinsäure wird nochmals für zehn Minuten gerührt.

Ausbeute: 0,238 g (32,66 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{85}\text{H}_{166}\text{Co}_4\text{Dy}_4\text{N}_{12}\text{O}_{42}$ (%): Berechnet: C: 35,03, H: 5,74, N: 5,77; Gefunden: C: 35,26, H: 5,89, N: 5,64.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2979,0$ (s); 2956,4 (s); 2927,6 (m); 2873,8 (m); 1723,2 (w); 1707,3 (w); 1626,8 (s); 1571,1 (s); 1555,3 (s); 1483,1 (s); 1457,4 (w); 1414,7 (s); 1373,1 (s); 1360,6 (m); 1316,5 (w); 1278,8 (m); 1226,8 (s); 1184,2 (m); 1121,5 (w); 1104,3 (s); 1053,7 (w); 1032,9 (w); 941,7 (w); 914,4 (w); 896,3 (w); 869,8 (w); 802,4 (w); 784,9 (w); 762,8 (s); 742,1 (w); 702,5 (w); 660,1 (m); 625,4 (m); 584,0 (m); 539,2 (m); 512,0 (m); 479,1 (w); 438,4 (w) cm^{-1} .

6.2.14 $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Pr}_4(\mu_3\text{-N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_8(\mu\text{-NO}_3)_4]$ (**14**)

Die Reaktion wird analog zur Darstellung für **9** durchgeführt, jedoch wird die eingesetzte Masse an $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ variiert. So werden für **14** anstatt der 0,223 g (0,51 mmol) $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in **9** nun 0,344 g (0,79 mmol) verwendet. Einen Tag nach der Reaktionsdurchführung wird die Lösung erneut filtriert und der entstandene amorphe Niederschlag abgetrennt. Nach weiteren 3 Tagen kristallisiert Verbindung **14** aus.

Eine weitere Erhöhung der eingesetzten $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ Menge führt zu keiner neuen Struktur, sondern ebenfalls zu Kristallen von **14**.

Ausbeute: 0,138 g (34,13 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{60}\text{H}_{116}\text{Co}_4\text{Pr}_4\text{N}_{20}\text{O}_{36}$ (%): Berechnet: C: 28,90, H: 4,68, N: 11,23; Gefunden: C: 29,24, H: 4,76, N: 10,98.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2958,1$ (s); 2925,9 (m); 2867,4 (m); 2094,0 (vs); 1548,5 (vs); 1508,7 (m); 1482,2 (s); 1457,7 (m); 1410,8 (s); 1371,7 (s); 1303,6 (s); 1261,4 (w); 1225,7 (s); 1148,0 (w); 1089,7 (m); 1020,7 (m); 909,2 (m); 895,3 (m); 803,2 (w); 787,9 (w); 741,8 (w); 670,6 (w); 621,6 (m); 612,4 (m); 579,0 (w); 539,5 (w); 516,2 (m); 455,2 (w); 426,8 (w) cm^{-1} .

6.2.15 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})(\text{MeCN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (15)

0,100 g (1,05 mmol) $[\text{Co}_2(\mu\text{-OH}_2)(\text{piv})_4(\text{pivH})_4]$, 0,165 g (1,02 mmol) tbdeaH_2 und 0,071 g (1,09 mmol) NaN_3 werden in 30 mL CH_3CN gelöst, 40 Minuten bei Raumtemperatur und anschließend zehn Minuten bei 50 °C gerührt. Die rosa Kristalle kristallisierten am nächsten Tag aus der blauen Lösung aus.

Ausbeute: 0,003 g (5,60 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{47}\text{H}_{88}\text{Co}_5\text{N}_8\text{O}_{14}$ (%): Berechnet: C: 43,97, H: 6,91, N: 8,73; Gefunden: C: 43,83, H: 6,83, N: 8,70.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2977,2$ (s); 2927,9 (m); 2872,6 (w); 2073,0 (vs); 1568,6 (vs); 1483,6 (s); 1458,3 (w); 1422,6 (m); 1375,8 (m); 1360,7 (w); 1296,3 (w); 1278,9 (w); 1264,2 (w); 1228,7 (m); 1197,4 (w); 1126,0 (w); 1089,9 (w); 1078,8 (m); 1054,6 (w); 1030,5 (w); 1003,0 (w); 931,5 (w); 910,9 (w); 888,6 (w); 864,0 (w); 797,3 (w); 787,7 (w); 701,9 (w); 607,3 (w); 584,4 (w); 535,5 (w); 481,5 (w); 427,1 cm^{-1} (w).

6.2.16 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (16)

In 15 mL CH_3CN werden 0,237 g (1,00 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 0,556 g (3,45 mmol) tbdeaH_2 gelöst und 75 Minuten gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL CH_2Cl_2 wird die Lösung nochmals für 60 Minuten gerührt, anschließend auf 50 °C erwärmt und zehn Minuten gerührt. Nach der Zugabe von 0,374 g (3,66 mmol) Pivalinsäure werden weitere fünfzehn Minuten gerührt. Am nächsten Tag kristallisieren rosa Kristalle aus der Lösung aus.

Ausbeute: 0,076 g (29,89 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{46}\text{H}_{90}\text{Co}_5\text{N}_2\text{O}_{16}\text{Cl}_2$ (%): Berechnet: C: 42,74, H: 7,02, N: 2,12; Gefunden: C: 43,10, H: 6,94, N: 2,34.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2975,4$ (s); 2927,4 (m); 2874,3 (m); 2691,0 (w); 2588,6 (w); 1683,2 (s); 1567,0 (s); 1567,0 (s); 1483,4 (s); 1458,5 (w); 1421,3 (s); 1408,8 (s); 1373,6 (m); 1359,8 (s); 1311,6 (w); 1283,8 (w); 1260,9 (w); 1228,3 (m); 1204,0 (m); 1140,6 (w); 1122,5 (w); 1087,9 (m); 1077,2 (m); 1051,7(w); 1031,6 (w); 999,4 (w); 924,1 (m); 908,9 (w); 889,5(w); 871,2 (w); 798,4(w); 786,5(w); 764,3(w); 703,7(w); 608,2 (w); 585,8 (w); 483,3 (w); 426,7 (w) cm^{-1} .

6.2.17 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (17)

Analoge Synthese zu **16**, jedoch unter Verwendung von 0,047 g (0,72 mmol) NaN_3 zu Beginn der Reaktion.

Ausbeute: 0,063 g (24,83 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{ClCo}_5\text{N}_5\text{O}_{16}$ (%): Berechnet: C: 42,65, H: 6,69, N: 5,40; Gefunden: C: 42,48, H: 6,86, N: 5,28.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2977,7$ (s); 2931,7 (m); 2878,5 (m); 2588,4 (w); 2075,9 (s); 1683,5 (m); 1577,3 (s); 1566,8 (s); 1483,4 (s); 1459,6 (w); 1425,3 (s); 1410,8 (m); 1375,4 (m); 1360,2 (m); 1310,9 (w); 1281,7 (w); 1231,0 (m); 1202,2 (m); 1124,2 (w); 1091,0 (m); 1082,2 (m); 1051,5(w); 1031,0 (w); 1000,7 (w); 929,5 (m); 909,7 (w); 890,3 (w); 871,4 (w); 799,7 (w); 786,7 (w); 765,8 (w); 701,6 (w); 609,9 (w); 584,5 (w); 537,4 (w); 482,4 (w); 431,7 (w) cm^{-1} .

6.2.18 $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_6] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (18)

Analoge Darstellung zu **17**, anstatt jedoch in einem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ Gemisch wird die Reaktion nur in 15 mL CH_3CN durchgeführt.

Ausbeute: 0,032 g (11,59 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{50}\text{H}_{94}\text{Co}_5\text{N}_{10}\text{O}_{16}$ (%): Berechnet: C: 49,33, H: 7,92, N: 5,00; Gefunden: C: 50,02, H: 8,02, N: 4,86.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960,0$ (s); 2931,4 (m); 2869,6 (m); 2074,4 (s); 1577,3 (s); 1556,9 (s); 1483,3 (s); 1455,9 (w); 1414,8 (m); 1371,5 (m); 1259,3 (w); 1225,5 (m); 1185,1 (w); 1118,1 (w); 1097,8 (m); 1051,7(w); 1032,2 (w); 940,2 (w); 901,5 (w); 873,3 (w); 802,9 (w); 794,1 (w); 786,1 (w); 665,6 (w); 639,8 (w); 618,6 (w); 605,7 (w); 535,8 (w); 514,9 (w); 486,6 (w) cm^{-1} .

6.2.19 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ (19)

Darstellung analog zu **17**, jedoch in ausschließlich 10 mL DMF.

Ausbeute: 0,030 g (12,13 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{ClCo}_5\text{N}_7\text{O}_{14}$ (%): Berechnet: C: 40,64, H: 6,82, N: 7,90; Gefunden: C: 39,98, H: 7,01, N: 8,04.

6.2.20 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ (**20**)

Synthese durchgeführt wie für **16**, jedoch in ausschließlich 10 mL DMF.

Ausbeute: 0,028 g (11,38 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{Co}_5\text{N}_4\text{O}_{14}$ (%): Berechnet: C: 40,86, H: 6,86, N: 4,54;
Gefunden: C: 40,69, H: 6,76 N: 4,60.

6.2.21 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)_6(\text{piv})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**)

Analoge Durchführung zu **17**. Nach beendeter Reaktion werden 0,013 g (0,08 mmol) 2,2'-bipy und 5 mL einer 0,05 M wässrigen AgNO_3 -Lösung zur filtrierten Lösung gegeben, 2 Minuten gerührt und erneut filtriert.

Ausbeute: 0,010 g (17,03 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Co}_3\text{N}_{24}\text{O}_4$ (%): Berechnet: C: 40,05, H: 3,36, N: 32,97;
Gefunden: C: 40,21, H: 3,42, N: 33,13.

6.2.22 $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2] \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**)

Analoge Darstellung zu **17**. Nach beendeter Reaktion werden 0,030 g (0,33 mmol) Natriumdicyanamid zur Lösung gegeben, anschließend 4 mL einer 0,29 M AgNO_3 -Lösung zugetropft (Herstellung AgNO_3 -Lösung: 1,000 g festes AgNO_3 in 20 mL CH_3CN lösen). Die Lösung wird 2 Minuten gerührt und anschließend der Niederschlag abgetrennt. Erste Kristalle von **22** kristallisieren nach 2 Tagen aus.

Ausbeute: 0,040 g (14,61 % bezogen auf Co)

Elementaranalyse für $\text{C}_{94}\text{H}_{173}\text{Cl}_4\text{Co}_{10}\text{N}_{19}\text{O}_{28}$ (%): Berechnet: C: 41,08, H: 6,34 N: 9,68;
Gefunden: C: 41,28; H: 6,20, N: 9,82.

7 Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden die zur Kristallcharakterisierung verwendeten Methoden kurz erklärt.

7.1 Röntgeneinkristallographie

Die röntgenographischen Kristallstrukturanalysen dieser Arbeit wurden auf Flächendetektordiffraktometern vom Typ *STOE IPDS II* und *Bruker Smart Apex* der Firmen Stoe bzw. Bruker durchgeführt. Strahlungsquelle war eine Röntgenröhre bzw. eine Drehanode mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator.

Die zur Messung verwendeten Kristalle wurden unter einem Lichtmikroskop betrachtet, ausgewählt und mittels Perfluoretheröl an einem Glasfaden auf dem Goniometerkopf befestigt.

Folgende Unterpunkte bei der Kristallstrukturanalyse existieren:

1. Bestimmung der Orientierungsmatrix und der Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter:

Von 500-1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen bei verschiedenen Drehwinkeln Φ .

2. Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassen der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
3. Datenreduktion: Umrechnung der Reflexintensitäten durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur.
4. Strukturlösung und -verfeinerung mit Hilfe der Programmsuite "*SHELXTL*"^[78]. Lösung der Kristallstruktur mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese; Optimierung der Atomparameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F_0^2 für die gesamte Matrix. Anhand der nachfolgenden Gleichungen lassen sich die angegebenen Gütewerte R_1 (für die beobachteten Daten) und wR_2 (für alle Daten) berechnen:

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \quad (15)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [\omega(F_0^2)]}} \quad (16)$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [\omega(F_0^2 - F_c^2)^2]}{(n-p)}} \quad (17)$$

Zur Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Atomformfaktors f_0 führten Debye und Waller einen temperaturabhängigen Faktor B ein, der zu folgender Gleichung führt:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad \text{mit } B = 8\pi^2 u^2 = 8\pi^2 U \quad (18)$$

u = mittlere quadratische Auslenkung des Atoms senkrecht zur Netzebene

Mit Hilfe eines Schwingungsellipsoides wird das anisotrope Schwingungsverhalten eines Atoms im Kristall beschrieben. Dessen räumliche Lage wird durch die sechs Koeffizienten U_{ij} des Schwingungstensors angegeben. Der äquivalente Temperaturfaktor U_{eq} ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors:

$$U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \sum_j^3 U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad (19)$$

mit: a_{ij} = Gitterkonstanten; a_{ij}^* = reziproke Gitterkonstante

Für die Visualisierung der dargestellten Verbindungen wurde das Programm "Diamond" ^[79] verwendet.

7.2 Pulverdiffraktometrie

Zur Verifizierung von isomorphen Clusterstrukturen wurden die Spektren der gemessenen Verbindungen mit dem theoretisch erstellten Spektrum einer zuvor per Röntgeneinkristallographie gemessenen Verbindung verglichen. Die Daten wurden an einem Pulverdiffraktometer des Typs "STADI-P" der Firma STOE aufgenommen und mit dem Programm "WinX^{POW}"^[80] ausgewertet.

7.3 Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Die Spektren wurden als Transmissionsspektren in einem Messbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einem "Perkin Elmer Spectrum One" Gerät der Firma Perkin Elmer aufgezeichnet. Die Auflösung der Spektren beträgt 4 cm^{-1} .

Die Presslinge für die FT-IR-Spektroskopie wurden hergestellt, indem die zu untersuchende Probe mit KBr vermischt, anschließend verrieben und dann unter einem Druck von $10 \cdot 10^4\text{ N}$ zu den Presslingen verarbeitet wurde.

7.4 Elementaranalyse

Die Bestimmung der Zusammensetzung und Reinheit der untersuchten Kristalle in dieser Arbeit wurde anhand von CHN-Elementaranalysen an einem Gerät der Firma Elementar ("Vario EL") durchgeführt.

7.5 SQUID – Magnetometer

Zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der dargestellten Kristalle wurde das SQUID "MPMS-XL" der Firma Quantum Design verwendet. Die Messungen wurden an fein verriebenen polykristallinen Proben durchgeführt. Die magnetischen Daten wurden für diamagnetische Beiträge sowie für den Beitrag des Probenbehälters korrigiert. Das Magnetometer arbeitet für angelegte dc Felder von -7 bis $+7\text{ T}$ in einem Bereich von $1,8$ bis 400 K . Die ac Suszeptibilitäten wurden mit einem oszillierenden Feld von $3,5 \cdot 10^{-4}\text{ T}$ und Frequenzen von $1 - 1500\text{ Hz}$ aufgenommen.

7.6 Mößbauerspektroskopie

Mößbauerspektren wurden mit einem konventionellen Spektrometer im konstanten Beschleunigungsmodus aufgenommen. Als Quelle diente ^{57}Co in einer Rhodiummatrix. Die Isomerieverschiebungen wurden relativ zu α -Eisen bei $T = 300\text{ K}$ bestimmt. Die Proben wurden in ein Oxford Instruments "Mössbauer-Spectromag 4000 Cryostat" gegeben, so dass ein externes magnetisches Feld bis zu 5 T angelegt und die Temperatur in einem Bereich von 3,0 bis 300 K variiert werden konnte. Das Fitten der Daten erfolgte mit dem NORMOS^[81] Mößbauer Fitting Programm.

8 Kristallstrukturdaten

Im Folgenden sind ausgewählte Daten aus den Kristallstrukturdaten der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen aufgeführt.

	1	5
Summenformel	$C_{56}H_{106}Fe_4Gd_2N_{10}O_{23}$	$C_{58,50}H_{111}Fe_4Er_2N_{10}O_{24}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1825,44	1896,49
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	19,1800(6)	17,1240(18)
b [Å]	16,5516(5)	22,504(2)
c [Å]	24,7410(8)	25,154(3)
α [°]	90,00	63,774(2)
β [°]	101,4280(10)	70,962(2)
γ [°]	90,00	67,639(2)
Volumen [Å ³]	7698,6(4)	7894,4(15)
Z	4	4
Kristallgröße [mm]	0,31 · 0,23 · 0,13	0,32 · 0,25 · 0,12
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,505	2,892
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	28,04	25,68
Gemessene Reflexe	38205	44345
Unabhängige Reflexe	17291 ($R_{int} = 0,0236$)	28025 ($R_{int} = 0,0364$)
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	862/29	1774/4
Min./max. Restelektronendichte [e · Å ⁻³]	-0,672/ 1,192	-2,712/ 4,470
Gütwerte	$R_1 = 0,0264$, $wR_2 = 0,0555$	$R_1 = 0,0699$, $wR_2 = 0,2269$
Goof	0,999	1,264

	6	7
Summenformel	$C_{38,50}H_{76,50}Cl_3Co_2Dy_2N_{4,50}O_{20}$	$C_{56}H_{108,62}Co_2Dy_2N_{6,14}O_{20,62}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1471,75	1640,85
Kristallsystem	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	10,0343(10)	13,4725(16)
b [Å]	14,4777(15)	14,4109(16)
c [Å]	19,697(2)	20,716(2)
α [°]	79,807(2)	99,850(2)
β [°]	89,017(2)	90,057(2)
γ [°]	86,428(2)	112,808(2)
Volumen [Å ³]	2810,7(5)	3642,9(7)
Z	2	2
Kristallgröße [mm]	0,29 · 0,22 · 0,17	0,21 · 0,15 · 0,11
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,739	1,496
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3,421	2,543
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	27,98	28,11
Gemessene Reflexe	18802	20807
Unabhängige Reflexe	11844 ($R_{int} = 0,0327$)	15608 ($R_{int} = 0,0208$)
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	646/0	796/9
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-2,146/3,742	-2,173/2,587
Gütwerte	$R_I = 0,0485$, $wR_2 = 0,1298$	$R_I = 0,0415$, $wR_2 = 0,1148$
Goof	1,033	1,019

	8	9
Summenformel	$C_{64}H_{110}Co_2N_{12}O_{20}Pr_2$	$C_{58}H_{117}Co_3Dy_3N_7O_{31}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1767,32	2072,88
Kristallsystem	Monoklin	Hexagonal
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P65$
a [Å]	13,663(2)	16,2473(3)
b [Å]	43,730(8)	16,2473(3)
c [Å]	12,201(2)	54,5294(15)
α [°]	90,00	90,00
β [°]	114,695(2)	90,00
γ [°]	90,00	120,00
Volumen [Å ³]	6623(2)	12465,9(5)
Z	4	6
Kristallgröße [mm]	0,24 · 0,23 · 0,21	0,39 · 0,32 · 0,23
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,772	1,657
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2,024	3,327
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	25,15	25,65
Gemessene Reflexe	29952	66116
Unabhängige Reflexe	11823 ($R_{int} = 0,0959$)	15676 ($R_{int} = 0,0760$)
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	350/0	939/610
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-3,898/3,236	-1,652/3,557
Gütwerte	$R_1 = 0,1626$, $wR_2 = 0,3685$	$R_1 = 0,0538$, $wR_2 = 0,1395$
Goof	1,984	1,078

	10	11
Summenformel	$C_{56,5}H_{116}Br_{0,9}Cl_5Co_3HO_3N_{4,1}O_{28,3}$	$C_{77}H_{153}Co_4Gd_4N_7O_{39}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	2226,48	2665,78
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/m$
a [Å]	14,7749(5)	15,696(3)
b [Å]	31,3088(11)	23,827(5)
c [Å]	19,6330(7)	15,810(3)
α [°]	90	90,00
β [°]	103,914(1)	106,199(3)
γ [°]	90	90,00
Volumen [Å ³]	8815,4(5)	5678(2)
Z	4	2
Kristallgröße [mm]	0,26 · 0,21 · 0,11	0,40 · 0,18 · 0,17
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,678	1,559
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker Kappa Apex II area detector
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3,841	2,946
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	28,05	27,99
Gemessene Reflexe	60371	37616
Unabhängige Reflexe	19833 ($R_{int} = 0,0224$)	12857 ($R_{int} = 0,0411$)
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	896/40	577/43
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-1,228/1,740	-4,681/4,442
Gütwerte	$R_1 = 0,0405$, $wR_2 = 0,0895$	$R_1 = 0,0887$, $wR_2 = 0,2635$
GooF	1,068	1,167

	12	13
Summenformel	$C_{85}H_{167}Cl_2Co_4Tb_4N_7O_{38}$	$C_{85}H_{166}Co_4Dy_4N_{12}O_{42}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	2837,56	2914,02
Kristallsystem	Triklin	Tetragonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$I\bar{4}2m$
a [Å]	14,1411(8)	19,5171(6)
b [Å]	16,5623(10)	19,5171(6)
c [Å]	25,9973(16)	15,1697(7)
α [°]	99,198(1)	90
β [°]	103,649(1)	90
γ [°]	90,319(1)	90
Volumen [Å ³]	5834,8(6)	5778,4(4)
Z	2	2
Kristallgröße [mm]	0,32 · 0,21 · 0,09	0,26 · 0,22 · 0,16
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,615	1,675
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	3,066	3,195
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	25,74	26,50
Gemessene Reflexe	34630	13905
Unabhängige Reflexe	21882 ($R_{int} = 0,0334$)	3114 ($R_{int} = 0,0350$)
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	1183/ 246	200/7
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-1,230/ 1,934	-0,75/1,18
Gütwerte	$R_1 = 0,0539$, $wR_2 = 0,1549$	$R_1 = 0,0315$, $wR_2 = 0,080$
GooF	1,017	1,071

	14	15
Summenformel	$C_{60}H_{116}Co_4N_{20}O_{36}Pr_4$	$C_{47}H_{88}Co_5N_8O_{14}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	2493,09	1283,90
Kristallsystem	Kubisch	Monoklin
Raumgruppe	$I\bar{4}3d$	$P2_1/n$
a [Å]	34,0701(4)	13,7860(4)
b [Å]	34,0701(4)	20,2091(5)
c [Å]	34,0701(4)	22,0679(6)
α [°]	90,00	90,00
β [°]	90,00	101,799(1)
γ [°]	90,00	90,00
Volumen [Å ³]	39547,6(8)	6018,3(3)
Z	12	4
Kristallgröße [mm]	0,28 · 0,16 · 0,14	0,27 · 0,24 · 0,20
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,256	1,417
Diffraktometer	Bruker Kappa Apex II area detector	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	2,002	1,413
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	26,36	28,12
Gemessene Reflexe	484353	41561
Unabhängige Reflexe	6744 ($R_{int} = 0,0652$)	13683 ($R_{int} = 0,0293$)
Verfeinerte Parameter/Einschränkungen	357/25	691/15
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,577/0,611	-0,591/0,866
Gütwerte	$R_1 = 0,0369, wR_2 = 0,1167$	$R_1 = 0,0347, wR_2 = 0,0868$
Goof	1,225	1,016

	16	17
Summenformel	$C_{46}H_{90}CO_5N_2O_{16}Cl_2$	$C_{46}H_{86}ClCO_5N_5O_{16}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1292,75	1295,30
Kristallsystem	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P\bar{1}$
a [Å]	13,6425(5)	13,4017(5)
b [Å]	17,7170(7)	13,6177(5)
c [Å]	25,6115(10)	18,2449(7)
α [°]	90,00	71,130(1)
β [°]	103,113(1)	86,164(1)
γ [°]	90,00	75,817(1)
Volumen [Å ³]	6029,4(4)	3054,4(2)
Z	4	2
Kristallgröße [mm]	0,37 · 0,18 · 0,11	0,27 · 0,22 · 0,15
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,424	1,408
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,496	1,436
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	27,96	28,12
Gemessene Reflexe	35603	21227
Unabhängige Reflexe	13609 ($R_{int} = 0,0347$)	13196 ($R_{int} = 0,0182$)
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	658/2	711/23
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-0,357/0,965	-0,445/0,887
Gütwerte	$R_1 = 0,0302$, $wR_2 = 0,0666$	$R_1 = 0,0348$, $wR_2 = 0,0955$
GooF	0,994	1,021

	18	19
Summenformel	$C_{50}H_{94}C_5N_{10}O_{16}$	$C_{42}H_{84}ClC_5N_7O_{14}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1386,00	1241,26
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
a [Å]	14,0035(7)	16.1948(7)
b [Å]	30,3491(15)	19.4913(9)
c [Å]	15,2814(8)	37.1034(17)
α [°]	90,00	90,00
β [°]	99,599(1)	90.020(1)
γ [°]	90,00	90,00
Volumen [Å ³]	6403,6(6)	11712.0(9)
Z	4	8
Kristallgröße [mm]	0,38 · 0,33 · 0,12	0,44 · 0,27 · 0,26
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,438	1.408
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,337	1.493
Messtemperatur [K]	100	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	28,02	28.10
Gemessene Reflexe	37620	81109
Unabhängige Reflexe	14185 ($R_{int} = 0,0335$)	26439 ($R_{int} = 0,0341$)
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	732/0	1226/30
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	- 0,587/1,087	- 0.486/0.866
Gütwerte	$R_1 = 0,0453$, $wR_2 = 0,1193$	$R_1 = 0,0405$, $wR_2 = 0,1008$
Goof	1,045	1.036

	20	21
Summenformel	$C_{42}H_{84}Cl_2Co_5N_4O_{14}$	$C_{34}H_{40}Co_3N_{24}O_4$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	1234,68	1025,69
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	$P21/c$	$P2_1/c$
a [Å]	16,2369(6)	13,2819(10)
b [Å]	19,3722(8)	11,3322(13)
c [Å]	37,6047(15)	15,1635(11)
α [°]	90,00	90,00
β [°]	90,038(3)	98,074(9)
γ [°]	90,00	90,00
Volumen [Å ³]	11828,4(8)	2259,7(4)
Z	8	2
Kristallgröße [mm]	0,26 · 0,24 · 0,21	0,20 · 0,18 · 0,11
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,387	1,507
Diffraktometer	Bruker SMART Apex	STOE IPDS II
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,520	1,155
Messtemperatur [K]	150	200
Messbereich bis θ_{max} [°]	26,86	25,96
Gemessene Reflexe	91861	17245
Unabhängige Reflexe	25158 ($R_{int} = 0,0423$)	4305
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	1190/30	296/0
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	-1,090/0,530	-0,487/0,536
Gütwerte	$R_1 = 0,0539$, $wR_2 = 0,1433$	$R_1 = 0,0430$, $wR_2 = 0,1010$
Goof	1,023	0,942

	22
Summenformel	$C_{94}H_{173}Cl_4Co_{10}N_{19}O_{28}$
Molare Masse [$g \cdot mol^{-1}$]	2748,61
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	12.1309(4)
b [Å]	13.7002(5)
c [Å]	20.6223(7)
α [°]	87.430(1)
β [°]	80.064(1)
γ [°]	70.768(1)
Volumen [Å ³]	3187.27(19)
Z	1
Kristallgröße [mm]	0,34 · 0,25 · 0,18
Röntgenographische Dichte [$g \cdot cm^{-3}$]	1,432
Diffraktometer	Bruker SMART Apex
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	1,421
Messtemperatur [K]	100
Messbereich bis θ_{max} [°]	28,14
Gemessene Reflexe	13715
Unabhängige Reflexe	13715
Verfeinerte Parameter/ Einschränkungen	693/46
Min./max. Restelektronendichte [$e \cdot \text{Å}^{-3}$]	- 0,672/0,690
Gütwerte	$R_1 = 0,0427, wR_2 = 0,1020$
Goof	1,012

9 Literaturverzeichnis

Anmerkung: Bei allen "Angewandte Chemie" Artikeln bezieht sich die angegebene Literaturstelle immer auf die "Angewandte Chemie International Edition".

- [1] A. Kloss, *Geschichte des Magnetismus*, Berlin, Offenbach, vde-Verlag **1994**.
- [2] W. Gilbert, *De Magnete, Magneticisque Corporibus, et de Magno Magnete Tellure*, Hrsg. P. Short, London, **1600**.
- [3] J. Canton: A Method of Making Artificial Magnets without the Use of Natural Ones, *Philos. Trans. of the Royal Society of London*, **1751/1752**, 47, 31.
- [4] H. C. Oersted, "Experiments on the Effect of a Current of Electricity on the Magnetic Needle" Engl.Übersetzung des lateinischen Originals, *Annals of Philosophy* **1821**, 71.
- [5] J. C. Maxwell, "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field", *Philos. Trans. of the Royal Society of London*, **1865**, 155, 459.
- [6] G. Tauschek, *Elektromagnetischer Speicher für Zahlen für Buchführungseinrichtungen*, Deutsches Reichspatentamt 643803, **1933**.
- [7] Max Planck Gesellschaft, *MaxPlanckForschung* **2002**, 4, 24.
- [8] a) A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, A. L. Barra, L. C. Brunel, M. Guillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5873; b) R. Sessoli, H.L. Tsai, A.R. Schake, S.Y. Wang, J.B. Vincent, K. Folting, D. Gatteschi, G. Christou, D.N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1804; c) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature* **1993**, 356, 141.
- [9] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, New York, **1993**.
- [10] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [11] J. B. Goodenough, *Magnetism and the chemical bond*, Wiley-Interscience, New York, **1963**.
- [12] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3.Auflage, de Gruyter, Berlin, **2003**
- [13] E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, C. Janiak, T.M. Klapötke, H.-J. Meyer, 2.Auflage, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [14] D. F. Shriver, C. H. Langford, P. W. Atkins, *Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Übers. herausgegeben von Prof. Dr. J. Heck, Prof. Dr. W. Kaim, Prof. Dr. M. Weidenbruch, Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [15] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. R. Soc. London A* **1952**, 214, 451.
- [16] V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 1533.
- [17] a) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8694; b) N. Ishikawa, M. Sugita, N. Tanaka, T. Ishikawa, S.-y. Koshihara, Y. Kaizu, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5498; c) N. Ishikawa, S. Otsuka, Y. Kaizu, *Angew. Chem.* **2005**, 44, 731; d) N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3650; e) N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2005**, 44, 2931; e) S. Karasawa, G. Zhou, H. Morikawa, N. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13676; f) S. Kanegawa, S. Karasawa, M. Nakano, N. Koga, *Chem. Commun.* **2004**, 1750.

- [18] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2117.
- [19] M. Affronte, F. Troiani, A. Ghirri, A. Candini, M. Evangelisti, V. Corradini, S. Carretta, P. Santini, G. Amoretti, F. Tuna, G. Timco, R E P Winpenny, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40*, 2999.
- [20] G. Christou, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2065.
- [21] D. Gatteschi, R. Sessoli, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 278.
- [22] a) A. L. Barra, D. Gatteschi, R. Sessoli, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 8192; b) A.L. Barra, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Sessoli, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8855.
- [23] D. Gatteschi, A. Caneschi, L. Pradi, R. Sessoli, *Science* **1994**, *265*, 1054.
- [24] a) J. F. Fernandez, F. Luis, J. Bartolome, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 5659; b) L. Bokacheva, A. D. Kent, M. A. Walters, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1717; c) W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, G. Christou, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89.
- [25] D. N. Hendrickson, G. Christou, H. Ishimoto, J. Yoo, E. K. Brechin, A. Yamaguchi, E. M. Rumberger, S. M. J. Aubin, Z. M. Sun, G. Aromí, *Polyhedron* **2001**, *20*, 1479.
- [26] C. J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S. P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.
- [27] G.Aromí, E.K. Brechin, *Struct. Bond.* **2006**, *122*, 1.
- [28] T. Lis, *Acta Cryst.* **1980**, *B26*, 2042.
- [29] A. J. Tasiopoulos, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 2117.
- [30] K. Wieghardt, K. Pohl, I. Jibril, G. Huttner, *Angew. Chem.* **1984**, *23*, 77.
- [31] a) T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen, *Eur. Phys. J.* **1998**, *B 6*, 195; b) T. Ohm, C. Sangregorio, C. Paulsen, *J. Low. Temp. Phys.* **1998**, *113*, 1141; c) W. Wernsdorfer, T. Ohm, C. Sangregorio, R. Sessoli, D. Mailly, C. Paulsen, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3903.
- [32] S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191.
- [33] J. C. Goodwin, R. Sessoli, D. Gatteschi, W. Wernsdorfer, A.K. Powell, S.L. Heath, *J. Chem. Soc-Dalton Trans.* **2000**, 1835.
- [34] L. F. Jones, P. Jensen, B. Moubaraki, J. D. Cashion, K. J. Berry, K. S. Murray, *Dalton Trans.* **2005**, 3344.
- [35] E.-C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zhakarov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382.
- [36] a) E. C. Yang, D. N. Hendrickson, W. Wernsdorfer, M. Nakano, L. N. Zakharov, R. D. Sommer, A. L. Rheingold, M. Ledezma-Gairaud, G. Christou, *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 7382; b) M. Murrie, S. J. Teat, H. Stoeckli-Evans, H. U. Güdel, *Angew. Chem.* **2003**, *42*, 4653; c) S. J. Langley, M. Helliwell, R. Sessoli, P. Rosa, W. Wernsdorfer, R. E. P. Winpenny, *Chem. Commun.* **2005**, 5029; d) Y. Song, P. Zhang, X. Ren, X. Shen, Y. Li, X. You, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3708; e) Y.-Z. Zhang, W. Wernsdorfer, F. Pan, Z.-M. Wang, S. Gao, *Chem. Commun.* **2006**, 3302; f) A.K. Boudalis, C. P. Raptopoulou, B. Abarca, R. Ballesteros, M. Chadlaoui, J. P. Tuchagues, A. Terzis, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 432; g) M.-H. Zeng, M.-X. Yao, H. Liang, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *Angew.*

- Chem.* **2007**, *47*, 1832; h) A. Ferguson, A. Parkin, J. Sanchez-Benitez, K. Kamenev, W. Wernsdorfer, M. Murrie, *Chem. Commun.* **2007**, 3473; i) V. Chandrasekhar, B.M Pandian, R. Azhakar, J.J. Vittal, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5140; j) B. Moubaraki, K. S. Murray, T. A. Hudson, R. Robson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4525; k) S. Karasawa, D. Yoshihara, N. Watanabe, M. Nakano, N. Koga, *Dalton Trans.* **2008**, 1418; l) K. W. Galloway, A. M. Whyte, W. Wernsdorfer, J. Sanchez-Benitez, K. V. Kamenev, A. Parkin, R. D. Peacock, M. Murrie, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7438; m) L. Lisnard, F. Tuna, A. Candini, M. Affronte, R. E. P. Winpenny, E. J. L. McInnes, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 9695; n) D. Wu, D. Guo, Y. Song, W. Huang, C. Duan, Q. Meng, O. Sato, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 854.
- [37] a) D. Freedman, T. J. Emge, J. G. Brennan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11112; b) R. Wang, Z. Zheng, T. Jin, R. J. Staples, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1929; c) M. R. Bürgstein, P.W. Roesky, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 559; d) J. Xu, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2857; e) Y. Bretonnière, M. Mazzanti, J. Pécaut, M. M. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9012; f) N. Fatin-Rouge, É. Tóth, D. Perret, R. H. Backer, A. Merbach, J.-C. G. Bünzli, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10810; g) L. G. Westin, M. Kritikos, A. Caneschi, *Chem. Commun.* **2002**, 1012; h) C. M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 3911.
- [38] M. Andruh, I. Ramade, E. Codjovi, O. Guillou, O. Kahn, J. C. Trombe, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1822.
- [39] X.-J. Kong, Y.-P. Ren, W.-X. Chen, L.-S. Long, Z. Zheng, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 2398.
- [40] a) C.M. Zaleski, E. C. Depperman, J. W. Kampf, M. L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 3912; b) S. Osa, T. Kido, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 420; c) A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15648; d) F. He, M.L. Tong, X.-M. Chen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8285; e) A. Mishra, W. Wernsdorfer, S. Parsons, G. Christou, E. K. Brechin, *Chem. Commun.* **2005**, 2086; f) J.-P. Costes, F. Dahan, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5; g) J.-P. Costes, M. Auchel, F. Dahan, V. Peyrou, M. Shova, W. Wernsdorfer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1924; h) F. Mori, T. Nyui, T. Ishida, T. Nogami, K.-Y. Choi, H. Nojiri, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1440; i) C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.-F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 4659; j) M. Ferbinteanu, T. Kajiwara, K.Y. Choi, H. Nojiri, A. Nakamoto, N. Kojima, F. Cimpoesu, Y. Fujimura, S. Takaishi, M. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9008; k) M. Murugesu, A. Mishra, W. Wernsdorfer, K.A. Abboud, G. Christou, *Polyhedron* **2006**, *25*, 613; l) F. Pointillart, K. Bernot, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1602; m) V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, G. Filoti, J. Bartolome, C.E. Anson, A. K. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9248; n) C.M. Zaleski, J. W. Kampf, T. Mallah, M.L. Kirk, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1954; o) T. Hamamatsu, K. Yabe, M. Towatari, S. Osa, N. Matsumoto, N. Re, A. Pochaba, J. Mrozinski, J.-L. Gallani, A. Barla, P. Imperia, C. Paulsen, J.-P. Kappler, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4458; p) V. Mereacre, A.M. Ako, R.

- Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C.E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3577.
- [41] a) V. Chandrasekhar, B.M. Pandian, R. Azhakar, J.J. Vittal, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5140; b) V. Chandrasekhar, B. M. Pandian, J. J. Vittal, R. Clérac, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1148.
- [42] M. Murugesu, M. Habrych, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4766.
- [43] A. M. Ako, I. J. Hewitt, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 4926.
- [44] O. Waldmann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10035.
- [45] a) N. Ishikawa, M. Sugita, W. Wernsdorfer, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 2931; b) C.I. Yang, W. Wernsdorfer, G.H. Lee, H. L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 456; c) C.J. Milios, A. Vinslava, W. Wernsdorfer, S. Moggach, S. Parsons, S.P. Perlepes, G. Christou, E.K. Brechin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2754.
- [46] A. M. Ako, V. Mereacre, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Commun.* **2009**, 544.
- [47] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 5302.
- [48] a) M. Moragues-Cánovas, É. Rivière, L. Richard, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, E. K. Brechin, T. Mallah, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1101; b) R.W. Saalfrank, I. Brent, M. M. Chowdry, F. Hampel, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2765; c) N. T. Madhu, Jin-Kui Tang, I. Hewitt, R. Clérac, W. Wernsdorfer, J. van Slageren, C. E. Anson, A.K. Powell, *Polyhedron* **2005**, *24*, 2864.
- [49] s. z.B.: a) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 2482; b) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 1700; c) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, F. Hampel, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2770; d) R. W. Saalfrank, I. Bernt, E. Uller, M. M. Chowdhry, F. Hampel, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2001**, 2765; e) O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, J. Schülein, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, F. Hampel, E. Balthes, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2986; f) O. Waldmann, R. Koch, S. Schromm, P. Müller, I. Bernt, R. W. Saalfrank, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 246401/1; g) R. W. Saalfrank, C. Deutscher, H. Maid, A. M. Ako, S. Sperner, T. Nakajima, W. Bauer, F. Hampel, B. A. Heb, N. J. R. van Eikema Hommes, R. Puchta, F. W. Heinemann, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1899; h) R. W. Saalfrank, C. Deutscher, S. Sperner, T. Nakajima, A. M. Ako, E. Uller, F. Hampel, F. W. Heinemann, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4372; i) A. M. Ako, H. Maid, S. Sperner, S. H. H. Zaidi, R. W. Saalfrank, M. S. Alam, P. Müller, F. W. Heinemann, *Supramol. Chem.* **2005**, *17*, 315; j) R. W. Saalfrank, A. Scheurer, I. Bernt, F. W. Heinemann, A. V. Postnikov, V. Schünemann, A. X. Trautwein, M.S. Alam, H. Rupp, P. Müller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2006**, 2865; k) A. F. Takács, M. Neumann, A.V. Postnikov, K. Kuepper, A. Scheurer, S. Sperner, R. W. Saalfrank, K. C. Prince, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 044503/1; l) R. Prakash, R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, F. W. Heinemann, A. X. Trautwein, L. H. Böttger, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 5885; m) R. W. Saalfrank, A. Scheurer, R. Prakash, F. W. Heinemann, T. Nakajima, F. Hampel, R. Leppin, B. Pilawa,

- H. Rupp, P. Müller, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1586; n) R. W. Saalfrank, H. Maid, A. Scheurer, *Angew. Chem.* **2008**, *47*, 8794.
- [50] G. Abbas, Y. Lan, G. Kostakis, C. E. Anson, A. K. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 3494.
- [51] F. Klöwer, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **2006**.
- [52] a) B. Pilawa, M. T. Kelemen, S. Wanka, A. Geisselmann and A. L. Barra, *Europhys. Lett.* **1998**, *43*, 7; b) L. M. Wittick, K. S. Murray, B. Moubaraki, S. R. Batten, L. Spiccia, K. J. Berry, *Dalton Trans.*, *2004*, 1003; c) M. Murugesu, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *Angew. Chem.* **2005**, *44*, 892.
- [53] A. M. Ako, O. Waldmann, V. Mereacre, F. Klöwer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, H. U. Güdel, A. K. Powell, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 756.
- [54] T. Liu, Y.-J. Zhang, Z.-M. Wang, S. Gao, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10500.
- [55] A. M. Ako, V. Mereacre, I. J. Hewitt, R. Clérac, L. Lecren, C. E. Anson, A. K. Powell, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 2579.
- [56] D. Foguet-Albiol, K. A. Abboud, G. Christou, *Chem. Commun.* **2005**, 4282.
- [57] V. Mereacre, A. M. Ako, R. Clérac, W. Wernsdorfer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, A. K. Powell, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3577.
- [58] a) J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortes, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 1027; b) S. S. Tandon, L. K. Thompson, M. E. Manuel, J. N. Bridson, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5555; c) T. K. Karmakar, B. K. Ghosh, A. Usman, H.-K. Fun, E. Rivière, T. Mallah, G. Aromí, S. K. Chandra, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2391.
- [59] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369.
- [60] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*. Oxford University Press: Oxford, **2006**.
- [61] a) Valeriu Mereacre, Y. Lan, C.E. Anson, A. K. Powell, unpublished results; b) Le Zhang, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, **2009**.
- [62] a) G. S. Papaefstathiou, S.P. Perlepes, A. Escuer, R. Vicente, M. Font-Bardia, X. Solans, *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 884; b) G. S. Papaefstathiou, A. K. Boudalis, T. C. Stamatatos, C. J. Milios, C. G. Efthymiou, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, V. Psycharis, Y. Sanakis, R. Vicente, A. Escuer, J.-P. Tuchagues, S.P. Perlepes, *Polyhedron* **2007**, *26*, 2089.
- [63] a) J. Tang, I. Hewitt, N.T. Madhu, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, C.E. Anson, C. Benelli, R. Sessoli, A.K. Powell, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 1729; b) J.-P. Costes, F. Dahan, F. Nicodème, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5285.
- [64] C. Aronica, G. Pilet, G. Chastanet, W. Wernsdorfer, J.-F. Jacquot, D. Luneau, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 4659.
- [65] M. L. Kahn, J.-P. Sutter, S. Golhen, P. Guionneau, L. Ouahab, O. Kahn, D. Chasseau, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3413; M. L. Kahn, R. Ballou, P. Porcher, O. Kahn, J.-P. Sutter, *Chem. Eur. J* **2002**, *8*, 525.
- [66] C. Benelli, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2369 - 2387.
- [67] a) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837; b) H. Miyasaka, K. Nakata, L. Lecren, C. Coulon, Y. Nakazawa, T. Fujisaki, K.-I. Sugiura, M. Yamashita, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3770 ; c) C.

- Boskovic, R. Bircher, P. L. W. Tregenna-Piggott, H. U. Güdel, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, A.-L. Barra, E. Khatsko, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14046; d) L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y.-G. Li, A. Vindigni, H. Miyasaka, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5045.
- [68] a) F. E. Mabbs, D. J. Machin, *Magnetism and Transition Metal Complexes*; Chapman and Hall, London, **1973**. b) K. G. Alley, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, H. U. Güdel, B. Moubaraki, K. S. Murray, F. Fernandez-Alonso, B. F. Abrahams, C. Boskovic, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8950.
- [69] a) H. Miyasaka, R. Clérac, K. Mizushima, K. Sugiura, M. Yamashita, W. Wernsdorfer, C. Coulon, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8203; b) R. Clérac, H. Miyasaka, M. Yamashita, C. Coulon, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12837; c) M. Ferbinteanu, H. Miyasaka, W. Wernsdorfer, K. Nakata, K. Sugiura, M. Yamashita, C. Coulon, R. Clérac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3090; d) Z. Sun, A. V. Prosvirin, H. Zhao, J. Mao, K. R. Dunbar, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 10B305.
- [70] a) S. Koizumi, M. Nihei, T. Shiga, M. Nakano, H. Nojiri, R. Bircher, O. Waldmann, S. T. Ochsenbein, H. U. Güdel, F. Fernandez-Alonso, H. Oshio, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8445; b) L. Lecren, W. Wernsdorfer, Y. Li, O. Roubeau, H. Miyasaka, R. Clerac, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11311; c) A. Mishra, W. Wernsdorfer, K. A. Abboud, G. Christou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15648; d) M. Moragues-Canovas, E. Riviere, L. Ricard, C. Paulsen, W. Wernsdorfer, G. Rajaraman, E. K. Brechin, T. Mallah, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1101.
- [71] a) A. Abragam, B. Bleaney, *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press, Oxford, **1970**; b) A. Abragam; M. H. L. Pryce, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1950**, *206*, 173. O. Kahn, *Molecular Magnetism*; Wiley-VCH: Weinheim, **1993**; c) H. Andres, J. M. Clemente-Juan, M. Aebbersold, H. U. Güdel, E. Coronado, H. Büettner, G. Kearly, J. Melero, R. Burriel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10028; d) O. Waldmann, M. Ruben, U. Ziener, P. Müller, J. M. Lehn, *Inorg. Chem.*, **2006**, *45*, 6535.
- [72] L. F. Chibotaru, A. Ceulemans, H. Bolvinm *Phys. Rev. Letters*; **2008**, *101*, 033003.
- [73] s. z.B.: a) M. Masahiro, F. Mika, *Chem. Lett.* **1998**, *5*, 421; b) L. Zhao, V. Niel, L. K. Thompson, Z. Xu, V. A. Milway, R. G. Harvey, D. O. Miller, C. Wilson, M. Leech, J. A. K. Howard, S. L. Heath, *Dalton Trans.* **2004**, 1446; c) S. Takuya, O. Hiroki, *Polyhedron* **2007**, *26*, 1881; d) T. C. Stamatatos, A. K. Boudalis, K. V. Pringouri, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, J. Wolowska, E. J. L. McInnes, S. P. Perlepes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5098; e) G. I. Chilas, M. Stylianou, M. Kubicki, T. Vaimakis, P. Kögerler, A. D. Keramidis, T. A. Kabanos, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4451.
- [74] a) J. F. Berry, F. A. Cotton, C.-Y. Liu, T.-B. Lu, C. A. Murillo, B. S. Tsukerblat, D. Villagrán, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4895; b) C. J. Milios, A. Prescimone, J. Sanchez-Benitez, S. Parsons, M. Murrie, E. K. Brechin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7053.
- [75] L.-L. Hu, Z.-Q. Jia, J. Tao, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Dalton Trans.* **2008**, 6113.
- [76] G. Novitchi, W. Wernsdorfer, L. F. Chibotaru, J.-P. Costes, C. E. Anson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 1614.

- [77] J.-C. G. Bünzli, G. R. Chopin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*; Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [78] G. M. Sheldrick, *SHELXTL 6.12*, Bruker AXS, Inc. , 6300 Enterprise Lane, Madison, WI 53719-1173, USA, **2003**.
- [79] K. Brandenburg, *Diamond3.1*, CRYSTAL IMPACT GbR, Bonn, Deutschland, **2008**.
- [80] STOE WinXPOW V2.12, STOE & Cie GmbH, Darmstadt **2005**.
- [81] R.A. Brand, I. Lauer, D. M. Herlach, *J. Phys. F: Met. Phys.*, **1983**, *13*, 675.

10 Anhang

I Verzeichnis der nummerierten Verbindungen

- 1 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$
- 2 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Tb}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$
- 3 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Dy}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$
- 4 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Ho}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})$
- 5 $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Er}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{mdea})_4(\text{piv})_6(\text{N}_3)_2] \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH } 1) \cdot \frac{1}{2} \text{ pivH}$
- 6 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-OH})_2(\text{bdea})_2(\text{piv})_4(\text{NO}_3)_2] \cdot 1 \frac{1}{2} \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{ CH}_3\text{CN}$
- 7 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2(\mu_3\text{-N}_3)_{1,38}(\mu_3\text{-OH})_{0,62}(\text{bdea})_2(\text{piv})_6(\text{pivH})_2]$
- 8 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{mdea})_2(\text{piv})_6(\text{pivH})_2]$
- 9 $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
- 10 $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_3(\text{piv})_6(\text{OH}_2)_3]\text{Br}_{0,9}(\text{NO}_3)_{1,1} \cdot 2\frac{1}{2} \text{ CH}_2\text{Cl}_2$
- 11 $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_9(\mu\text{-NO}_3)_3]$
- 12 $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{bdea})_4(\text{piv})_{10}(\mu\text{-NO}_3)_2] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
- 13 $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{tbdea})_4(\text{piv})_8(\mu\text{-NO}_3)_4] \cdot \text{pivH} \cdot 4 \text{ CH}_3\text{CN}$
- 14 $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Pr}_4(\mu_3\text{-N}_3)_4(\text{mdea})_4(\text{piv})_8(\mu\text{-NO}_3)_4]$
- 15 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})(\text{CH}_3\text{CN})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
- 16 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$
- 17 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$
- 18 $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2(\mu_3\text{-N}_3)_2(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_6] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$
- 19 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$
- 20 $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$
- 21 $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)_6(\text{piv})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{ CH}_3\text{CN}$
- 22 $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 3 \text{ CH}_3\text{CN}$

II Abkürzungsverzeichnis

<u>Abkürzung</u>	<u>Vollständige Bezeichnung</u>
ac	Wechselstrom
bdeaH ₂	<i>N</i> -n-Butyldiethanolamin
<i>D</i>	Nullfeldaufspaltungsparemeter
dc	Gleichstrom
DMF	Dimethylformamid
ΔE	Energiebarriere
FT-IR	Fourier Transformations Infrarot Spektroskopie
<i>H</i>	Magnetisches Feld
Hz	Hertz
IR	Infrarot
m	Medium
<i>M</i>	Magnetisierung
mdeaH ₂	<i>N</i> -Methyldiethanolamin
OAc	Acetat
pivH	Pivalinsäure
s	Stark
<i>S</i>	Spingrundzustand
SMM	Single molecule magnet
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T	Tesla
<i>T</i>	Temperatur
<i>T_B</i>	"blocking temperature"
tbdeaH ₂	<i>N</i> -tert-Butyldiethanolamin
χ	Molare magnetische Suszeptibilität
vs	Sehr stark
w	Schwach

III Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Graphische Darstellung der verschiedenen Spinanordnungen.	7
Abbildung 1.2: $x_{\text{mol}}T$ gegen T Diagramm	9
Abbildung 1.3: Energieniveaus für ein Spinsystem S	11
Abbildung 1.4: Verschiedene Abkürzungswege der magnetischen Relaxation.	12
Abbildung 1.5: Hystereseschleifen für eine Fe_8 Verbindung.	12
Abbildung 1.6: Struktur des Mn_{12} Cluster (a) und Ausrichtung der Spins im Molekül (b)....	15
Abbildung 1.7: Struktur des Mn_{84} Cluster	16
Abbildung 1.8: Struktur des Fe_{19} Cluster.	17
Abbildung 1.9: Struktur des Co_4 Cluster.	18
Abbildung 1.10: Valenzstrichformeln der eingesetzten Liganden.....	23
Abbildung 1.11: Verknüpfungsmodi von mdeaH_2	25
Abbildung 2.1: Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen in $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2]$ 1	28
Abbildung 2.2: Packungsdiagramm von $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2]$ 1 mit Blick entlang der b-Achse.....	29
Abbildung 2.3: Kernstruktur von $[\text{Fe}^{\text{III}}_4\text{Gd}_2]$ 1 im Kristall.....	30
Abbildung 2.4: Theoretisches Pulverdiffraktogramm von Fe_4Gd_2 sowie die experimentellen von 1 - 4	32
Abbildung 2.5: Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Fe_4Er_2 Clustern	33
Abbildung 2.6: Packungsdiagramm von $[\text{Fe}_4\text{Er}_2]$ 5 mit Blick entlang der a-Achse	33
Abbildung 2.7: Molekülstruktur von $[\text{Fe}_4\text{Er}_2]$ 5	34
Abbildung 2.8: Kernstruktur von $[\text{Fe}_4\text{Er}_2]$ 5	34
Abbildung 2.9: Temperaturabhängigkeit von χT für 1 - 5 bei 0,1 T	36
Abbildung 2.10: M gegen H für 1, 2, 3, 4 und 5	37
Abbildung 2.11: Reduzierte Magnetisierung für 1, 3 und 5	38
Abbildung 2.12: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für 3 bei einem dc Feld von Null.	39
Abbildung 2.13: Bestimmung des präexponentiellen Faktor von $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ 3	39
Abbildung 2.14: Bestimmung des optimalen Feldes für $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ 3	40
Abbildung 2.15: Temperaturabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der ac Suszeptibilität für $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ 3 bei einem Feld von 0,05 T.	40
Abbildung 2.16: Bestimmung des präexponentiellen Faktor von $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ 3 bei angelegtem Feld von 0,05 T.	41
Abbildung 2.17: Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten für $[\text{Fe}_4\text{Er}_2]$ 5 bei nicht angelegtem Feld, Bestimmung des optimalen Feldes, Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten bei einem Feld von 0,05 T sowie Bestimmung des präexponentiellen Faktor von 5 bei angelegtem Feld von 0,8 T. ...	42
Abbildung 2.18: ^{57}Fe Mößbauer Spektren von Fe_4Dy_2	43
Abbildung 2.19: Fe_4Gd_2 mit bdeaH_2 (a) und N -Ethyl-diethanolamin (b).....	47
Abbildung 2.20: Vergleich der Fe_4Gd_2 Kernstrukturen mit mdeaH_2 (a), bdeaH_2 (b) und N -Ethyl-diethanolamin (c).	48

Abbildung 3.1: Struktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Dy}_2]$ 6 im Kristall	52
Abbildung 3.2: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Co}_2\text{Dy}_2]$ 6	53
Abbildung 3.3: Molekülstruktur (a) und Kernstruktur (b) von 7 im Kristall.....	53
Abbildung 3.4: Molekülstruktur (a) und Kernstruktur (b) von $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2]$ 8 im Kristall	55
Abbildung 3.5: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Pr}_2]$ 8	56
Abbildung 3.6: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 im Kristall.....	57
Abbildung 3.7: Anderer Ansichtswinkel der Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 (a) und schematische Zeichnung der Struktur (b).....	58
Abbildung 3.8: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3]$ 10 im Kristall.....	59
Abbildung 3.9: χT gegen T bei 0,1 T und 1 T für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 und $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3]$ 10	61
Abbildung 3.10: M gegen H für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 und $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3]$ 10	61
Abbildung 3.11: M gegen H/T für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 und $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Ho}_3]$ 10	62
Abbildung 3.12: Temperaturabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9	63
Abbildung 3.13: Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 bei einem dc Feld von Null.....	63
Abbildung 3.14: τ gegen $1/T$ Diagramm für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9	63
Abbildung 3.15: dc Feldabhängigkeit von χ' gegen ν (a) bzw. χ'' gegen ν (b) für 9	64
Abbildung 3.16: ν gegen H bei 2 K für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9	64
Abbildung 3.17: Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 bei optimalen dc Feld von 0,05 T	65
Abbildung 3.18: τ gegen $1/T$ Diagramm für $[\text{Co}^{\text{III}}_3\text{Dy}_3]$ 9 bei einem dc Feld von Null und optimalen Feld von 0,05 T	65
Abbildung 3.19: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Gd}_4]$ 11 und $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Tb}_4]$ 12 im Kristall.....	66
Abbildung 3.20: Molekülstruktur im Kristall (a), Kernstruktur (b) sowie schematische Zeichnung von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13	68
Abbildung 3.21: Temperaturabhängigkeit von χT für 11 , 12 und 13	70
Abbildung 3.22: M gegen H bei verschiedenen Temperaturen für 11 , 12 und 13	72
Abbildung 3.23: Reduzierte Magnetisierung für 11 , 12 und 13	72
Abbildung 3.24: Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13 bei einem dc Feld von Null.....	73
Abbildung 3.25: Temperaturabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13 bei einem dc Feld von Null.....	74
Abbildung 3.26: Temperaturabhängigkeit der Relaxation für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13	74
Abbildung 3.27: Temperaturabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten sowie Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase magnetischen ac Suszeptibilität für "nasse" Probe von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13 bei einem dc Feld von Null	75
Abbildung 3.28: Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit für die "nasse" Probe von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13 und Vergleich der "nassen" und "trockenen" Probe von 13	76
Abbildung 3.29: micro-SQUID Messungen für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Dy}_4]$ 13	77
Abbildung 3.30: Molekülstruktur und Kernstruktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Pr}_4]$ 14 im Kristall	78
Abbildung 3.31: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Co}^{\text{III}}_4\text{Pr}_4]$ 14 bei 0,1 T und 1 T, Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen.....	80

Abbildung 4.1: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{piv})(\text{MeCN})_2] \cdot \text{MeCN}$ (15) im Kristall	83
Abbildung 4.2: Struktur des $[\text{Co}_9\{(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}_2\}_4(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OH})_2]$ Cluster, gemeinsame Kernstruktur aller von <i>Perlepes et al.</i> veröffentlichten Co_9 Verbindungen mit imaginärer Schnittfläche	84
Abbildung 4.3: Molekülstruktur von $\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})\text{Cl}(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2$ (16)	85
Abbildung 4.4: Molekülstruktur von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{pivH})_2]$ (17)	86
Abbildung 4.5: Kernstruktur von 15 , 16 und 17 sowie Schema der Austauschwechselwirkungswege	87
Abbildung 4.6: χT gegen T und Magnetisierungskurven von 15 , 16 , und 17	88
Abbildung 4.7: M gegen H/T für 15 , 16 und 17	89
Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit der in-phase und out-of-phase Komponenten der magnetischen ac Suszeptibilität für 15 und 17 bei einem dc Feld von Null	90
Abbildung 4.9: Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase ac Suszeptibilitätskomponenten für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ 15 bei einem dc Feld von Null.	90
Abbildung 4.10: τ gegen $1/T$ für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ 15	90
Abbildung 4.11: Cole-Cole Diagramm von 15 bei unterschiedlichen Temperaturen.	91
Abbildung 4.12: Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase ac Suszeptibilitätskomponenten bei 1,8 K und verschiedenen dc Feldern für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ 15	92
Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der magnetischen in-phase und out-of-phase ac Suszeptibilität für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ 15 bei einem dc Feld von 0,075 T	92
Abbildung 4.14: Frequenzabhängigkeit der in-phase und out-of-phase ac Suszeptibilitätskomponenten für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ bei einem dc Feld von 0,075 T	92
Abbildung 4.15: τ gegen $1/T$ für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ bei einem dc Feld von 0,075 T	93
Abbildung 4.16: Berechnetes Energiespektrum als Funktion der magnetischen Quantenzahl M_z für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{piv}]$ 15 , $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})\text{Cl}]$ 16 und $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ 17	95
Abbildung 4.17: Simulationen der χT gegen T Kurve für $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)\text{Cl}]$ 17	96
Abbildung 4.18: χT gegen T für die drei Fälle der Spin-Kette.	99
Abbildung 4.19: Struktur von $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2]$ 18 im Kristall	100
Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\text{Co}^{\text{II}}_3\text{Co}^{\text{III}}_2]$ 18 bei 0,1 T und 1 T, Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen	103
Abbildung 4.21: Strukturen von $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-N}_3)(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ 19 und $[\text{Co}^{\text{II}}_5(\mu_4\text{-Cl})(\text{Cl})(\text{tbdea})_2(\mu\text{-piv})_4(\text{DMF})_2]$ 20	104
Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit von χT bei 0,1 T, Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen sowie Temperaturabhängigkeit der in-phase Komponente der magnetischen ac Suszeptibilität für 19 bei einem dc Feld von Null.	104
Abbildung 4.23: Struktur von $[\text{Co}^{\text{III}}_2\text{Co}^{\text{II}}(\text{N}_3)_6(\text{piv})_2(2,2'\text{-bipy})_2] \cdot 2 \text{CH}_3\text{CN}$ (21)	106
Abbildung 4.24: Struktur im Kristall und Kernstruktur von $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2]$ 22	107
Abbildung 4.25: Packungsdiagramm von $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2]$ 22 mit Blickrichtung entlang der b-Achse.	108
Abbildung 4.26: Temperaturabhängigkeit von χT für $[\{\text{Co}^{\text{II}}_5\}_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-N}_3\text{C}_2)_2]$ 22 bei 0,1 T und 1 T, Feldabhängigkeit der Magnetisierung bei verschiedenen Temperaturen	109

IV Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Magnetische Daten aus den χT Produkten von 0,1 T.....	35
Tabelle 2.2: Mößbauerdaten für $[\text{Fe}_4\text{Dy}_2]$ 3	44
Tabelle 2.3: Einfluss der Liganden auf die magnetischen Eigenschaften.	49
Tabelle 3.1: Vergleich der theoretischen und experimentellen χT Werte für 9 und 10	60
Tabelle 3.2: Vergleich der theoretischen und experimentellen χT Werte für 11 , 12 und 13 ...	69
Tabelle 4.1: Aus den Fits des Cole-Cole-Diagramms erhaltene Parameter von 15	91
Tabelle 4.2: Anpassungsparameter für die J Faktoren und die g Matrizen.....	94
Tabelle 4.3: Vergleich der $\text{Co}_x\text{-N(11)-Co}_y$ Winkel in 22 und in 17	109

V Publikationsliste

- 1) A. M. Ako, O. Waldmann, V. Mereacre, F. Klöwer, I. J. Hewitt, C. E. Anson, H. U. Güdel, A. K. Powell:
Odd-Numbered Fe^{III} Complexes: Synthesis, Molecular Structure, Reactivity, and Magnetic Properties
Inorg. Chem. **2007**, *46*, 756-766.
- 2) J. Hartig, F. Klöwer, J. Rinck, A.-N. Unterreiner, H. Schnöckel:
Ga₂₄Br₁₈Se₂: A Highly Symmetrical Metalloid Cluster and Its One-Dimensional Arrangement in the Crystalline State as a Model for the Photoconductivity of Solid GaSe
Angew. Chem. **2007**, *119*, 6669 - 6672, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6549 –6552.
- 3) F. Klöwer, Y. Lan, J. Nehr Korn, O. Waldmann, C. E. Anson, A. K. Powell:
Modelling the Magnetic Behaviour of Square-Pyramidal Co^{II}₅ Aggregates: Tuning SMM Behaviour through Variations in the Ligand Shell
Chem. Eur. J., angenommen

VI Tagungsbeiträge

- 1) Posterpräsentation bei der European Conference on Molecular Magnetism (ECMM) in Tomar, Portugal, 15.-19.10. 2006.
- 2) Posterpräsentation bei der European Materials Research Society (EMRS) in Strasbourg, Frankreich, 28.5.-01.06.2007
- 3) Vortrag beim bilateralen Karlsruhe-Strasbourg Meeting in Strasbourg, Frankreich, 09.06.2008.

Danksagung

Ganz herzlich möchte ich mich bei Professor Dr. Annie K. Powell für die Möglichkeit zur Durchführung meiner Doktorarbeit in Ihrem Arbeitskreis sowie für ihre großartige Unterstützung und ihre Anregungen bedanken.

Dr. Chris Anson danke ich für die Hilfe bei den röntgenographischen Aufnahmen, den Strukturlösungen und -verfeinerungen. Zusätzlich möchte ich mich für den persönlichen Englisch-Deutsch Übersetzungsservice bedanken, wobei mir auch die stets interessanten Off-Topic und Fußballdiskussionen in netter Erinnerung bleiben werden, auch wenn der Ball 1966 *nicht* hinter der Torlinie war.

An den magnetischen Messungen sowie deren Auswertungen waren verschiedenen Personen beteiligt, bei denen ich mich herzlich für die gute Zusammenarbeit bedanken möchte. Zum einen ist dies Dr. Yanhua Lan, die die SQUID Messungen in Karlsruhe durchführte, zum anderen Prof. Dr. Wolfgang Wernsdorfer, der den Co_4Dy_4 Komplex per micro-SQUID Messungen genauer untersuchte. Prof. Dr. Oliver Waldmann und Josha Nehr Korn danke ich für ihre theoretischen Berechnungen an den Co_5 Komplexen, mit denen sie einen großen Teil zum Verständnis dieser Komplexe beitrugen.

Julia Rinck danke ich für ihren Beistand während den gemeinsam erlebten Höhen und Tiefen im Studium und während der Promotionszeit., Sven Pfirrmann für die nette Arbeitsatmosphäre.

Bedanken möchte ich mich auch bei der "Moldowa-Connection", Dr. Valeriu Mereacre und Dr. Ghenadie Novitchi für ihre Hilfe, Ratschläge und das Aufnehmen der Mößbauerspektren. Außerdem war Valeriu maßgeblich für die musikalische Untermalung meines Laboralltags verantwortlich. "Dragostea din tei" werden ich wohl nie mehr vergessen.

Mein Dank gilt auch der Landesgraduiertenförderung des Landes Baden-Württemberg, die mich mit einem Stipendium 2 Jahre lang finanziell unterstützte.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Sally Brooker für das Ermöglichen meines fantastischen Neuseelandaufenthaltes bedanken. Ihr und dem gesamten Brooker Bunch gelang es, mir neue Arbeitsweisen in Verknüpfung mit der neuseeländischen Mentalität zu zeigen. Auch bei allen weiteren Mitarbeitern im Department möchte ich mich für den liebevollen Empfang und die Unterstützung während meines Aufenthaltes bedanken.

Die finanzielle Unterstützung des Auslandsstipendium (und des IHK Kurses) verdanke ich dem KHYS (Karlsruhe House of Young Scientists), wobei besonders Frau Dr. Britta Trautwein und Frau Gaby Weick mit ihrer hilfsbereiten, unkomplizierten und offenen Art dazu beitrugen, dass dieser Austausch schon zu Beginn ein Erfolg wurde.

Gertraud Amschlinger, der guten Seele des Arbeitskreises, danke ich für ihr offenes Ohr und ihre Hilfsbereitschaft in jeglichen Fragen.

"Meiner" ehemaligen Auszubildenden Nadja Fieger danke ich für ihre Unterstützung im Labor, besonders wenn ich morgens Fußball spielen war, und wünsche ihr weiterhin viel Erfolg.

Den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreis Powell, Dr. Lianne Beltran, Dr. Sanjit Nayak und Dr. Sudarshana Mukherjee, verdanke ich unterhaltsame Laborstunden und -tage sowie interessante Einblicke in die jeweiligen Landeskulturen.

All meinen Mitstreitern in der F-Praktikumsbetreuung danke ich für die angenehme Zeit während der Studentenbetreuung.

Ein Dank gebührt auch der Werkstatt, besonders Werner Kastner und Frank Rieß, die mir immer mit Rat und Tat in handwerklichen Dingen beiseite standen. Frank Rieß danke ich außerdem für das Organisieren der Prioritätskarten und den montäglichen Kicker Managerspiel Diskussionen.

Gabriele Leichle, Sibylle Böcker und Rolf Lehmann danke ich für ihre stets offene Tür, die Versorgung mit benötigten Chemikalien und unentbehrlicher Hilfe beim Bau von Doktorwagen.

Mein besonderer Dank gilt meinen "Karlsruher" Freunden: Anne, Anja, Dennis, Friedrich, Marc, Michael, Sanne und Sanni. Vielen Dank für eure Unterstützung während der Uni-Zeit (besonders in OC!) und für die vielen netten Stunden innerhalb und besonders außerhalb des Chemie-Gebäudes. Ganz herzlich möchte ich mich auch bei meinem KH'ler, Shaq, bedanken, der mich im Laufe der Jahre immer seltener zu Gesicht bekam und mich trotzdem immer noch mit offenen Armen empfängt.

Meiner Mutter und Michael Kempf danke ich für das Auffinden und die Korrektur meiner sorgsam versteckten Rechtschreib- und Grammatikfehler. Alle jetzt noch enthaltenen gehen auf mein Konto, da ich sie einfach zu gut versteckt habe.

Abschließend möchte ich bei meinen Familien bedanken:

Bei Anne, Bernd und Torsten für das warmherzige Aufnehmen in die Ihrige und das Überwinden der anfänglichen Sprachbarrieren und -schwierigkeiten durch fortwährende Badisch Sprachkurse.

Mutter, Andreas, Carolin, Ralf, Oma, Jüngling, dafür, dass sie mich immer unterstützt und an mich geglaubt haben.

Sandra für ihren Beitrag zur "Völkerverständigung" und dafür, dass sie mich so "erträgt" wie ich bin.

Lebenslauf

Name: Frederik Klöwer

Geburtsdatum/ - ort: 01.02.1980 in Wiesbaden

Familienstand: ledig

Schulbildung: 1986-1987 Grundschule Roxheim
1987-1990 Grundschule Ringstraße Bad Kreuznach
1990-1999 Lina-Hilger-Gymnasium Bad Kreuznach
Juni 1999 Abitur

Zivildienst: 01.09.1999 - 31.7.2000 Arbeiter Samariter Bund Bad Kreuznach

Studium: Studiengang Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) von WS 2000 bis SS 2006

Diplomarbeit "*Synthese von 3d- und 3d/4f - Aggregaten*" bei Prof. A. K. Powell

Promotion Seit 01.10.2006 am Institut für Anorganische Chemie, Universität Karlsruhe (TH), bei Prof. A. K. Powell, Forschungsaufenthalt an der University of Otago, Dunedin, Neuseeland, in der Arbeitsgruppe von Prof. S. A. Brooker, 01.02.2008 - 30.04.2008

Förderung: - Promotionsstipendium der Landesgraduiertenförderung (LGFG) des Landes Baden-Württemberg

- Unterstützung des Auslandsaufenthaltes durch das *Karlsruhe House of Young Scientists* (KHYS)

- Seit November 2008 wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. K. Powell

Tätigkeit: Betreuung des Fortgeschrittenpraktikums Anorganische Chemie und einer Chemielaborantin in Ausbildung (2006-2008)